

E. TURBAS • Ü. OLL

Agrokeemia laboratoorne praktikum



Kõnasiliselt kujundanud E. Tall

AGROKEEMIA

LABORATOORNE PRAKTIKUM



KIRJASTUS «VALGUS» · TALLINN 1969

0-0-0
01.00

Kunstiliselt kujundanud E. Tali

Raamatu sissejuhatavates peatükkides tutvustatakse laboratoorse töö vahendeid, antakse algteadmisi analüütilisest keemiast ja esitatakse agrokeemilise analüüsi põhimõtted ning juhtnööre analüüsimeks. Eri peatükid on pühendatud mulla, väetiste ja taimede, samuti söötade zootehnilisele analüüsile. Esitatakse tähtsamaid ja tehniliselt lihtsamaid analüüsimeetodeid ning selgitatakse nende analüüsides agroomilist või zootehnilist otstarvet. Näidete ja ülesannete varal selgitatakse analüüsiandmete kasutamist põllumajanduse praktikas.

2
TARTU ÜLIKOOLI
RAAMATUKOGU
213771

ARHIIVKOGU

EESSÕNA

Käesolev «Agrokeemia laboratoorne praktikum» on kirjutatud põllumajandustehnikumidele. Osaliselt rahuldab raamat ka Eesti Põllumajanduse Akadeemia vajadusi. 20 aasta eest ilmunud O. Halliku «Mullateaduse ja agrokeemia praktikum» on raskesti kättesaadav, venekeelne A. Peterburgski «Agrokeemia praktikum» on aga õppevahendina liiga mahukas.

Analüüsimeetoditest ja juhenditest püüdsid autorid välja valida need, mida saab tehnikumides praegu rakendada või mida saab kasutusele võtta pärast mõningate vahendite muretsemist.

Raamatu I, II ja V peatüki («Laboratoorse töö vahendid», «Algteadmisi analüütilisest keemiast» ja «Söötade zootehniline analüüs») ning osa VI peatükist (suhkru, tärglise ja ligniini määramine ning piima valgu- ja rasvasisalduse määramine) on kirjutanud põllumajandusteaduse doktor Ü. Oll. Raamatu III ja IV peatüki («Mulla analüüs» ja «Väetiste analüüs») ning ülejäänud osa VI peatükist (taimede toitumisseisundi kasvuaegne diagnoosimine, askorbiinhappe ning üldise happesuse määramine) on kirjutanud põllumajandusteaduse kandidaat E. Turbas. Joonised on teinud Karl Oks, kelle abivalmidust tahavad autorid siinkohal eriti ära märkida.

Tõhusat abi osutas autoritele ka Eesti NSV teeneline teadlane E. Raudväli konsultatsiooni ja fotode näol, samuti S. Ilmoja, kes luges läbi mõned käsikirja peatükid ja tegi kasulikke märkusi. Autorid avaldavad tänu ka retsensentidele ja kõikidele teistele, kes raamatu valmimisele kaasa aitasid.

Ja lõpuks olgu juba ette tänatud raamatu lugejad ja kasutajad, kes teatavad oma soovidest, raamatus esinevatest puudustest, vajalikest parandustest või täiendustest aadressil: Tartu, Riia tn. 12, Eesti Põllumajanduse Akadeemia.

Autorid

1. LABORATOORSE TÖÖ VAHENDID JA NENDE KÄSITSEMININE

1.1. LABORATOORIUMINÕUD

Analüüsitava materjali ja lahuste mahutamiseks kasutatakse mitmesuguseid klaas-, portselan-, metall- või plastmassnõusid.

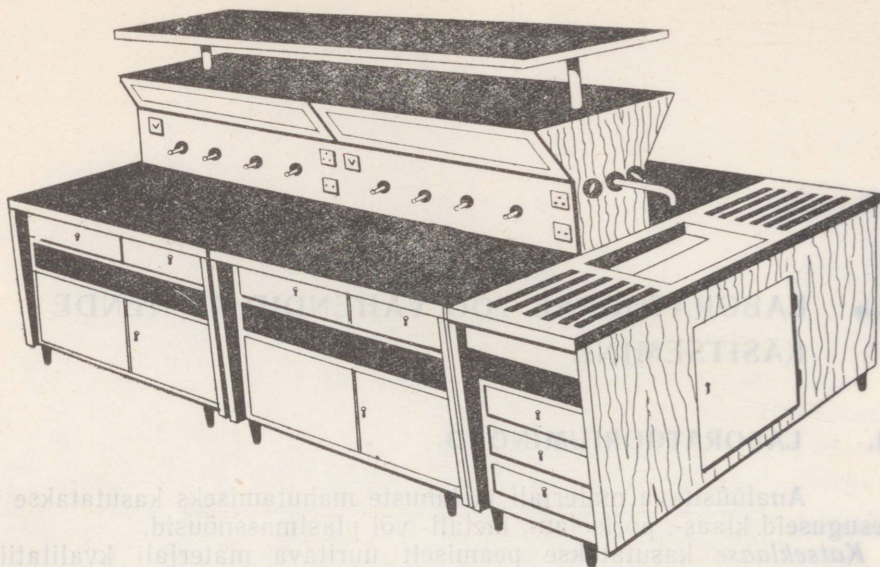
Katseklaase kasutatakse peamiselt uuritava materjali kvalitatiivsel analüüsil. Katseklaasis saab kontrollida aine lahustuvust ning selgitada, mida lahus sisaldab. Sademe pesemisel on katseklaas abivahendiks, milles kontrollitakse, kas segavad ioonid on kõrvaldatud. Katseklaasid on peened, kumerapõhjalised, mitmes suuruses silindrid ning neid valmistatakse ka erinevaks otstarbeks (graduateeritud katseklaasid, tsentrifuugiklaasid jm.). Katseklaaside hoidmiseks kasutatakse puust või metallist statiive.

Keeduklaase valmistatakse nii harilikust kui ka kuumakindlast klaasist, sest vajaduse korral tuleb neis vedelikke kuumutada. Hädavajalikud on keeduklaasid aine sadestamisel. Vedeliku väljavalamiseks on keeduklaasidel enamasti valamisnagake. Keeduklaaside suurus on 50 ... 2000 ml.

Kolvid jagunevad kuju järgi kahte rühma: lamedad ja ümarapõhjalised kolvid.

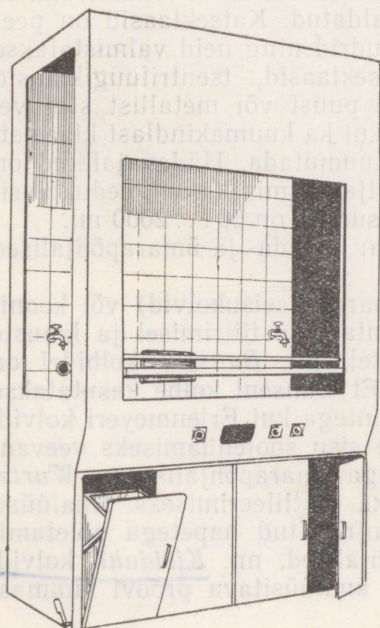
Lamedapõhjalised kolvid võivad olla ümarad (seisukolvid) või koonilised. Koonilisi, nn. *Erlenmeyeri* kolbe kasutatakse tiitrimisel ja lahuste soojendamisel. Lamedapõhjalistel koonilistel, nn. *Bunseni* kolvidel on külje peal tuubus (külgava klaasjätkega). Et Bunseni kolbe kasutatakse vaakuumfiltreerimisel, on nad paksemate seintega kui Erlenmeyeri kolvid.

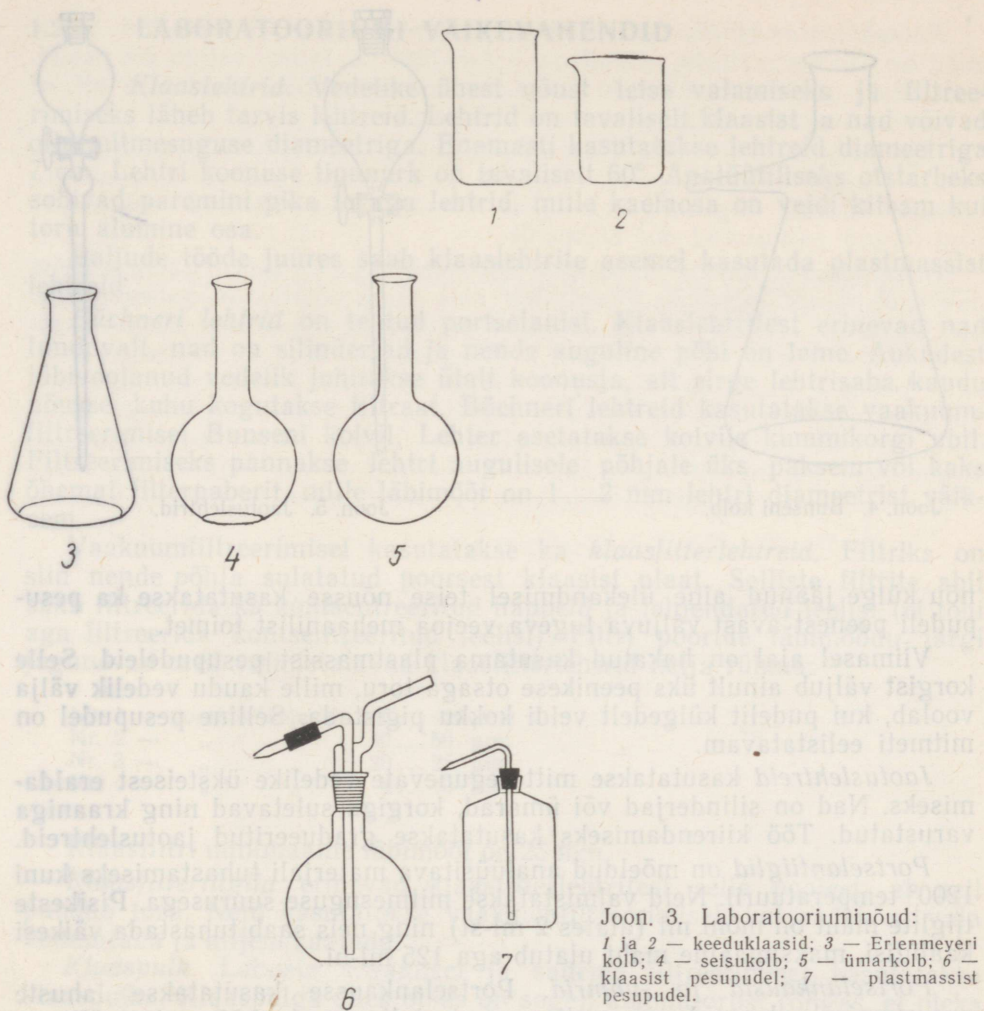
Ümarapõhjalisi kolbe kasutatakse nende sisu soojendamiseks veevanil, kolvisoojendajal või leegil. Arajuhtetoruga ümarapõhjalisi, nn. *Wurtzi* e. fraktsioneerimiskolbe kasutatakse vedelike destilleerimiseks. Analüüsitava materjali märgtuhastamiseks (kontsentreeritud hapetega põletamiseks) on mõeldud pikakaelalised ümarapõhjalised, nn. *Kjeldahli* kolvid. Nende abil destilleeritakse ka ammoniaaki analüüsitava proovi lämmastikusisalduse kindlaksmääramisel.



Joon. 1. Laboratooriumilaud.

Joon. 2. Tõmbekapp.

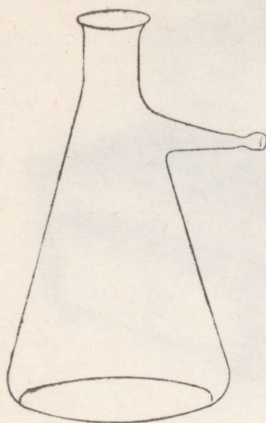




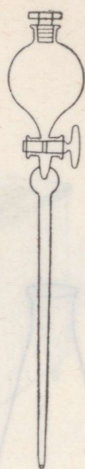
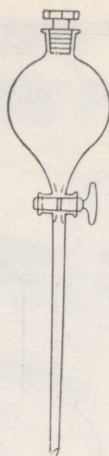
Joon. 3. Laboratooriuminõud:

1 ja 2 — keeduklaasid; 3 — Erlenmeyer kolb; 4 — seisukolb; 5 — ümarkolb; 6 — klaasist pesupudel; 7 — plastmassist pesupudel.

Pesupudeliks nimetatakse 0,5...1-liitrist lamedapõhjalist ümarkolbi, mille korgist on läbi pistetud kaks põlvega klaastoru, millest üks on teravaks venitatud. Kui puhuda ühtlase otsaga torusse, siis hakkab vesi suurenenud rõhu toimel teise toru kaudu välja voolama (kui toru alumine ots on vees). Pesupudelit kasutatakse vee väljavalamiseks väikestes kogustes, näiteks sademe pesemisel ja lahuste valmistamisel. Sademe pesemisel ja



Joon. 4. Bunseni kolb.



Joon. 5. Jaotuslehtrid.

nõu külge jäänud aine ülekandmisel teise nõusse kasutatakse ka pesupudeli peenest avast väljuva tugeva veejoa mehaanilist toimet.

Viimasel ajal on hakatud kasutama plastmassist pesupudeleid. Selle korgist väljub ainult üks peenikese otsaga toru, mille kaudu vedelik välja voolab, kui pudelit külgedelt veidi kokku pigistada. Selline pesupudel on mitmeti eelistatavam.

Jaotuslehtreid kasutatakse mittesegunevate vedelike üksteisest eraldamiseks. Nad on silinderjad või ümarad, korgiga suletavad ning kraaniga varustatud. Töö kiirendamiseks kasutatakse gradueeritud jaotuslehtreid.

Portselantiiglid on mõeldud analüüsitava materjali tuhastamiseks kuni 1200° temperatuuril. Neid valmistatakse mitmesuguse suurusega. Pisikeste tiiglite maht on mõni ml (alates 2 ml-st) ning neis saab tuhastada väikesi kaalutisi, maksimaalne maht ulatub aga 125 ml-ni.

Portselankausid ja -uhmrid. Portselankausse kasutatakse lahuste aurustamisel, uhmreid aga uuritava materjali peeneks hõõrumisel. Viimasel juhul kuulub komplekti ka portselannui. Uhmrite sisepind pole emailiga kaetud. Ahhaatuhmrid on siledamapinnalised.

Metall- ja klaastopsides kuivatatakse katsekaalutist kuivaine- (resp. niiskuse-) sisalduse määramise eesmärgil. Klaastopsid ehk kaaluklaasid on käsitlemiseks kohasemad, kuid vähem vastupidavad. Iga tpsi juurde kuulub temale sobiv kaas (segimineku vältimiseks varustatakse tps ja kaas sama numbriga).

1.2. LABORATOORIUMI VÄIKEVAHENDID

Klaaslehtrid. Vedelike ühest nõust teise valamiseks ja filtreerimiseks läheb tarvis lehtreid. Lehtrid on tavaliselt klaasist ja nad võivad olla mitmesuguse diameetriga. Enamasti kasutatakse lehtreid diameetriga 7 cm. Lehtri koonuse tipunurk on tavaliselt 60°. Analüütiliseks otstarbeks sobivad paremini pika toruga lehtrid, mille kaelaosa on veidi kitsam kui toru alumine osa.

Paljude tööde juures saab klaaslehtrite asemel kasutada plastmassist lehtreid.

Büchneri lehtrid on tehtud portselanist. Klaaslehtritest erinevad nad tunduvalt, nad on silinderjad ja nende auguline põhi on lame. Aukudest läbivoolanud vedelik juhitakse ülalt koonusja, alt sirge lehtrisaba kaudu nõusse, kuhu kogutakse filtraat. Büchneri lehtreid kasutatakse vaakuumfiltreerimisel Bunseni kolvil. Lehter asetatakse kolvile kummikorgi abil. Filtreerimiseks pannakse lehtri augulisele põhjale üks paksem või kaks õhemat filterpaberit, mille läbimõõt on 1...2 mm lehtri diameetrist väiksem.

Vaakuumfiltreerimisel kasutatakse ka **klaasfilterlehtreid**. Filtri on siin nende põhja sulatatud poorsest klaasist plaat. Selliste filtrite abil saab filtreerida ka kontsentreeritud happeid ja lahjendatud leelisi (ei tohi aga filtreerida kontsentreeritud leelisi). Filtri pooride läbimõõdu järgi jagunevad meil valmistatavad klaasfilterlehtrid nelja rühma:

Nr. 1 —	pooride läbimõõt	100...120 μm;
Nr. 2 —	" "	40...50 μm;
Nr. 3 —	" "	20...25 μm;
Nr. 4 —	" "	4...10 μm.

Klaasfiltri minimaalne läbimõõt on 25 mm.

Klaasfiltertiigid erinevad klaasfilterlehtritest selle poolest, et neil puudub toru. Neid kasutatakse vaakuumfiltreerimisel, kui sadet on vaja kuumutada ja hiljem kaaluda.

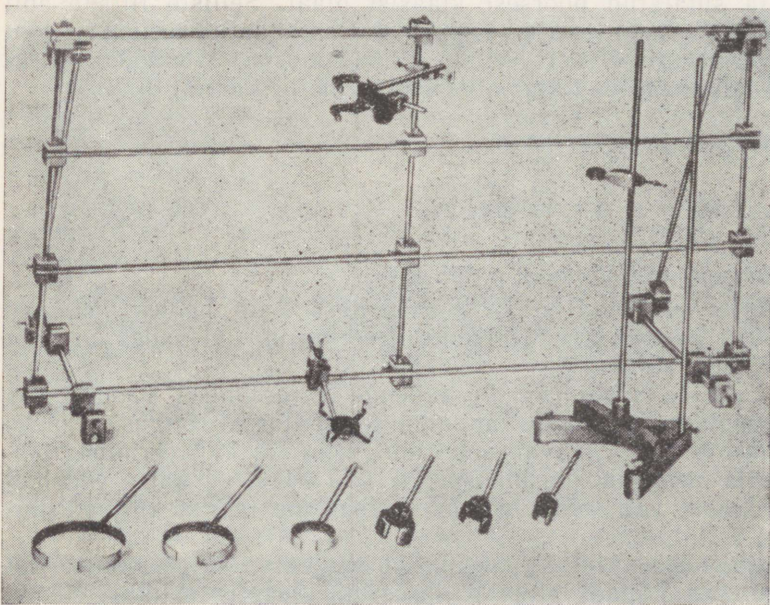
Klaaspulk. Lahuste segamisel ja sademe filtreerimisel kasutatakse klaaspulka. Klaaspulga ühes otsas on sageli kummitorust rõngas, et oleks hõlpsam klaasi seinte külge jäävat sadet lahti hõõruda. Filtreerimisel lastakse lahus filtrile joosta mööda klaaspulka, sest nii ei ole karta vedeliku mahajooksmist klaasi välisseinu mööda või sademe filtrist väljapaiskumist.

Laboratooriumistatiiv. Alusele paigutatud raudvarva külge monteeritavad kinnitid (rõngad, käpad) aitavad fikseerida klaasriistastikku. Nende abil saab kolbe, katseklaase jms. hoida vajalikus asendis ja sobival kõrgusel. Kinniteid saab osta ka üksikult, ilma statiivita.

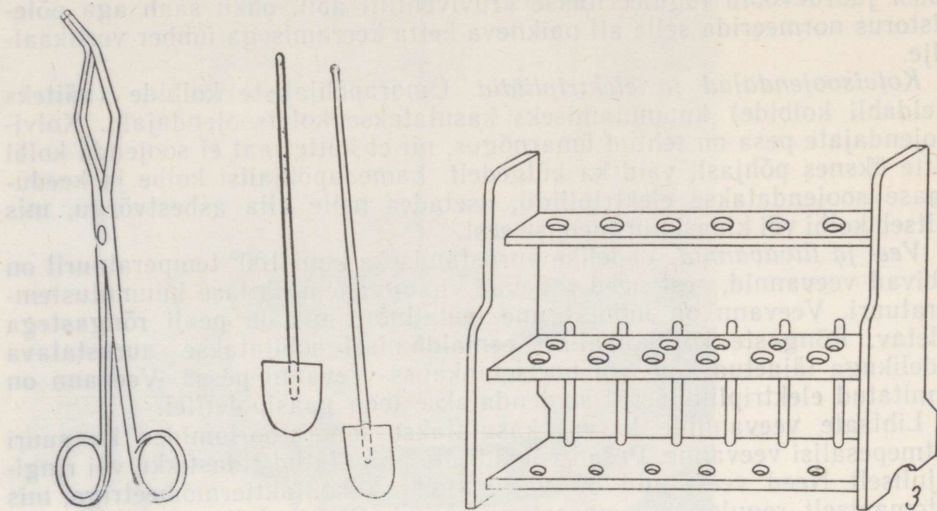
Katseklaaside statiiv on tehtud puust, plastmassist või metallist. Tavaliselt on sel kolm riiulit, millel on katseklaaside jaoks augud või pesad. Katseklaas pistetakse ülemise (resp. keskmise) riiuli august läbi nii, et ta toetuks keskmise (resp. alumise) riiuli pesa.

Tiiglitangid on mõeldud kuumade tiiglite ja kaaluklaaside tõstmiseks. Et kaitsta käsi põletamise eest (tiigleid tulisesse ahju pannes või sealt ära võttes), tehakse tiiglitangid pikkade käepidemetega. Lauale asetatakse tiiglitangid painutatud ots ülespoole.

Gaasipõleti. Odav ja kättesaadav soojusallikas on gaas. Laboratooriumis saab gaasi kasutada gaasipõleti abil. Gaasipõletid on kahesugused: nn. Bunseni ja Teclu põletid. Bunseni põletis reguleeritakse leegi temperatuuri õhu juurdevoolu avade abil. Põlemistoru allosa katab muhv, mida saab pöörata ümber vertikaaltelje. Horisontaalsuunas läbivad nii muhvi kui põlemistoru augud. Kui muhvi augud on põlemistoru aukudega kokku, on õhu juurdevool maksimaalne, saadakse kõrge temperatuuriga sinine leek. Kui mantli augud kattuvad põlemistoru aukudega ainult osaliselt, siis on õhu juurdevool takistatud ja põlemine puudulikum.

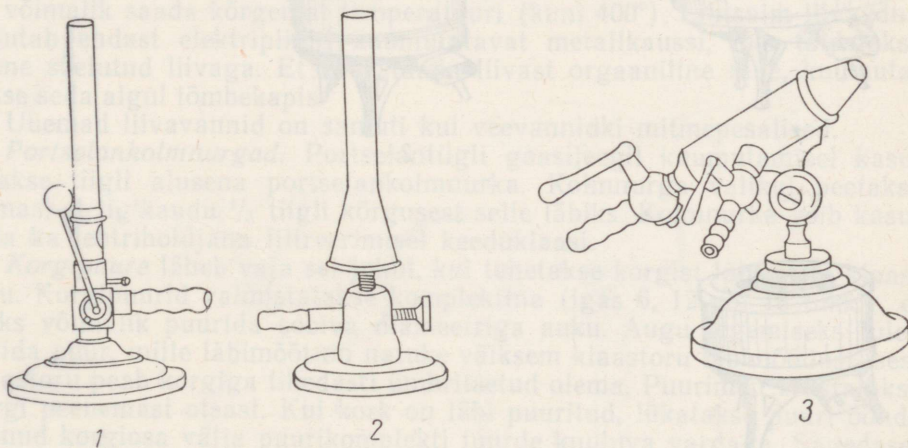


Joon. 6. Laboratooriumistatiiv.



Joon. 7. Laboratooriumi väikevahendid:

1 — tiiglitangid; 2 — kummimantliga kiaspulgad; 3 — katseklaaside alus.



Joon. 8. Gaaspõletid:

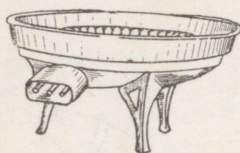
1 — Bunseni; 2 — Teclu; 3 — puhkpõlet.

Teclu põleti puhul saab reguleerida nii gaasi kui ka õhu juurdevoolu. Gaasi juurdevoolu reguleeritakse kruviventili abil, õhku saab aga põlemistorus normeerida selle all paikneva ketta keeramisega ümber vertikaaltelje.

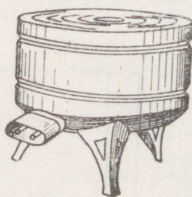
Kolvisoojendajad ja elektripliidid. Ümarapõhjaliste kolbide (näiteks Kjeldahli kolbide) kuumutamiseks kasutatakse kolvisoojendajaid. Kolvisoojendajate pesa on tehtud ümarnõgus, nii et kütetraat ei soojenda kolbi mitte üksnes põhjast, vaid ka külgedelt. Lamedapõhjalisi kolbe ja keeduklaase soojendatakse elektripliidil, asetades neile alla asbestvõrgu, mis kaitseb kolbi või klaasi purunemise eest.

Vee- ja liivavannid. Vedelike aurustamiseks kuni 100° temperatuuril on sobivad veevannid, sest need tagavad enam-vähem ühtlase kuumutustemperatuuri. Veevann on ümmargune metallnõu, mis on pealt rõngastega suletav. Rõngaste kordkorralisel eemaldamisel sobitatakse aurustatava vedelikuga täidetud kolb või portselankauss veevanni pesa. Veevann on kinnitatud elektripliidile või soojendatakse teda gaasipõletitel.

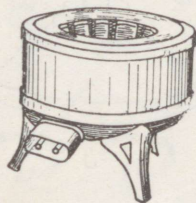
Lihtsate veevannide kõrval kasutatakse laboratooriumides ka suuri mitmepesalisi veevanne. Pesad võivad olla paigutatud ridastikku või ringikujuliselt. Need veevannid on varustatud ka kontakttermomeetriga, mis automaatselt reguleerib temperatuurirežiimi. Ringikujulise pesade asetusga veevanni näeme ka joonisel 10.



1



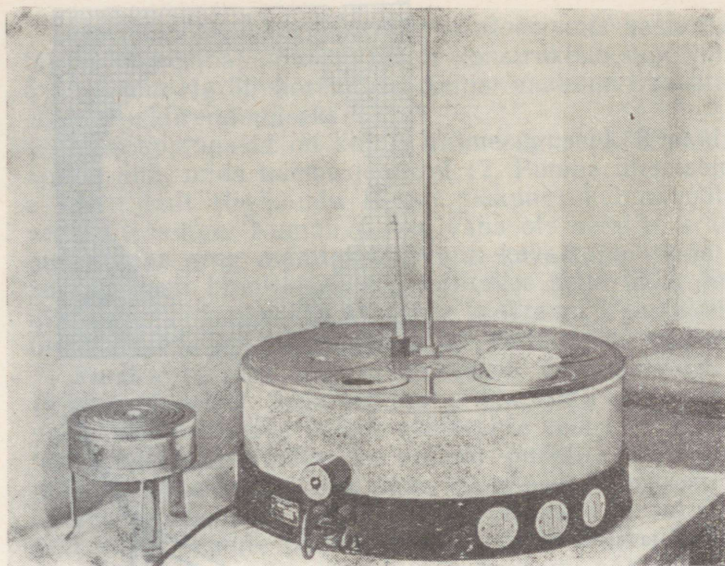
2



3

Joon. 9. Kuumutusvahendid:

1 — liivavann; 2 — veevann; 3 — kolvisoojendaja.



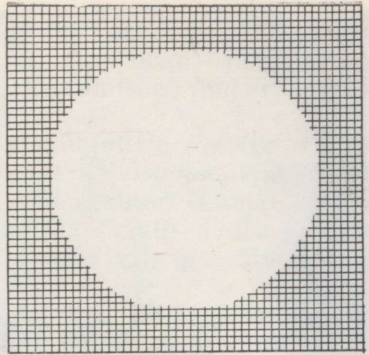
Joon. 10. Veevannid.

Liivavanni kasutatakse sama eesmärgiga kui veevannigi, ainult et siin on võimalik saada kõrgemat temperatuuri (kuni 400°). Lihtsaim liivavann kujutab endast elektripliidil kuumutatavat metallkaussi, mis täidetakse peene sõelutud liivaga. Et kõrvaldada liivast orgaaniline aine, kuumutatakse seda algul tõmbekapis.

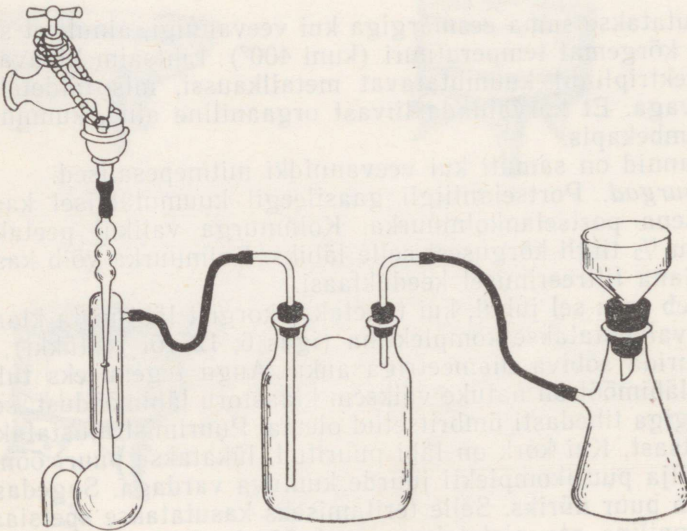
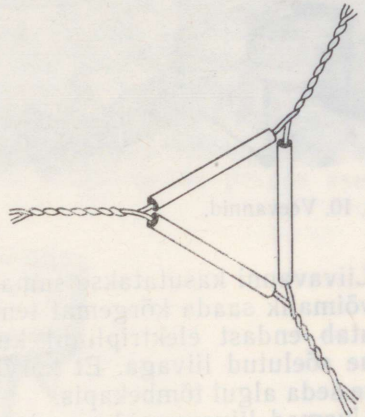
Uuemad liivavannid on samuti kui veevannidki mitmepesalised.

Portselankolmnurgad. Portselantiigli gaasileegil kuumutamisel kasutatakse tiigli alusena portselankolmnurka. Kolmnurga valikul peetakse silmas, et ligikaudu $\frac{1}{3}$ tiigli kõrgusest selle läbiks. Kolmnurka võib kasutada ka lehtrihoidjana filtreerimisel keeduklaasi.

Korgipuure läheb vaja sel juhul, kui tahetakse korgist läbi pista klaastoru. Korgipuured valmistatakse komplektina (igas 6, 12 või 18 tükki), et oleks võimalik puurida sobiva diameetriga auku. Augu tegemiseks tuleb valida puur, mille läbimõõt on natuke väiksem klaastoru läbimõödust, sest klaastoru peab korgiga tihedasti ümbritsetud olema. Puurimist alustatakse korgi peenemast otsast. Kui kork on läbi puuritud, lükatakse puuri õõnde jäänud korgiosa välja puurikomplekti juurde kuuluva vardaga. Sagedasel kasutamisel muutub puur nüriks. Selle teritamiseks kasutatakse spetsiaalset nuga, mille kooniline ots pistetakse puuri õõnde ja tera surutakse vastu puuri äärt. Puuri teritatakse nuga pöörates.



Joon. 11. Portselankolmnurk ja asbestvõrk.



Joon. 12. Veejoapump.

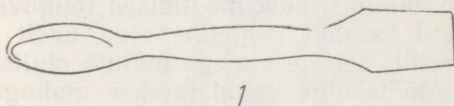
Veejoapump. Lihtsaimaks laboratooriumis kasutatavaks vaakuumitekitajaks on veejoapump. Sõltuvalt konstruktsioonist võimaldab see tekitada 5...12 mm Hg õhuhõrenduse. Sellist vaakuumi kasutatakse peamiselt filtreerimise kiirendamiseks.

Veejoapumpasid on kujult mitmesuguseid. Kraaniga ühendatakse nad muhvi abil, mida näeme joonisel 12. Pumba ülemisele otsale tõmmatakse ettevaatlikult (ligikaudu 10 cm pikkune) kummivoolik, mis kinnitatakse pehme traadiga. Kummivooliku vaba ots aetakse kraani külge kinnitatud muhvi otsa ning mähitakse samuti kaks-kolm korda traadiga. Kui pump on tugevasti kinnitatud, kontrollitakse selle tööd. Selleks suletakse sõrmega pumba imitoru ja avatakse veekraan. Vaakuumi mõjul tõmbub sõrm tugevasti imitoru külge, vaakuumi puudumisel aga mitte.

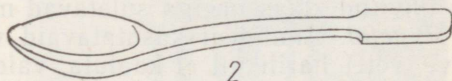
Pumba imitoru otsa tõmmatakse paraja läbimõõduga kummivoolik (vaakuumvoolik). Seda voolikut ei ühendata aga vahetult Bunseni kolviga, vaid kolvi ja pumba vahele asetatakse veel nn. kaitsenõu, milleks kasutatakse harilikult Woulfe (loe vulfšö) pudelit (võib kasutada ka harilikku pudelit, mille korki läbib kaks klaastoru). Seda on vaja selleks, et vaakuumi vähenemisel (veekraani sulgemisel) ei satuks vesi vahetult Bunseni kolbi. Woulfe pudeli kumbagi korki läbib klaastoru, kusjuures pumbaga ühenduses olev toru ulatub peaaegu põhjani, teine toru – see, mis

Joon. 13. Kaalumise abivahendid:

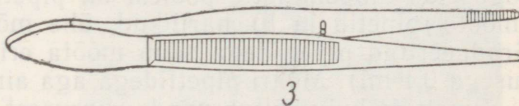
1 — spaatellusikas; 2 — portselanlusikas;; 3 — pintsetid; 4 — kihnik ehk kaalumold.



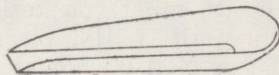
1



2



3



4

ühendatakse Bunseni kolviga, — ulatub aga ainult 2...3 cm allapoole korki.

Pikemaajalise töö järel kogunevad veejoapumpa raudoksiidid, mis võivad sisemise toru ava ummistada. Seepärast peab seda vajaduse korral lahjendatud soolhappega pesema.

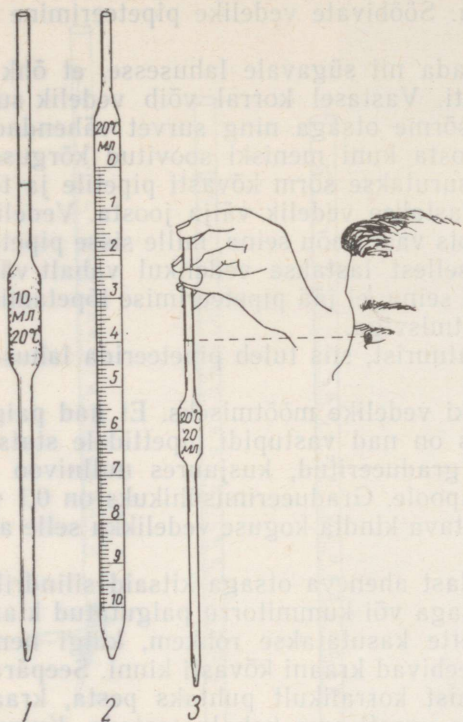
1.3. LAHUSTE MÕÕTERIISTAD

Mõõtekolvid on lamedapõhjalised ja pikakaelalised ümarkolvid, millesse saab mõõta kindla koguse vedelikku. Selleks tuleb kolb täita vedelikuga kuni kaelal asetseva mõõtekriipsuni (arvestades vedeliku meniski kaare alumist äärt). Vabrikus seeriaviisiliselt toodetud mõõtekolbide maht võib ettenähtud mahust mõnevõrra erineda. Seepärast tuleb uusi kolbe enne kasutuselevõtmist kontrollida. Seda tehakse kaaludes. Kuiv kaalutud kolb täidetakse veega kuni mõõtekriipsuni ning kaalutakse seejärel uuesti. Kahe kaalumise vahe annab vee massi. Samaaegselt mõõdetakse vee temperatuur, mille järgi leitakse tabelist vee tihedus (vt. lisa 3). Jagades vee massi tema tihedusega saadakse vee ruumala ehk teiste sõnadega mõõtekolvi maht. Mõõtekolvid kalibreeritakse 20° temperatuuril. Laboratooriumis töötades võib aga kasutatavate vedelike temperatuur sellest erinev olla. Väikese temperatuuri lahkuminekuid ei pruugi siiski arvestada, kui ühe analüüsi kõik mõõtmised toimuvad ühesugusel temperatuuril, sest sel puhul kandub suhteline viga ühelt mõõteriistalt (mõõtekolvilt, pipetilt, büretilt) teisele üle ega mõjuta oluliselt lõpptulemust.

Mõõtekolbe valmistatakse mahuga 25...2000 ml, tarvitatavamad on aga 50- ja 100-milliliitrides mõõtekolvid. Hinnatavamad, kuid ka kallimad on lihvitud klaaskorgiga suletavad mõõtekolvid.

Pipetid. Analüüsil kasutatavaid vedelikke (uuritavaid lahuseid, reaktiive, vett) harilikult ei kaaluta, vaid mõõdetakse, sest nii on töö kiirem. Mõõtmiseks kasutatakse pipette, mille mõõteulatus on 1...100 ml. Levinumad on 1-, 2-, 5-, 10-, 20- ja 50-milliliitrides pipetid. Eriotstarbeks läheb vaja ka mikropipette, mille abil saab mõõta alla 1-milliliitrise mahuga koguseid. Üldpõhimõtte poolest on pipetid kahesugused: a) gradueeritud (mõõte-)pipetid ja b) harilikud, ühe mõõtekriipsuga, nn. Mohri pipetid. Gradueeritud pipettidega saab mõõta eri mahuga vedelikukoguseid (täpsusega 0,1 ml), Mohri pipettidega aga ainult kindla koguse vedelikku.

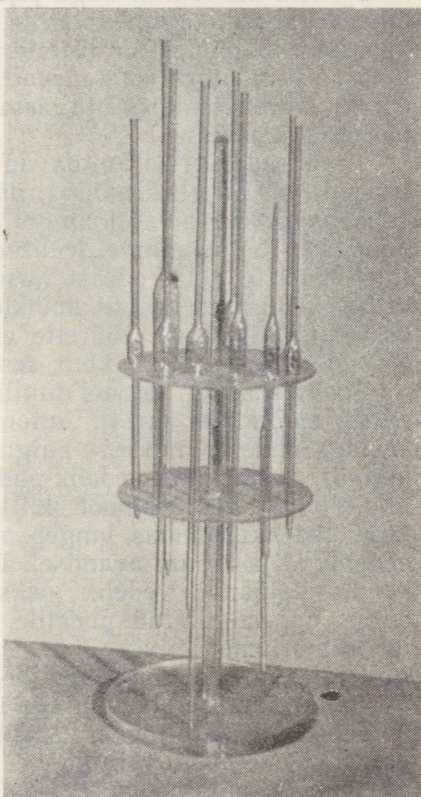
Pipettide kuju sõltub nende suurusest. Väikese mahuga pipetid on siledad klaastorud, mille alumine ots on välja venitatud. Suurematel pipettidel (alates 10 ml-st) on keskmine osa paksem. Et vältida vedelike sattumist suhu (eriti ohtlik on see sööbivate ainete korral), kasutatakse ka kaitsepipette. Neil on üleval pool mõõtekriipsu üks või kaks laiendit, millest vedeliku läbitungimine võtab aega. Selle aja jooksul jõuab imemise



Joon. 14. Pipetid:

1 — harilik ehk Mohri pipett; 2 — graduateeritud pipett; 3 — pipeteerimine.

Joon. 15. Pipettide hoidmine.



lõpetada ja pipeti sõrmega sulgeda. Sööbivate vedelike pipeteerimine on lubatud ainult kaitsepipettidega.

Pipeteerimisel tuleb pipett asetada nii sügavale lahusesse, et õhk ei pääseks alumise otsa kaudu pipetti. Vastasel korral võib vedelik suhu purskuda. Pipett suletakse nimetissõrme otsaga ning survet vähendades lastakse vedelik aeglaselt välja joosta kuni meniski soovitud kõrguseni (mõõtekriipsuni). See saavutatud, surutakse sõrm kõvasti pipetile ja tõstatatakse teise nõu kohale, millesse lastakse vedelik välja joosta. Vedeliku väljajooksmise ajal hoitakse pipeti ots vastu nõu seina, mille sisse pipeteeritakse. Pipetti ei puhuta tühjaks, sellest lastakse vedelikul vabalt välja voolata. Kui pipeti ots on vastu nõu seina, ei jää pipeteerimise lõpetamisel pipeti otsa tilka, mis põhjustaks mõõtmisviga.

Et vedeliku maht sõltub temperatuurist, siis tuleb pipeteerida lahuseid temperatuuriga 20°.

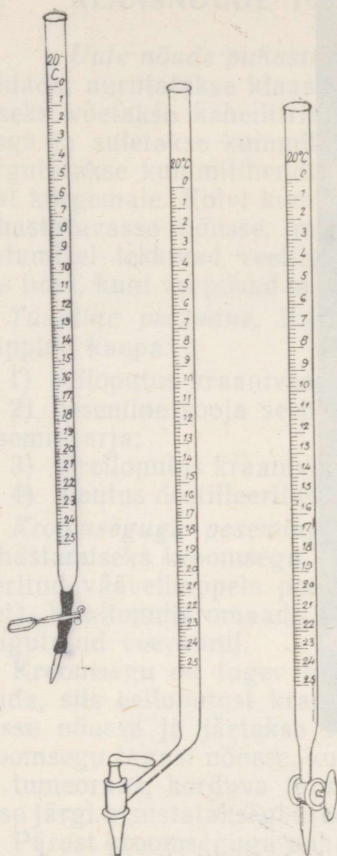
Büretid on samuti nagu pipetidki vedelike mõõtmiseks. Et nad paigutatakse laboratooriumistatiivile, siis on nad vastupidi pipettidele statsionaarseks töötamiseks. Büretid on gradueeritud, kusjuures nullnivoo on ülasas ja numbrid suurenevad allapoole. Gradueerimisühikuks on 0,1 või 0,2 ml. Büretist saab välja lasta teatava kindla koguse vedelikku selle alla paigutatud nõusse.

Tavalised büretid kujutavad endast aheneva otsaga kitsaid silindrilisi torusid, mis on alt kraaniga, näpitsaga või kummitorru paigutatud klaashelmega suletavad. Kraaniga bürette kasutatakse rohkem, kuigi nende puuduseks on asjaolu, et leelised kleebivad kraani kõvasti kinni. Seepärast tuleb büretid kohe pärast kasutamist korralikult puhtaks pesta, kraani ümber veidi filterpaberit mähkida ja uuesti oma kohale asetada. Kummi-voolikuga (kraanita) bürette ei saa kasutada hapendajate (kaaliumpermanganaadi, hapete) puhul, sest need ained söövitavad kummit.

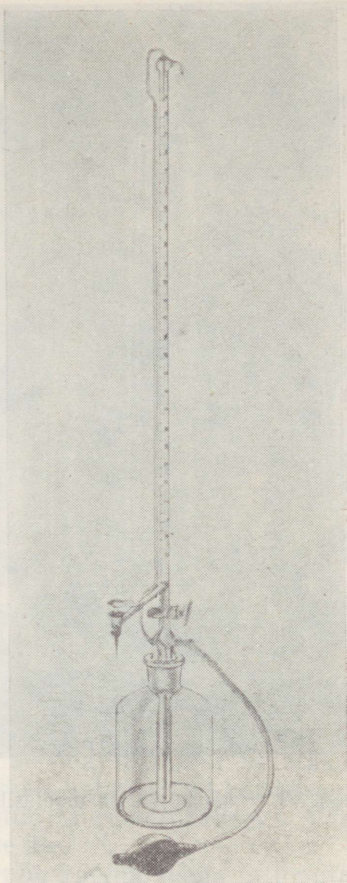
Toodetakse ka automaatsnulliga bürette. Need on otstarbekad seeriaviisiliste mõõtmiste korral. Automaatsnulliga bürett toetub tihedalt lihvitud kaelaga pudelile, millesse paigutatakse mõõdetav vedelik. Kasutades kummipalli, pumbatakse vedelik pudelist büretti. Kui bürett on täitunud (vedeliku nivoo asub ülalpool nulljoont), siis lõpetatakse pumpamine, mille järel vedelikusammas langeb automaatselt nullnivoole. Büretist lastakse vedelik välja kraani avamisel. Töö lõpetamisel avatakse teine kraan, mille kaudu ülejäänud vedelik jookseb pudelisse tagasi. Et automaatsnulliga bürett on paigutatud pudelile, siis pole tema kinnitamiseks enam vaja laboratooriumistatiivi.

Peale harilike bürettide toodetakse ka mikrobürette. Nende maht on 1 ... 5 ml, jaotused on siin aga iga 0,01 või 0,02 ml tagant.

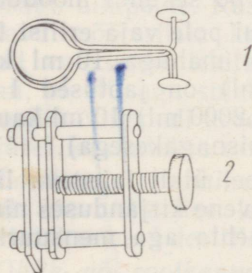
Büretil tehakse lugem vedeliku meniski alumise ääre järgi, ainult tumedate vedelike puhul võib lugeda meniski ülemist äärt arvestades. Vedelikke ei või lasta büretist välja joosta liiga kiirelt, sobivaks kiiruseks on 1 ml



Joon. 16. Büretid.

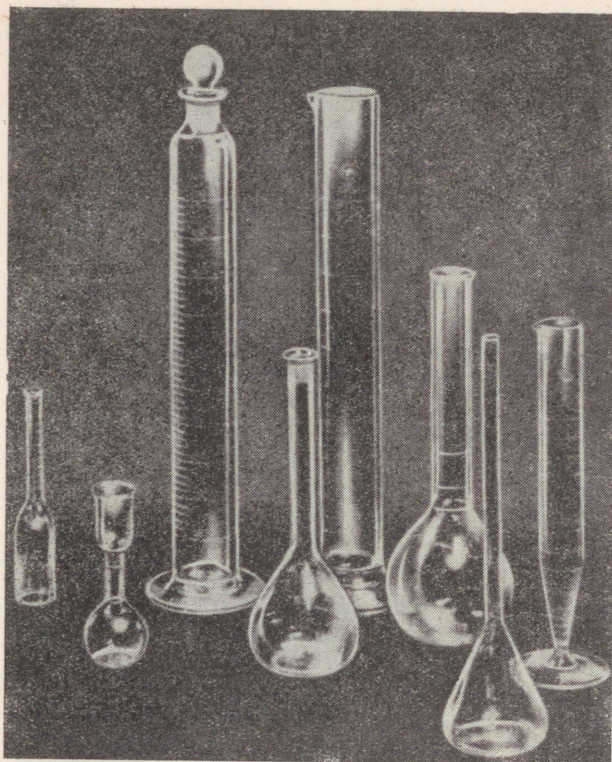


Joon. 18. Automaatnulliga bürett.



Joon. 17. Voolikusulgurid:

1 — Mohri näpits; 2 — vintsulgur.



Joon. 19. Mõõtekolvid ja mõõtesilindrid.

4...6 sekundis. Et vedelik saaks büreti seinalt korralikult alla valguda büretis oleva vedeliku hulka, ei või kiire väljalaskmise korral teha lugemist kohe pärast kraani sulgemist, vaid alles 20...30 sekundi möödudes.

Mõõtesilindrid on vedelike mahu mõõtmiseks, kui pole vaja erilist täpsust. Mõõtesilindreid toodetakse mitmes suuruses mahuga 10 ml kuni 2 liitrit. Väiksematel mõõtesilindritel (kuni 100 ml) on jaotused 1 ml, keskmistel (250...500 ml) 5 ml ja suurtel (1000 ja 2000 ml) 10 ml kaupa. Mõõtesilindreid toodetakse korgiga ja ilma (valamisnagakesega).

Peale tavaliste mõõtesilindrite valmistatakse veel ülalt laieneva läbimõõduga gradueeritud klaasnõusid e. mõõteklaase (vene kirjanduses nimetatakse neid mensuurideks, saksa kirjanduses ei tehta aga mensuuri ja mõõtesilindri mõiste vahel vahet).

1.4. KLAASNÕUDE TÖÖKS ETTEVALMISTAMINE

Uute nõude puhastamine. Et klaasi pinnalt lahustuvaid aineid kõrvaldada, aurutatakse klaasnõusid enne nende kasutusele võtmist. Aurutamiseks võetakse kaheliitrine lamedapõhjaline kolb, täidetakse poolenisti veega ja suletakse kummikorgiga, mida läbib klaaslehter. Klaaslehtrisse paigutatakse kummitihendi abil klaastoru, mille ots ulatub lehtri ülaservast kõrgemale. Kolvi kuumutamisel tekkiv aur juhitakse klaastoru kaudu puhastatavasse nõusse, mis kinnitatakse laboratooriumistatiivile. Auru jahtumisel tekkivad veetilgad langevad lehtrisse. Aurutatakse ligikaudu üks tund, kuni veepiisad ei jää nõu sisepinnale püsima.

Tavaline pesemine. Kasutusel olnud klaasnõusid pestakse järgmiste etappide kaupa:

- 1) eelloputus kraaniveega, et kõrvaldada mehaanilist mustust;
- 2) pesemine sooja seebi- või soodaveega, kasutades sobiva suurusega pesemisharja;
- 3) järeloputus kraaniveega;
- 4) loputus destilleeritud veega.

Kroomseguga pesemine. Kui tavaline pesemine ei aita, kasutatakse puhastamiseks kroomsegu. Kroomsegu valmistamiseks lisatakse kontsentreeritud väävelhappele peenestatud kaaliumdikromaati (10% happe kaalust). Kaaliumdikromaadi lahustamiseks soojendatakse segu tõmbekappi paigutatud veevannil.

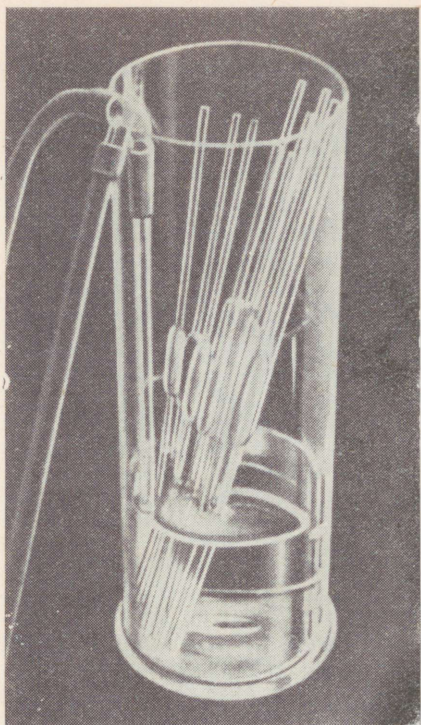
Kroomsegu on tugev hapendaja. Et ta puhastab paremini kuiva nõu pinda, siis eelloputust kraaniveega ei tehta. Kroomsegu valatakse pestavasse nõusse ja jäetakse see mõneks ajaks seisma. Seejärel valatakse kroomsegu tagasi nõusse, kust teda võeti. Värskest valmistatud kroomsegu on tumeoranž, korduva tarvitamise järel muutub ta tumeroheliseks. Värvuse järgi otsustataksegi kroomsegu kõlblikkuse üle.

Pärast kroomseguga puhastamist pestakse nõu kuuma veega ja loputatakse destilleeritud veega.

Bürette ja pipette pestakse kõrgetes silindrites. Sinna asetatakse nad ülaosaga allapoole. Kasutades kummipalli (mis on vooliku abil ühenduses pestava mõõteriista kroomsegust vaba otsaga), tõmmatakse pipett või bürett vaakuumi tekitades kroomsegu otsani täis. Siis suletakse büreti kraan, pipetil aga suletakse sulguriga kummipalli pipetiga ühendav kummivoolik. Niimoodi kroomseguga täidetult hoitakse neid järgmise päevani. Seejärel loputatakse neid kraani- ning lõpuks destilleeritud veega.

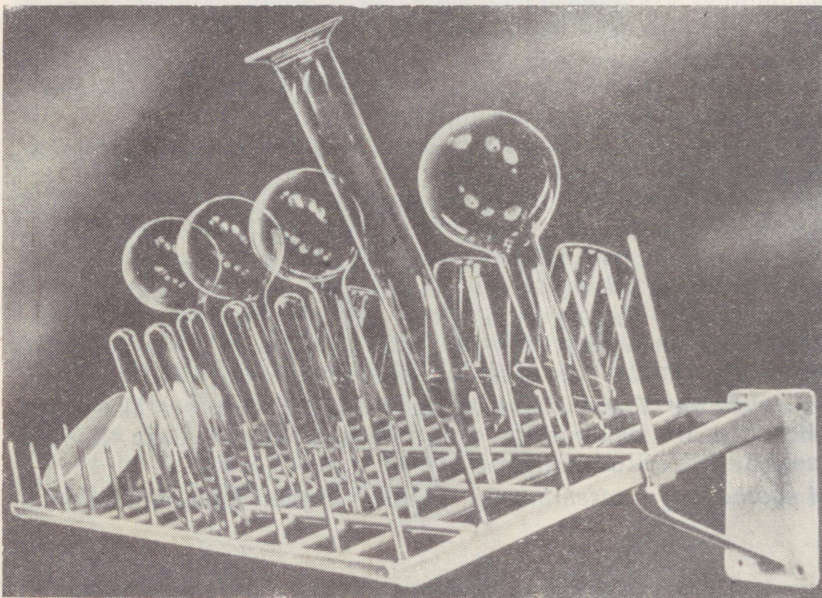
Leelistega pesemine. Kui klaasnõud on rasvased, siis pestakse neid algul 30...40%-lise leeliselahusega ning seejärel sooja veega. Lõpuks loputatakse neid destilleeritud veega.

Oblik- või soolhappega pesemine on vajalik pruuni mangaandioksiidi



Joon. 20. Pipettide pesemine.

Joon. 21. Klaasnõude kuivatamine.



kihi kõrvaldamiseks, mis tekib nõudes, kus on kasutatud kaaliumperman-ganaati. Pesemiseks sobivad lahjendatud lahused.

Kuivatamine. Klaasnõusid kuivatatakse kuivatuslaual, kuivatusrestil või kuivatuskapis.

Märgistamine. Kui nõusid ei kuumutata, siis tehakse neile kirjend (nad numereeritakse) vahapliiatsiga. Vahapliiatseid võib laboratooriumis ka ise valmistada. Selleks võetakse 4 osa steariini, 3 osa loomarasva ja 2 osa vaha, millele lisatakse sulatamise järel 6 osa pliioksiidi ja 4 osa potast. Segu kuumutatakse segades pool tundi. Siis valatakse see klaasist või paberist torudesse (läbimõõduga ca 1 cm).

Klaasile saab kirjutada ka värviga, mille valmistamiseks võetakse 12 osa vesiklaasilahust (tihedus 1,25), 15...18 osa destilleeritud vett, 10 osa baariumsulfaati ja 1 osa ränihapet (saadakse happe lisamisel vesi-klaasilahusele). Tekkinud sade tuleb pesta, kuivatada ja peenestada. Segule lisatakse veel mõnd (kuiva) mineraalvärvi.

Portselannõudele kirjutamiseks valmistatakse segu 10 osast mangaan-(II)oksiidist, 10 osast tsinkoksiidist ja 1 osast booraksist. Segu muudetakse vesiklaasiga nii pehmeks, et seda saab pulgaga nõule kanda. Värv kuivab aeglaselt.

Tiiglite ja portselankausside märgistamiseks võib kasutada ka kontsenteeritud raud(III)kloriidilahust. Kirjutada tuleb peenikese sulega või puupulgaga, soovitatavalt leegil soojendatud nõule. Kiri muutub paremini nähtavaks ja veekindlaks pärast kuumutamist.

1.5. KAALUD JA KAALUMINE

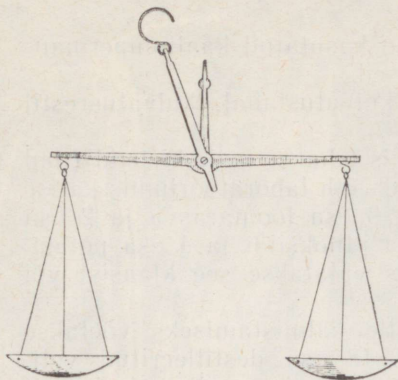
Kaalud on laboratoorse töö tähtsad vahendid. Olenevalt konstrukt-sioonist ja valmistamisajast on neid väga mitmesuguseid. Paljudes labo-ratooriumides kasutatakse üsna edukalt kaalusid, mis on valmistatud juba õige ammu. Uuema konstruktsiooniga kaalude töötamisprintsip on sama mis vanemaegsetel, kuid nad on varustatud seadeldistega, mis teevad kaalumise kiireks ja mugavaks.

Põhiliselt kasutatakse laboratoorses töös järgmisi kaale:

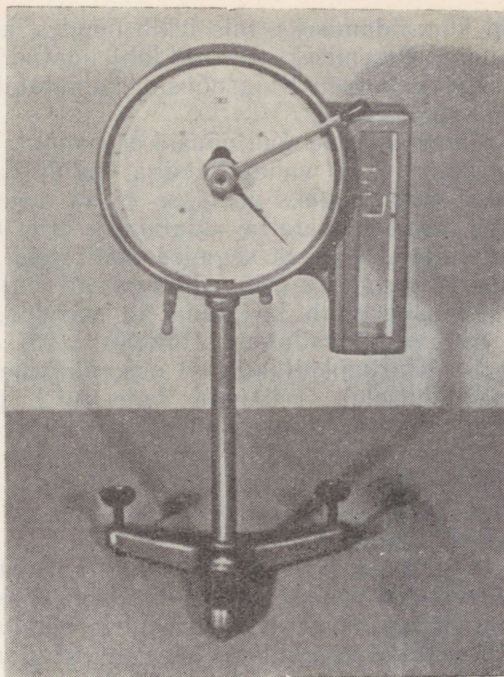
- 1) lauakaalud;
- 2) käsi- ehk apteegikaalud;
- 3) torsioonkaalud;
- 4) tehnilised kaalud;
- 5) analüütilised kaalud.

Lauakaalud ei ole küll mõeldud laboratoorse töö jaoks, kuid esialgsete suurte proovide (sööda- ja mullaproovide) kaalumiseks on nad otstarbe-kohased. Võimaldavad kaaluda 1...2 g täpsusega.

Käsi-kaalud on väga lihtsa konstruktsiooniga. Nad on mõeldud käes



Joon. 22. Apteegikaalud.



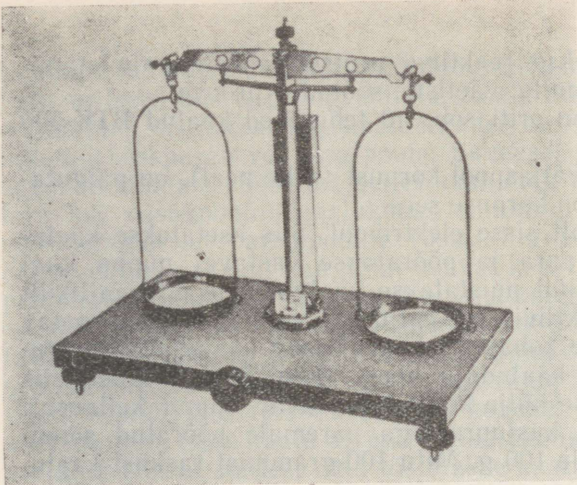
Joon. 23. Torsioonkaalud.

kaalumiseks, kuid kaalukangi keskkohal paikneva tugipunkti võib kinnitada ka konksuga varustatud laboratooriumistatiivile (joonis 22) või mõnele muule alusele. Kummagi õla otsas ripub siidpaela vahendusel plastmassist kaalukauss. Niisuguste kaalude maksimaalne koormus on väike, kuid nende eelis on lihtsus ja kergus. Käsikaale saab kaasas kanda ja välitöödel kasutada, sest oma lihtsuse tõttu on nad ka töökindlad.

Torsioonkaalud on vedrukaalud maksimaalse koormusega 0,5...1 g (joonis 23). Neid kasutatakse kaalutiste kaalumiseks ühe milligrammi täpsusega.

Tehnilised kaalud (joonis 24) on nagu käsikaaludki kaheõlgised, kuid nad on tugevama konstruktsiooniga ja suurema gabariidiga. Ka on nad monteeritud kindlale alusele. Kaalude tööle rakendamiseks ja tööst väljalülitamiseks on olemas arretiir. Kaaluõlgade tasakaaluseisundit fikseerib pikk vertikaalne osuti, mille ots liigub skaala taustal. Nende kaalude maksimaalne koormus ja kaalumise täpsus võib olla mitmesugune.

Praegu toodetakse ka kapiga ümbritsetud tehnilisi kaalusid, mis väliskujult meenutavad juba analüütilisi kaalusid.



Joon. 24. Tehnilised kaalud.

Joon. 25. Kaalud BTK-500.



Tehnilistel kaaludel kaalutakse reaktiive protsentlahuste valmistamiseks ning uuritava materjali (mulla, väetiste, söötade) proove.

Laboratoorseks masstööks on eriti sobivad tehnilised kaalud BTK-500 (joonis 25).

Ühele kaaluõlale, mis asub väljaspool korpust (selle peal), on paigutatud kaalukauss, teine kaaluõlg on korpuse sees.

Kaalumisel lülitatakse esmalt sisse elektrivool. Siis asetatakse kaalukaussile paber või mõni muu taara ja pööratakse vastavat nuppu, kuni skaala on võtnud nullseisu. Nüüd puistatakse kaalukaussile ettevaatlikult kaalutavat materjali (näit. reaktiivi) nii palju kui vaja, s. t. kuni vastav arv skaalal jääb peatuma noole kohale. Sel viisil saab kaaluda ainekoguseid kuni 100 g. Kui on vaja kaaluda rohkem (kuni 500 g) ainet, siis pööratakse korpuse parempoolse külje keskosas asuvat nuppu kellaosuti suunas. Nupul on neli asendit, kusjuures iga paremale pööratud samm lisab korpuses olevale kaaluõlale 100 g. Mitu 100-grammist raskust kaaluõlale lisati, selgub skaalalt.

Veelgi otstarbekohasem kui kindla kaalutise kaalumisel on kaalude BTK-500 kasutamine esemete või proovide massi kindlakstegemisel.

Kaalude täpsus on instruksiooni kohaselt 50 mg.

Analüütilised kaalud on mõeldud kõige täpsemate kaalumiste jaoks. Harilikult kaalutakse neil kõiki kaalutisi, milles määratakse mingi koostisosa (kuivaine, proteiini, kaltsiumi jms.) sisaldus.

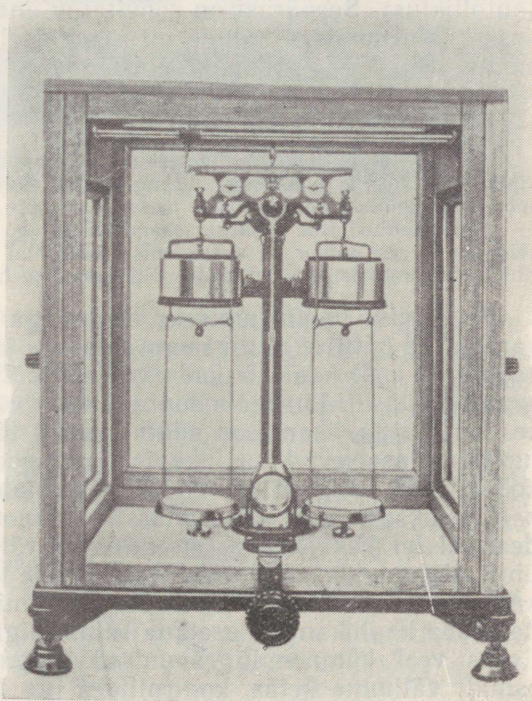
Konstruksioonilt lihtsamaid analüütilisi kaalusid näeme joonisel 26. Praegu neid enam hulgaliselt ei toodeta, mistõttu nad on kujunenud enam õppe- kui töövahendeiks. Selliste analüütiliste kaalude maksimaalne koormus on 200 g. Analüütilisi kaalusid ümbritseb klaaskapp, mille esiuks on avatav alt üles, kaks külgest tulevad lahti tõmmates või lükates. Kapi alusele tugevasti kinnitatud kaalumehhanism koosneb kahepoolsest kaalukan-gist, mille otstes olevatele kolmnurksetele tappidele toetuvad kaalukaussid hoidvad prismad. Kaalukang ise toetub keskkohas paikneva prisma abil tugisamba vastavale aluspinnale. Kangi keskpunkti on kinnitatud ka pikk, peaaegu kaalukapi aluseni ulatuv osuti. Osuti peenenev alaots liigub skaala taustal. Et vähendada kaalukausside võnkumist ja kiirendada nende tasakaaluseisu viimist, on kõik uuemad analüütilised kaalud varustatud õhkstabilisaatoritega (dempferitega). Need on laiad silinderjad topsid, mis paiknevad kaaluõlgade all.

Kui kaalud on puhkeasendis, siis toetuvad nende kaussid kaalualuses olevatele patjadele, nii et kaalukang ei ole koormatud. Arretiiri vasakule pöörates tõstetakse tugisammast ja koos sellega kaalukangi kõrgemale. Nüüd jäävad kaalukaussid kaalukangi prismateravike otsa rippuma. Kaalud on viidud tööasendisse. Pöörata tuleb ettevaatlikult, püüdes igati ära hoida kaalukausside liigset võnkumist. Sellest hoolimata hakkab arreteerimisest vabanev osuti ikkagi skaala nullpunkti suhtes edasi-tagasi liikuma.

Lugedes skaalalt osuti kõrvalekaldeid mõlemas suunas, fikseeritakse kaalude nullseis, mis ei pruugi ühtida skaala nullpunktiga. Kui kõrvalekaldeid on suured, siis keeratakse kaaluõlgades olevaid väikesi kruvikesi kas kaalukangi keskpaiga või otsa poole. Esimesel juhul vähendame, teisel juhul aga suurendame koormust sellel kaaluõlal, kus keeratav kruvi asub. Näiteks kui vasakpoolne kaalukauss (muidugi koormamata olekus) kaldub madalamale kui parempoolne (osuti liigub siis nullist paremale), peab pöörama kas vasakul kangioõlal asuvat kruvi tsentrile lähemale või parempoolses kaaluõlas asuvat kruvi tsentrist kaugemale.

Pärast kaalude nullpunkti fikseerimist võib alustada kaalumist. Kaalutav ese (kaaluklaas, tiigel, uuriklaas) pannakse külgukse kaudu vasakpoolsele kaalukaussile. Uks suletakse. Paremale kaalukaussile asetatakse kaaluvihid. Kaaluvihide tuleb arvestuse kohaselt ligikaudses ulatuses kaalule asetada juba enne kaalu arreteeri vabastamist, et aega kokku hoida. Kaaluvihid on karbis, millest neid tõstetakse kaalule pintsettidega. Igal vihil on karbis oma kindel pesa, neid ei tohi segi ajada. Kõige väiksem viht kaalub 10 mg, kõige suurem 100 g. Kaaluvihide kaalukaussile tõstes tasakaalusta-

Joon. 26. Lihtsad analüütilised kaalud.



takse võimalikult täpselt kaaluõlad. Iga kord enne vihi kaalukausile panekut või sealt äravõtmist arreteeritakse kaalud. Vihtide pealeasetamisega üksi ei saa kaalusid harilikult siiski tasakaaluasendisse. Et osuti näitaks nulli (või sama palju nullist vasakule või paremale kui koormamata kaalude puhul enne kaalumist), võetakse kasutusele ratsur. Ratsur on väike traadist hargike, mis ripub silmusega teda liigutaval varval. Ratsuri kaalukangile asetamiseks on kaalukangile tehtud pisikesed hambakesed ning kumbki kaaluõlg on jaotatud kümneks suureks ja need omakorda viieks väikeseks osaks. Ratsuri kaal on 10 mg, seetõttu tema asetamine parempoolse kaaluõla lõppu (10. skaalajaotusele) võrdub 10 mg lisamisega kaalukausile. Kui me aga paigutame ratsuri sama kaaluõla 1., 5. või 7. täisjaotuse kohale, saame kaalule lisaks vastavalt 1, 5 või 7 mg. Iga pisem jaotus vastab 0,2 mg-le. Järelikult on selliste kaalude täpsus $\pm 0,1$ mg. Ratsuri nihutamisel olgu kaalud arreteeritud.

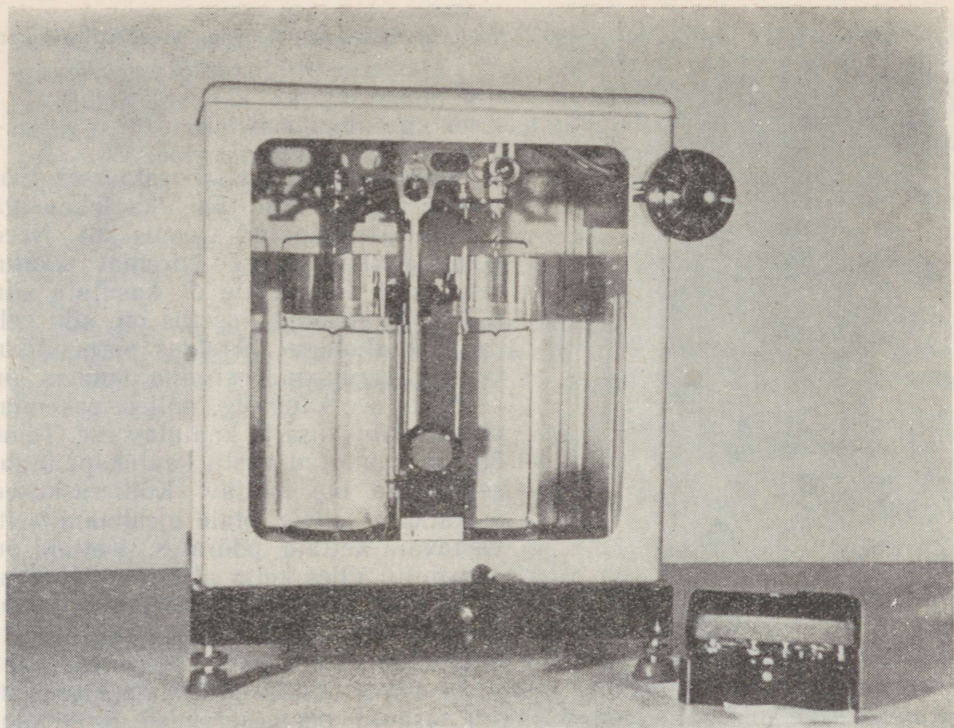
Et kaalumine analüütilistel kaaludel eeldab kõrvalmõjude puudumist, peavad kaalud olema väga kindlale alusele kinnitatud. Kui kaalud asetsevad laual, siis võib põrandal käimine põhjustada kaalude liigset võnkumist. Akna lähedal võivad aga kaalude töörežiimi häirida välised mõjurid (autoliiklus). Seepärast on soovitatav analüütilised kaalud üles seada erilises kaaluruumis. Kaalude ülesseadmisel pandagu tähele, et nad oleksid loodis. Ripplood paikneb tugisamba tagaküljel. Loodimisel keeratakse jalakruvisid.

Toome näite kaalude lugemi kohta.

Näide. Metalltopsi kaalumisel asetati parempoolsele kaalukausile järgmised kaaluvihid: 20 g, 5 g, 2 g, 500 mg, 100 mg ja kaks korda 20 mg. Ratsur tuli aga tõsta vasakpoolsele kangiõlale kolm väikest jaotust vasakule suurest jaotusest «2».

Liites kaaluvihide raskuse, saame 27,640 g. Seda on aga metalltopsi massi jaoks veidi palju, sest ratsur on vasakpoolisel kangiõlal 2,6 mg tähise kohal. Seepärast võtame vihtide kogumassist 2,6 mg maha. Nii saame metalltopsi massiks 27,6374 g.

Kaalumise hõlbustamiseks on praegu toodetavad analüütilised kaalud varustatud optilise milligrammskaalaga ja ratsuri ning milligrammvihtide asemel on neil kaalurõngad (vt. joonis 27). Optiline seadeldis ehk vaitograaf toob osuti ja skaala suurendatult ja valgustatult esile. Ta on ühenduses arreteeriga, skaala on nähtav ainult tööasendis olevatel kaaludel. Kaalurõngad asetsevad kaalukapis parempoolse, muudetud kujuga kangiõla kohal. Neid rõngaid ei tõsteta kaaluõlale, vaid asetatakse sinna kaalukapi esiukse parempoolse piida külge monteeritud pöördenupu abil. Pöördenupul on kaks ketast: sisemine ja välimine. Kui mõlema ketta nullid ühtivad nupu kõrval olevale plaadikesele tehtud kriipsuga, siis ei ole kaalukangi parempoolne õlg koormatud. Välimise ketta pööramisega võime kordamööda kaalukangile asetada sajamilligrammised, sisemise kettaga neile lisaks veel kümnemilligrammised rõngad. Kaalumisel asetatakse paika esmalt välimine ketas, kontrollides iga 100 mg lisamisel osuti liikumist



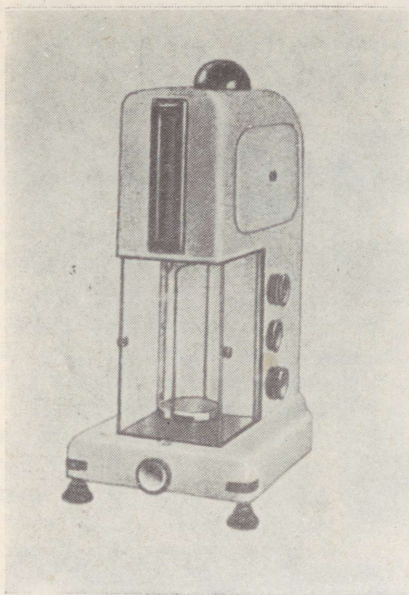
Joon. 27. Poolautomaatsed analüütilised kaalud.

skaalal. Kui see nihkub skaalast paremale välja, lisame ühe 100-milligrammise rõnga juurde, kui aga vasakule — võtame kettal ühe sammu tagasi. Ketta asendite vahetamisel kaal arreteeritakse. Sisemist ketast pöörame samal põhimõttel. Sisemise ketta pööramise lõpetame, kui osuti jääb skaala ulatusse. Lugemi teeme kaaluvihite, ketta seisu ja skaalat arvestades.

Näide. Eelmises näites kasutatud metalltopsi kaalumiseks tuli kaalukausile asetada 20-, 5- ja 2-grammised vihid. Välist ketast pöörati niikaua, kuni asend «6» ühtis plaadi kriipsuga (asendi «7» pealekeeramine viis osuti skaalast vasakule välja). Seejärel pöörati sammhaaval sisemist ketast; nullist loetuna 3. asendi juures ilmus osuti liikumine skaala ulatusse. Pärast suuremate võnkumiste raugemist loeti optiliselt skaalalt +7,4 mg.

Metalltopsi mass on järelikult $20+5+2+6 \cdot 0,1+3 \cdot 0,01+0,0074$. Vastus on 27,6374 g.

Nii kaaluvihite kaalukausile asetamisel või sealt äravõtmisel kui ka kaalurõngaste liigutamisel (ketaste pööramisel) peavad kaalud olema arreteeritud.



Joon. 28. Ühe kaalukausiga analüütilised kaalud.

Viimasel ajal on laboratoorses töös poolehoidu võitnud ühe kaalukausiga analüütilised kaalud (joonis 28). Need võimaldavad veelgi kiiremat kaalumist, sest kaaluvihte ei kasutata siin üldse. Kaalukangi asetuse on siin eelmiste kaaludega võrreldes perpendikulaarne, kaalukapi esiseina suunas on asetatud see kangilõlg, millele rakendatakse kaalukauss ja kaalutav ese. Teine lõlg on suunatud vastu kaalukapi tagaseina ega ole nähtav. Kõik raskused asetatakse sellele õlale mehhaaniliselt, vastavaid kettaid pöörates. Kettaid on siin mitu. Viies ketta abil mingi raskuse nähtamatule kangilõlale ilmub vastavas aknas kaalude eesseinas seda regist-

reeriv arv. Et neil kaaludel osuti puudub, siis tuleb kangilõlgade tasakaaluseisundit jälgida kaalukapi eesseinas asuva pikliku abiskaala abil. Kui projekteeruv abiskaala langeb mingi raskuse pealeasetamise järel alla, tuleb kaalurõngaid juurde lisada. Kaalurõngaid lisatakse (s. t. pööratakse vastavaid nuppe) senikaua, kuni projekteeruv abiskaala jääb nähtavalt peatuma. Abiskaalalt tehakse lugem milligrammide ja selle kümnendike kohta. Näiteks kui abiskaala nullkriips on skaalajaotuste «5» ja «6» vahel ning kui abiskaala seitsmes kriips langeb täpselt kokku skaala viienda kriipsuga, siis saame lugemiks 5,7 mg, mille liidame aknast loetavale kaalule.

Kaalumise kiirendamiseks peab kaalutava eseme raskus ligilähedaselt teada olema (näiteks tehnilistel kaaludel eelnevalt kaalutud), muidu tuleb enne tükki aega otsida, kuni abiskaala jääb loetavas asendisse seisma.

1.6. TERMOSTAADID, MUHVELAHJUD, ESIKAATORID

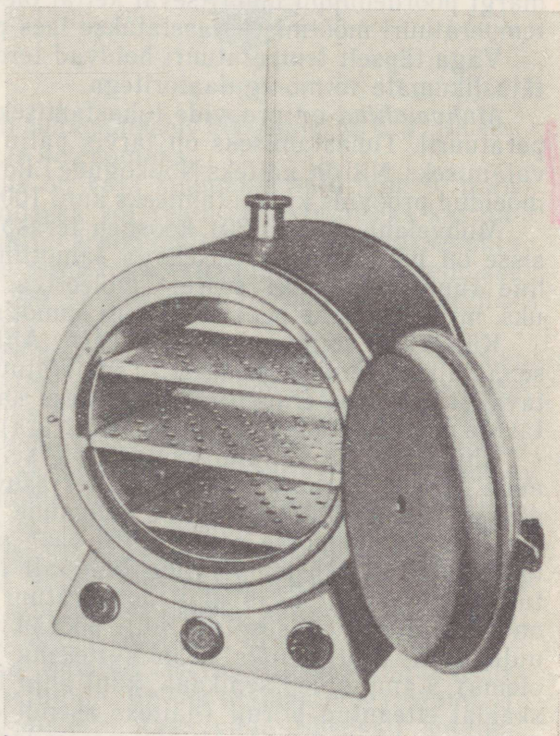
Proovide kuivatamiseks või nende tuhastamiseks vajatakse riistu, milles saab tõsta temperatuuri vajalikule kõrgusele ning säilitada seda pikema aja jooksul.

Termostaadid on mõeldud proovide kuivatamiseks. Nad on eri suuruse

ja kujuga. Kaasajal kasutatakse põhiliselt elektrilisi, varem toodeti ka gaasiküttel töötavaid termostaate.

Põhimõtteliselt võib termostaate jaotada kahte rühma: 1) õhksoojendusega ja 2) vedeliksoojendusega termostaadid. Saksa kirjanduses nimetatakse õhksoojendusega termostaate kuivatuskappideks, meil ei ole selline vahetegemine välja kujunenud*. Vedeliksoojendusega termostaatides võib kasutada kas vett, õli või glütseriini, mis ümbritseb kuivatusruumi. Uuemates termostaatides, eriti aga ultratermostaatides, pumbatakse vajaliku temperatuurini ettesoojendatud vedelik läbi kuivatusruumi ümbritseva mantli.

Praegu on agrokeemialaboratuuriumides kasutusel peamiselt õhksoojendusega termostaadid, mille kuivatusruum kujutab horisontaalasendis metallsilindrit. Kuivatusruumi maht on enamasti 27 liitrit, sinna sisse



Joon. 29. Termostaat.

* Meil nimetatakse kuivatuskappideks kuivateid, kus temperatuuri automaatne reguleerimine puudub (või kus see on vähem täpne kui termostaatides).

saab asetada kolm riulit, millele paigutatakse kuivatatavad proovid (metalltopsid, kaalukaasid, portselankausid). Termostaadi küttekeha voolutarvidus on umbes 325 vatti. Temperatuur hoitakse stabiilsena termoregulaatori abil. Mitmetes termostaatides kasutatakse bimetalregulaatorit (alumiinium ja teras). Et alumiiniumi joonpaisumise koefitsient on terase omast suurem, muutub kuumenemisel ühest kohast kokkusulatatud materjalide omavaheline asetus. Kui ühendada terasvarras, s. o. termoregulaatori üks element mehhaanilise kontaktiga, hakkab see temperatuurist sõltuvalt tööle. Temperatuuri tõustes teatava piirini lülitab terasvarras voolu välja. Jahtudes lähevad kontaktid uuesti kokku ja tekib vooluringe. Voolu välja- või sisselülitumist näitab termostaadi esiseinas asuv signaallamp. Kontaktidevahelist kaugust saab reguleerida, selleks on pöördenupp. Soovides hoida temperatuuri näiteks 100° juures, keerame pöördenupul oleva märgi pöördenuppu ümbritseval kettal oleva märgi kohale. Kuivatusruumi temperatuuri mõõtmiseks asetatakse laes paiknevasse avasse termomeeter.

Väga täpselt temperatuuri hoidvad termostaadid on varustatud märksa täiuslikumate termoregulaatoritega.

Muhvelahjud on proovide tuhastamiseks ja kuumutamiseks kõrgel temperatuuril. Tuhastamiseks on tarvis palju kõrgemat temperatuuri kui kuivatamiseks. Nii on näiteks Nõukogude Liidus toodetav muhvelahi «МП-2У» mõeldud proovide kuumutamiseks kuni 1000° juures.

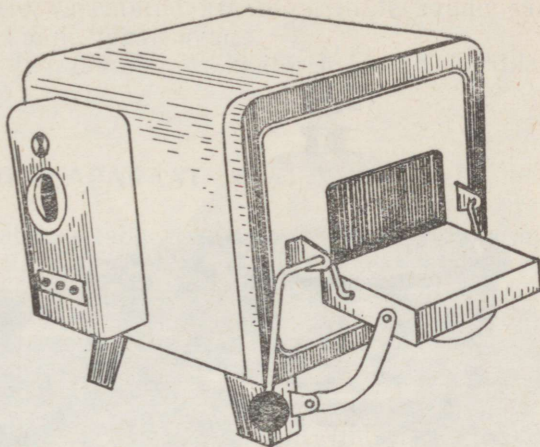
Muhvelahi (joonis 30) koosneb terasplekist vormitud korpusest, mille sisse on paigutatud küttekehaga šamottmuhvel. Korpuse ja muhvli vaheline ruum täidetakse soojust isoleeriva materjaliga. Ahju eesküljel on uks, mille sisemine pool on samuti šamotist. Ahju korpus toetub jalgadele.

Küttekeha võimsus on 2600 vatti. Ahju temperatuuri hoiab konstant-sena jällegi termoregulaator. Temperatuuri mõõtmiseks ei saa kasutada tavalisi elavhõbetermomeetreid, selleks kasutatakse termopaare koos vastavate mõõteriistadega (millivoltmeetriga).

Ahju sisse- ja väljalülitamine ning selle temperatuurirežiimi reguleerimine toimub korpuse vasakul küljel asuva lülituskilbi abil. Lülitit saab pöörata nullasendist paremale sammude kaupa. Termoregulaatori skaala on jaotatud kümnesse ossa (lülitit saab pöörata 10. sammuni), kusjuures igale osale vastab temperatuuriintervall 100°. Näiteks kui lüliti on pööratud asendini «6», peab ahju temperatuur olema 500...600°. Lülitil kohal on signaallamp, mis süttib lüliti pööramisel ükskõik mis asendisse peale nullasendi (nullasendis peab küttekeha läbiv vooluring alati katkenud olema). Lamp põleb senikaua, kuni ahju temperatuur on termoregulaatori skaalal etteantud piirini (näiteks asendi «6» puhul kuni 600°-ni) tõusnud ja kustub siis automaatselt (termoregulaator on vooluringe katkestanud). Pärast ahju mõningat jahtumist süttib lamp uuesti.

Et varemalt toodetud muhvelahjudel ei ole alati temperatuuri reguleerimiseks kirjeldatud mehhanismi, orienteerutakse ahju šamottvoodri vär-

Joon. 30. Muhvelahi.

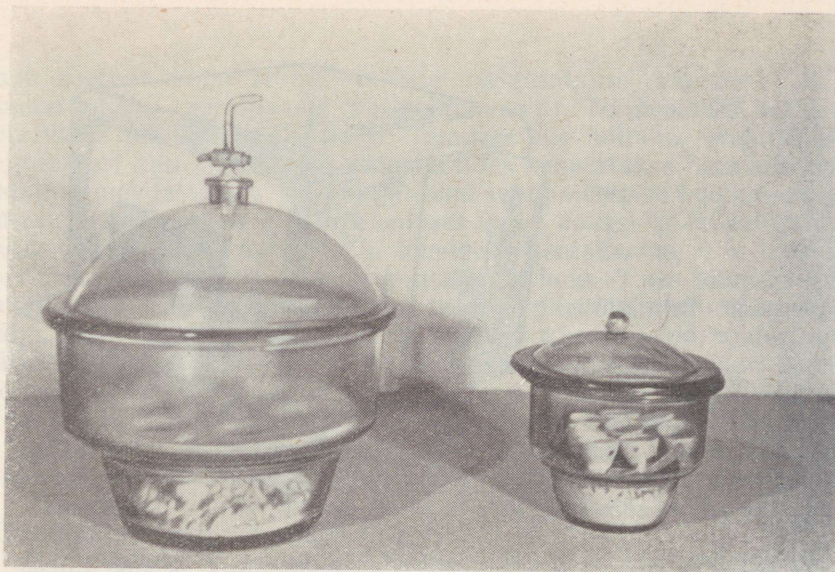


vuse järgi. Ahjude sisepind hakkab tumepunaselt hõõguma ca 525° juures, temperatuuri tõustes muutub kiirgus heledamaks.

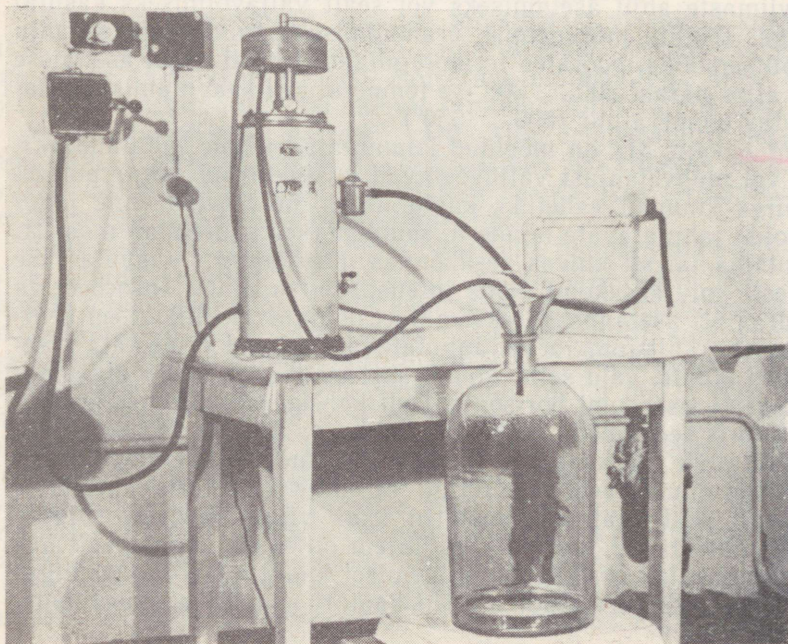
Aine tuhastamiseks muhvelahjus on vaja kuumakindlaid nõusid, portselantiigleid; viimaste ahju asetamiseks või sealt väljavõtmiseks kasutatakse tiiglitange. Tiiglite mõranemise ärahoidmiseks suurendatakse ahju temperatuuri pikkamööda, pöörates termoregulaatori lüliti algul asendisse «2» või «3» ja alles pärast $200 \dots 300^{\circ}$ -se temperatuuri saavutamist lülitatakse sisse nõutav temperatuur ($500 \dots 550^{\circ}$).

Eksikaatorid (joonis 31) on mõeldud kuumutatud nõude jahutamiseks. Termostaadist või muhvelahjust väljavõetavad kaaluklaasid resp. portselantiiglid on liiga kuumad vahetuks kaalumiseks, neid tuleb enne jahutada. Et ära hoida jahutatavate nõude niiskumist (see suurendab massi!), peab neid jahutama täiesti kuivas keskkonnas. Eksikaatoris saavutatakse praktiliselt täiesti kuiv keskkond mõne intensiivselt niiskust absorbeeriva aine ehk dehüdraatori asetamisega eksikaatori põhjale. Harilikult on selliseks aineks veevaba kaltsiumkloriid. Jahutatavaid nõusid ei asetata otsest dehüdraatori kihile, vaid selle kohal asetsevale aukudega alusplaadile, mis eksikaatori siseruumi horisontaalselt kaheks jaotab. Dehüdraatorit tuleb eksikaatoris sedamööda vahetada, kuidas ta niiskub (paakub).

Eksikaatori ülaserf ja kaas on lihvitud. Hermeetilisuse tagamiseks määratakse lihvitud pinnad veel vaseliiniga. Et õhk eksikaatoris jahtumisel hõreneb, siis tekib seal vaakuum, mistõttu kaas väga tihedasti sulgub. Vaakuum võib kujuneda nii tugevaks, et hiljem on raske kaant pealt ära nihutada. Seepärast tuleb eksikaatori sulgemisel kaant edasi-tagasi liigutada ja jätta kaane üks serv veidi üle eksikaatori suu. Et ebameeldivusi



Joon. 31. Eksikaatorid.



Joon. 32. Vee destilleerimise aparaat.

vältida, on uuemad eksikaatorid varustatud kraaniga, mille kaudu saab veidi välisõhku sisse juhtida ja kaane vabalt avada.

Proovide (tiiglite, topside) jahutamine eksikaatoris kestab harilikult 20...30 minutit.

1.7. VEE DESTILLEERIMISE APARAAT

Destilleeritud vett vajatakse laboratooriumis lahuste valmistamiseks, nõude loputamiseks ja mitmesuguseks muuks otstarbeks.

Kasutusel on mitmesuguseid vee destilleerimise aparate, kuid töötamise põhimõte on neil kõigil ühesugune: kraaniveisi muudetakse elektrilise küttekeha abil auruks ning aur kondenseeritakse uuesti veeks.

Joonisel 32 on kujutatud vee destillaator Д-4. Selle aparadi küttekeha võimsus on 3,6 kilovatti ja tootlikkus 4 liitrit destilleeritud vett tunnis.

Ülesseatud destilleerimisaparaadi käsitlemine on lihtne. Kõigepealt avatakse veekraan ja lastakse aparati nii palju vett, et see hakkaks aurustist regulaatori kaudu uuesti välja voolama. Seejärel reguleeritakse kraanivee vool selliseks, et veenivoo püsiks regulaatori väljavooluava kõrgusel. Nüüd lülitatakse küttekehha vool. Töö käigus jälgitakse, et vee äravool regulaatoriava kaudu ei katkeks. Destilleerimine katkestatakse voolu väljalülitamisega. Mõne minuti pärast keeratakse kinni ka veekraan, millest vesi aparati tuleb. Kui vaja, võib seejärel lasta veest tühjaks ka auruti, avades selle allservas oleva kraani.

2. ALGTEADMISI ANALÜÜTILISEST KEEMIAST

2.1. KEMIKAALID JA REAKTIIVID

Keemiliste protsesside tarbeks valmistatavaid tööstussaadusi nimetatakse kemikaalideks. Osa neist kasutatakse laboratoorses töös ja neid nimetatakse reaktiivideks. «Sojuzglavreaktivi» poolt turustatavad reaktiivid jaotuvad kahte rühma: 1) laiatarbelised ja 2) tellitavad. Esimesse rühma kuuluvad üldtuntud ja paljudes laboratooriumides kasutatavad reaktiivid, nagu naatriumhüdroksiid, väävelhape, kaltsiumkloriid jt., teise — suhteliselt harva ja spetsiaalseks analüüsiks vajatavad reaktiivid.

Reaktiive kaubastatakse õhukindlalt suletud klaaspurkides või -pudelites. Igal pakendil on etikett, millel on reaktiivi nimetus (mõnikord ka valem), GOST-i number, kaal, kvalifikatsioon, vabriku nimetus, väljalaske kuu ja aasta ning seerianumber.

Reaktiivid kvalifitseeritakse GOST-is ettenähtud nõuete kohaselt järgmiselt: a) keemiliselt puhas (х.ч.), b) puhas analüüsiks (ч.д.а.) ja

1145	С О Ю З Г Л А В Р Е А К Т И В		
	Кальций уксуснокислый $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Осн. в-во мин. 98% Нер. в воде в-ва макс. 0,01 „
	„ч“		Хлориды „ 0,005 „ Сульфаты „ 0,01 „ Железо „ 0,002 „ Магний „ 0,003 „ Тяж. мет. „ 0,002 „ В-ва восст. к мин. выд. исп. п.
ГОСТ 4149—48	Вес 500 гр. Партия 27	Дата VIII-66 г. ОТК	
ДОНЕЦКИЙ ЗАВОД ХИМРЕАКТИВОВ			11220 6000

c) puhas (ч.)*. Lisandeid on kõige vähem reaktiivides, mis on kvalifitseeritud keemiliselt puhtaks. Siinjuures tuleb aga teada, et niisuguste reaktiivide valmistamine on kulukas ja seepärast pole õige neid igasuguses laboratoorses töös kasutada. Harilikult piisab, kui reaktiiv on puhas või puhas analüüsiks.

Nõuded reaktiivide puhtuse suhtes on erinevad. Nii võib naatriumhüdroksiid (GOST 4328-48) kvalifikatsiooniga puhas sisaldada lisandeid kuni 6% (neist kuni 4% Na_2CO_3), analüüsiks puhas kuni 5% (neist kuni 2% Na_2CO_3) ja keemiliselt puhas kuni 1% Na_2CO_3 . Jood (GOST 4159-48) võib sisaldada 0,5% (puhas) või 0,2% (analüüsiks puhas) lisandeid.

Reaktiividega töötamisel arvestatakse järgmisi asjaolusid.

1. Tuleb hoiduda reaktiivi saastamisest. Kui reaktiivipurgi kork või kaas on sulgemisel parafiiniga üle valatud, tuleb see hoolikalt eemaldada ja nõu kaela puhta rätikuga pühkida.

Reaktiivi võetakse purgist portselanlusika, spaatli või kihnikuga. Kui reaktiiv on hügrokoopne, siis võib ta korduval õhuga kokkupuutumisel tugevasti nõu külge liituda. Kokkuliitunud tükide purustamiseks kasutatakse spaatlit või klaaspulka.

2. Kõigil nõudel, milles on reaktiivide töölahused, peab olema etikett. Etiketile kirjutatakse reaktiivi nimetus ja kontsentratsioon. Nõud suletakse korgiga. Reaktiivi kasutamisel kallatakse seda välja vajaduse järgi, tööks kulutamata reaktiivi ei tohi nõusse tagasi valada. Reaktiivi väljakallamisel peab jälgima, et seda ei satuks etiketile (kallata vastaspoolelt). Pärast kallamist kuivatatakse nõu kael filterpaberiga.

Korke tuleb laual hoida nii, et nende alaosa ei saastuks. Nõud suletakse hoolikalt pärast reaktiivi igakordset kasutamist, kusjuures eri nõude kõrke ei või ära vahetada.

3. Töölaual hoitakse ainult neid lahuseid, mida momendil kasutatakse. Kõiki reaktiive ja nende lahuste varusid säilitatakse kapis või riiulitel. Sööbivaid, mürgiseid ja tuleohtlikke reaktiive peab eriti ettevaatlikult käsitleda. Reaktiive kaalutakse puhastatud uuriklaasil või kihnikus. Selleks otstarbeks võib kasutada ka puhast paberit (sobiv on paus- või pargamentpaber). Kaalutud reaktiive ei või lahtiselt seisma jätta, need tuleb kohe lahustada.

Mürgiste reaktiivide puhul tuleb teha etiketile vastav märge.

* Mõnikord turustatakse reaktiive ka kvalifikatsiooniga «puhastatud» (оч.), «eriliselt puhas» (оч. ч.) ja «puhtaim» (в. оч.). (Sulgudes on venekeelsed tähed, mis tähistavad lühendatult kvalifikatsiooni.)

2.2. LAHUSTE KONTSESTRATSIOONI VÄLJENDAMINE JA LAHUSTE VALMISTAMINE

Reaktiive kasutatakse enamasti lahustatud kujul. Lahuseid valmistatakse analüüsimetoodikas ettenähtud kontsentratsiooniga, mida väljendatakse kas protsentides, grammides 100 ml kohta või siis normaalsuse või molaarsuse abil.

Protsentlahuseid kasutatakse harilikult sel puhul, kui suur täpsus ei ole nõutav. Kui on tarvis valmistada üks liiter 5%-list lahust, siis kaalutakse tehnilistel kaaludel 50 g ainet. See lahustatakse 950 ml-s (1000—50) vees. Seejuures arvestatakse, et vee tihedus on 1.

Praktiliselt on aga otstarbekohane (eriti lahjemate lahuste puhul) valmistada mitte protsentlahuseid, vaid lahuseid, mille kontsentratsiooniga mõeldakse grammides 100 ml kohta. Nimetatud kontsentratsioonide erinevus ei ole suur ega mõjuta agrokeemilisi analüüse. Sel puhul ei ole vaja lisatava vee hulka arvutada, vaid kaalutud ainekogus lahustatakse otseselt mõõtekolvis või viiakse sinna pärast keeduklaasis lahustamist. Aine viimiseks mõõtekolbi kasutatakse lehitrit.

Kui reaktiiv sisaldab kristallvett, peab see olema arvestatud juhendis, mille kohaselt lahust valmistatakse. Sisuliselt sama kontsentratsiooniga lahuse saame 10 g Na_2HPO_4 või 25,2 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ lahustamisel, esimest peetakse aga 10%-liseks, teist 25,2%-liseks, kui lahust on valmistatud 100 g. Niisugune lahkumine tuleneb vastuvõetud üldpõhimõttest, et protsentlahuse kontsentratsioon näitab, mitu grammi ainet (kas kristallveega või ilma) on 100 g lahuses.

Mõnede ainete protsentlahuseid valmistatakse tihedust arvestades. Harilikus laboratoorses praktikas talitatakse nii tugevate mineraalhapete ja aluste puhul. Kontsentreeritud väävel-, lämmastik- või soolhapet ei valmistata mitte tahkel, vaid vedelal kujul. Nad ei sisalda 100% hapet, vaid on hapete küllastunud vesilahused. Et lahuste tihedus sõltub kontsentratsioonist (kui lahustatud aine tihedus ei ühti vee omaga), saab vastavat tabelit (vt. lisa 4 ja 5) kasutades valmistada tiheduse alusel vajalikke protsentlahuseid.

Tihedust mõõdetakse areomeetriga. Igal areomeetril on oma mõõteulatus. Leidnud tabelist vajaliku tiheduse, valitakse sobiv areomeeter. See asetatakse skaalaosaga ülespidi pooleliitrisesse silindrisse valatud lahusesse, mille tihedust määratakse. Mõõtmisel peab areomeeter vabalt ujuma, ta ei tohi silindri seinu puudutada. Lugem tehakse lahuse meniski ülemise serva järgi.

Paralleelselt areomeetri lugemiga tuleb fikseerida ka lahuse temperatuur, sest tihedus on viimasest sõltuv. Tabeli andmed on toodud lahuste kohta, mille temperatuur on 20°.

Kui tabelis ei ole areomeetrilt loetud arvu, siis leitakse lahuse kont-

sentratsioon kahe lähema suuruse interpoleerimisel. Oletame näiteks, et NaOH-lahuse tiheduseks mõõdetakse 1,248. Tabelis on lähimateks arvudeks 1,2411 ja 1,2520, millele vastab kontsentratsioon vastavalt 22 ja 23%. Järelikult: iga 0,0109 (1,2520—1,2411) tiheduse ühikule vastab 1 (23—22)%. Mõõdetud tihedus erineb kõrgemast (1,252) tabeliarvust 0,004 ühiku võrra, järelikult

0,0109 tiheduseühikut vastab 1%-le

0,004 " " x "

$$x = \frac{1 \cdot 0,004}{0,0109} = 0,37\%$$

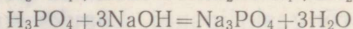
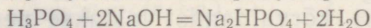
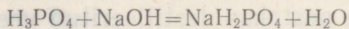
Siit saame NaOH-lahuse kontsentratsiooniks 23—0,37=22,63%. Kontsentreeritud hapete ja aluste lahjendamisel võib lähtuda tabelist 1.

Tabel 1

Ühe liitri lahuse valmistamiseks vajaminev kontsentreeritud happe või aluse kogus (ml)

Happe või aluse nimetus	Tihedus	Valmistatava lahuse kontsentratsioon (%)					
		25	20	10	5	2	1
Soolhape	1,19	635	497	237	115,5	45,5	23,0
Väävelhape	1,84	168	130	61	29,0	11,5	6,0
Lämmastikhape	1,40	313	244	115	56,0	22,0	11,0
Äädikhape	1,05	248	197	97	48,0	19,0	9,5
Ammoniaagilahus	0,91	lahjendamata	814	422	215,0	87,0	44,0

Tiitrimislahused. Tiitrimislahusteks nimetatakse lahuseid, mille ühes milliliitris on äärmiselt täpne kogus lahustunud ainet. Tavaliselt mõõdetakse seda lahustunud aine kogust milligrammekvivalendiga. Ühte milligrammekvivalenti läheb nii mitu milligrammi mingit ainet, kui suur on selle aine ekvivalent. Ekvivalent aga näitab aine kaalulist hulka, mis reaktsioonis on samaväärne 8 kaaluosa hapnikuga või 1,008 kaaluosa vesinikuga. Aine ekvivalent sõltub reaktsiooni iseloomust. Näiteks võib ortofosforhape reageerida NaOH-ga järgmiste võrrandite kohaselt:



Esimeses reaktsioonis reageerib üks fosforhappemolekul ühe NaOH molekuliga. Et NaOH on ühealuseline (Na asendab üht vesinikuaatomit), siis on selles reaktsioonis fosforhappe ekvivalent võrdne tema molekulmassiga, s. o. 98.

Teises reaktsioonis reageerib üks fosforhappemolekul kahe NaOH molekuliga, järelikult on tema ekvivalent $\frac{98}{2} = 49$.

Kolmandal juhul on aga fosforhappe ekvivalent $\frac{98}{3} = 32,67$.

Üldiselt on vahetusreaktsioonide puhul happe, aluse ja soolade ekvivalent võrdne molekulmassiga, mis on jagatud reaktsioonist osavõtvate vesinikioonide (aatomite) arvuga.

Redoksreaktsioonides reageeriva aine ekvivalent on võrdne molekulmassiga, mis on jagatud elektronide arvuga, mille saab juurde üks oksüdeerija osake (molekul, aatom, ioon) või kaotab üks redutseerija osake. Lahuse normaalsus näitab lahustunud aine grammekvivalentide hulka ühes liitris.

Kui ühes liitris lahuses on 1 grammekvivalent (resp. 1 ml-s 1 mg-ekv.) lahustunud ainet, siis nimetatakse sellist lahust ühenormaalseks lahuseks. Kui lahustunud ainet on samas koguses võetud lahuses 10 korda vähem, on lahus detsinormaalne (0,1-normaalne) ja kui 100 korda vähem, siis sentinormaalne (0,01-normaalne). Kõige enam kasutatakse laboratoorses töös detsinormaalset tiitrimislahuseid. Kui on tegemist uuritava aine väikeste kogustega, tiitritakse sentinormaalsete lahustega.

Normaalsuse lühendatud tähiseks on täht *N*. Nii näiteks kirjutame 1 *N* H₂SO₄, 0,1 *N* NaOH jne.

Et tiitrimislahuseid oleks kergem valmistada, kaalutakse vabrikus 0,1 grammekvivalenti ainet klaasampullidesse, mis seejärel pealt kinni joodetakse. Selliseid ampulle nimetatakse fiksaanalideks. 0,1 *N* tiitrimislahuse valmistamiseks tuleb ampulli sisu lahustada destilleeritud vees, nii et saaksime kokku ühe liitri lahust. Selleks võetakse liitrine mõõtekolb ja asetatakse peale lehter (mõlemad olgu destilleeritud veega loputatud). Lehtrisse pannakse eriline terava otsaga klaaspulk (on fiksaanaali karbis), mis keskel asuva laiema kohaga jääb toetuma lehtri koonusja osa külgedele. Ampull pestakse puhtaks ja lüüakse vastu lehtrisse asetatud klaaspulka katki. Pärast seda lüüakse teise terava otsaga klaaspulgaga katki ka ampulli ülemine ots või tehakse talle külje peale auk. Selle augu kaudu puhutakse ampulli pesupudelist destilleeritud vett, kuni see on täielikult puhtaks pestud. Siis kõrvaldatakse ampull ja pestakse destilleeritud veega korralikult puhtaks ka lehter. Pärast lehtri kõrvaldamist lastakse pesupudelist destilleeritud vett kuni mõõtekolvi rõngaskriipsuni. Lõpuks suletakse mõõtekolb korgiga ja segatakse saadud lahus hästi segi.

Kui tahetakse valmistada 1 *N* lahust, lahustatakse 0,1 grammekvivalenti ainet kuni 100 ml mahuni, 0,01 *N* lahuste saamiseks mõõdetakse vajaduse kohaselt 10, 50 või 100 ml 0,1 *N* lahust ja lahjendatakse seda destilleeritud veega vastavalt kuni 100, 500 või 1000 ml mahuni, s. o. kümme korda.

Laboratoorium võib tellida järgmisi fiksanaale: H_2SO_4 , HCl , NaOH , KOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaCl , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KMnO_4 , AgNO_3 , NH_4CNS , KCNS , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NaCNS , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, I_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, KCl , KI , NH_4Cl , K_2CO_3 , KIO_3 .

Kõik tiitrimislahused ei ole püsivad, aja jooksul nende kontsentratsioon muutub. Alused imevad kergesti endasse süsihappegaasi, mistõttu nende aluselisis väheneb. Seepärast peavad NaOH - või KOH -tiitrimislahused olema kaitstud CO_2 juurdepääsu eest. Kõige tundlikum on aga KMnO_4 -lahus. Tugeva oksüdeerijana hapendab ta väga paljusid aineid, millega ta kokku puutub. Ka harilik destilleeritud vesi sisaldab vähestes kogustes aineid, mis aeglaselt kaaliumpermanganaati redutseerivad. Seetõttu tuleb kaaliumpermanganaadi tiitrimislahuse valmistamisel lahust soojendada ühe tunni jooksul kuni keema hakkamiseni ja tekkinud MnO_2 sade välja filtreerida. Mangaandioksiid soodustab kaaliumpermanganaadi lagunemist. On arusaadav, et pärast filtreerimist tuleb määrata lahuse normaalsus. Seda tehakse oblikhappe või selle naatriumisoola abil (väävelhappe juuresolekul).

Kaaliumpermanganaat on ka valguse suhtes tundlik, mistõttu teda tuleb tumedas pudelis hoida. Kui eelmisest KMnO_4 -tiitrimislahuse tarvita- misest on mitu päeva möödunud, siis tuleb enne tema järjekordset kasuta- mist normaalsus uuesti määrata.

Molaarse lahuste puhul mõõdetakse lahuses sisalduvat lahustunud ainet moolides. Lühidalt tähistatakse molaarsust tähega M . Ka siin, nagu normaalsete lahuste puhul, võib rääkida detsi- (0,1) ja senti- (0,01) molaarsest lahusest või mingi muu arvu kordsest molaarsest lahusest, näiteks võib olla tegemist 0,1438-molaarse lahusega. Analüütilises töös kasutatakse molaarseid lahuseid harvem kui normaalseid või protsent- lahuseid.

Mõnikord väljendatakse lahuste kontsentratsiooni ka *molaalsuse* abil. Ühemolaalse lahuse valmistamiseks võetakse üks mool ainet, mis lahus- tatakse 1000 g lahustajas.

Lahuste lahjendamine. Tihti tuleb vajaliku kontsentratsiooniga lahus valmistada suurema kontsentratsiooniga lahusest selle lahjendamise teel. Sel juhul kehtib valem:

$$c_1 p_1 + c_2 p_2 = c(p_1 + p_2)$$

kus c_1 ja c_2 on segatavate lahuste kontsentratsioon (%),
 p_1 ja p_2 — segatavate lahuste mass (g),
 c — saadava lahuse kontsentratsioon (%).

Vastavalt vajadusele võib välja arvutada ükskõik missuguse võrduse liikme, kui neli liiget on teada. Praktilise töö juures tuleb aga leida alg-

lahuse hulk, et saada kindel kogus vajaliku kontsentratsiooniga lahust. Järelikult:

$$p_1 = \frac{c(p_1 + p_2) - c_2 p_2}{c_1}$$

Enne lahuse lahjendamist määrame kindlaks, kui palju me tahame lahjendatud lahust saada. Seega $p_1 + p_2$ on teada ja

$$p_1 = \frac{cp - c_2 p_2}{c_1}$$

Juhul kui lahust lahjendatakse veega, siis $c_2 = 0$ ja $p_1 = \frac{cp}{c_1}$.

Kui p_2 pole teada, väljendatakse see p ja p_1 abil, sest $p_2 = p - p_1$.

Valemi on teisendanud inglise matemaatik Pearson järgmiseks:

$$p_1 = p \cdot \frac{c - c_2}{c_1 - c_2}$$

Näide. 39,8 ja 22,4%-listest lähtelahustest tuleb valmistada 800 g 29,6%-list lahust. Kui palju tuleb kumbagi lähtelahust võtta?

$$p_1 = 800 \cdot \frac{29,6 - 22,4}{39,8 - 22,4}$$

$$p_1 = 331 \text{ g}$$

$$p_2 = 800 - 331 = 469 \text{ g}$$

Vastus: 39,8%-list lahust tuleb võtta 331 ja 22,4%-list lahust 469 g.

Antud näide ei ole tüüpiline selle tõttu, et lahuseid harilikult ei kaaluta, vaid mõõdetakse. Seega peaksime nüüd lahuste tihedust arvesse võttes leidma nende mahu.

See tehe langeb ära, kui protsentlahuse asemel valmistatakse lahuse kontsentratsiooniga, mida väljendatakse grammides 100 ml kohta. Valemis tähistab nüüd c kontsentratsiooni g/100 ml ja p lahuse ruumala.

Näide. Segatakse 60- ja 10%-list lähtelahust, et saada 5 liitrit 40%-list segu. Mitu liitrit peab kumbagi lähtelahust võtma, kui kontsentratsioon on antud mahuprotsentides?

$$p_1 = 5 \cdot \frac{40 - 10}{60 - 10}$$

$$p_1 = 3 \text{ liitrit}$$

$$p_2 = 5 - 3 = 2 \text{ liitrit}$$

Vastus: Segada tuleb 3 liitrit 60%-list ja 2 liitrit 10%-list lähtelahust.

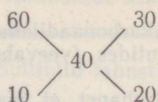
Võrrandist meeldejääävam on nn. Pearsoni ruut:

$$\begin{array}{ccc} c_1 & & p_2 \\ & \diagdown & \diagup \\ & c & \\ & \diagup & \diagdown \\ c_2 & & p_1 \end{array}$$

$$\text{kus } p_2 = c - c_2$$

$$p_1 = c_1 - c$$

Asetades viimases näites toodud arvud Pearsoni ruutu, saame:



s. t. segus on 30 mahuosa 60%-list ja 20 mahuosa 10%-list lähtelahust.

Et kokku on 50 mahuosa (=100%), siis 60%-list lähtelahust tuleb võtta 60% ($\frac{30}{50} \cdot 100$) ja 10%-list lähtelahust 40% ($\frac{20}{50} \cdot 100$). 5 liitri segu valmistamiseks on tarvis seega $5 \cdot 60\% = 3$ liitrit 60%-list ja $5 \cdot 40\% = 2$ liitrit 10%-list lähtelahust. Seega saime sama tulemuse mis eespool.

Laboratoorses töös kasutatavate väävel-, sool-, lämmastik-, fosfor- ja äädikhape ning ammoniaagilahuse lahjendamisel võib talitada nii, et leiame tabelist (vt. lisa 4 ja 5) protsentlahusele vastava kontsentratsiooni grammides ühe liitri kohta.

Näide. Eesmärgiks on saada 3 liitrit 25%-list soolhappelahust. Kui palju tuleb selleks võtta kontsentreeritud soolhapet ja kui palju vett?

Tabelist leiame, et 25%-lise soolhappe ühes liitris on 281 g HCl. Et meil on vaja 3 liitrit niisugust hapet, siis peab võetav kontsentreeritud lahus sisaldama $3 \cdot 281 = 843$ g HCl. Ühes liitris 37%-lises soolhappes on 438 g HCl. Järelikult peame kontsentreeritud soolhapet võtma $843 : 438 = 1,925$ liitrit ja vett $3 - 1,925 = 1,075$ liitrit.

Kontsentreeritud hapete (eriti väävelhappe) veega (või madala kontsentratsiooniga happega) lahjendamiseks ei saa Pearsoni ruutu kasutada, kuna segamisel lahuse ruumala muutub.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Mida mõistetakse kemikaalide all?
2. Mis on reaktiivi mõiste keemialaboratooriumis?
3. Kuidas hoida reaktiive?
4. Nimetage mõned reaktiivid, millega peab eriti hoolikalt ümber käima.
5. Missugused on tõelised, missugused «ekslikud» protsentlahused?
6. Miks väljendatakse lahuste kontsentratsiooni normaalsuse ja molaarsuse abil?
7. Millal kasutatakse protsent- ja millal normaallahuseid?
8. Mitu grammi H_2SO_4 ja K_2CO_3 on vastavate 10%-liste lahuste ühes liitris?
9. Kui palju $KMnO_4$ tuleb lahustada ühes liitris, et saada 0,1 N lahus?
10. Kui palju oblikhapet ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$) tuleb lahustada ühes liitris, et saada 0,2 N lahus?
11. 60%-lisest lämmastikhapest valmistatakse 4 liitrit 20%-list lahust. Mitu liitrit hapet tuleb lahjendamiseks võtta?
12. Segatakse 500 ml soolhapet tihedusega 1,1837 ja 400 ml soolhapet tihedusega 1,0625. Mitme protsendiline soolhape saadakse, kui arvestada, et lahuse ruumala sel puhul ei muutu?
13. Lahjendamisel peab 60%-lisest lämmastikhapest valmistama 30 liitrit 15%-list hapet. Kui palju vett kulub lahjendamiseks?
14. 200 kg-st 18%-lisest keedusoolalahusest aurutatakse 40 kg vett ära. Kui suur on nüüd lahuse kontsentratsioon?

15. 7,864 g keedusoola lahustatakse vees, pärast seda viiakse lahuse maht 200 ml-ni. Kui suur on lahuse molaarsus?
16. 14,52 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ lahustamisel saadakse 30 ml naatriumkarbonaadilahust. Lahuse tihedus on 1,16. Milline on lahuse kontsentratsioon protsentides (veevabale Na_2CO_3 -le arvestades) ja kui suur on lahuse molaarsus?
17. Mitme milliliitri veega tuleb lahjendada 60 g 42%-list lämmastikhapet, et saada 12%-line hape?
18. Mitu milliliitrit 20%-list fosforhapet on vaja, et saada:
- 4 liitrit 0,1 M lahust;
 - 500 g 10%-list lahust?
19. Mitu grammi hõbedat sisaldab 50 ml 0,2 M AgNO_3 -lahust?
20. Arvutage järgmiste lahuste molaarsus:

	Kontsentratsioon protsentides	Tihedus
FeCl_3	25,0	1,234
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	16,0	1,112
AgNO_3	40,0	1,474
ZnSO_4	8,0	1,084

21. Mitu milliliitrit 95%-list (mahuprotsenti) etüülalkoholi kulub 825 ml 40%-lise (mahuprotsenti) etüülalkoholi saamiseks?

2.3. KVALITATIIVNE ANALÜÜS AGROKEEMIAS

Kvalitatiivse analüüsi ülesandeks on uuritava aine või sellesse kuuluvate elementide (ioonide) kindlakstegemine.

Agrokeemias kasutatakse kvalitatiivset analüüsi väetiste, mineraal-söötade jms. identifitseerimisel.

Kvalitatiivseks analüüsiks võib kasutada ainet kõigis agregaatolekuis. Kui uuritav aine on tahke, siis püütaksegi seda kõigepealt värvuse, lõhna, tiheduse, kristallide kuju jne. põhjal ära tunda. Näiteks on sinine värvus ja kristalne struktuur vaskvitriolile nii iseloomulik, et sellest sageli piisab tema äratundmiseks.

Heaks abiks on ka leegi värvimise reaktsioon. Värvuseta leegi värvivad naatriumisoolad kollaseks, kaaliumisoolad violetseks, kaltsiumisoolad tellispunaseks.

Põhiliselt kasutatakse kvalitatiivseks analüüsiks siiski lahuseid. Lahustatakse vees, hapetes või mõnes muus sobivas lahustis. Juba aine lahustamine annab tugipunkte tema äratundmiseks. Näiteks kui aine hakkab hapetes lahustamisel kihisema (CO_2 eraldumine), on see tõendiks, et tegemist on mingi karbonaadiga, agrokeemia praktikas harilikult kaltsiumkarbonaadiga. Ka aine lahustuvus on signaaliks. Kaltsiumdivesinikfosfaat $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ lahustub hästi vees, kaltsiumvesinikfosfaat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) lahustub nõrkades hapetes, trikaltsiumfosfaadi $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ lahustamiseks on aga vaja tugevat hapet.

Katioonide klassifikatsioon

Sulfiidid lahustuvad vees		Sulfiidid (või nende asemel tekkivad hüdroksiidid) ei lahustu vees			
Karbonaadid lahustuvad vees *	Karbonaadid ei lahustu vees	Sulfiidid (või nende asemel tekkivad hüdroksiidid) lahustuvad lahjendatud hapetes	Sulfiidid ei lahustu lahjendatud hapetes		
I rühm	II rühm	III rühm	IV rühm	V rühm	
K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺	Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	1. alarühm Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , kloriidid ei lahustu vees	2. alarühm Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺ , kloriidid lahustuvad vees	Sulfiidid lahustuvad Na ₂ S toimel Hg ₂ ²⁺ , As ⁵⁺ , As ³⁺ , Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , Sn ⁴⁺
Rühmareaktiivi ei ole	Rühmareaktiiv (NH ₄) ₂ CO ₃	Rühmareaktiiv (NH ₄) ₂ S	Rühmareaktiiv H ₂ S (HCl manulusel), 1. alarühma eraldav reaktiiv HCl	Rühmareaktiiv Na ₂ S	

Uuritava aine lahusele reaktiivi lisades taotletakse mingit välist efekti, mis kaasneks nende omavahelise reaktsiooniga. Niisugusteks muutusteks on:

- gaasi eraldumine,
- sademe tekkimine,
- lahuse värvuse muutumine.

Süsteemikindla reaktiivide kasutamisega on võimalik kindlaks teha mistahes iooni esinemist uuritavas aines.

Kvalitatiivsel analüüsil kasutatavaid katioonide klassifikatsioone on mitu. Üheks levinenumaks on aga tabelis 2 toodud jaotus.

Agrokeemilise materjali praktiline kvalitatiivne analüüs ei vaja igakord kõigi katioonide kontrolli. Nii jäävad enamasti kõrvale rasked metallid, huviobjektiks on aga peamiselt K^+ , Na^+ , NH_4^+ ja Ca^{2+} , s. t. I ja II rühma katioonid. Seepärast kasutatakse süsteemikindlat katioonide

* Magneesiumkarbonaat lahustub ammooniumisoolade manulusel.

nääramist agrokeemia laboratooriumides haruharva. Kui aga niisugune analüüs on vajalik, talitatakse järgmiselt.

1. Uuritavale lahusele lisatakse soolhapet. Kui lahuses on IV rühma esimese alarühma ioone, sadestuvad need välja.

2. Filtraadist (kui tekib kloriidide sade ja see eraldatakse) juhitakse läbi väävelvesinikgaasi. Selle tulemusena sadestuvad V ja IV rühma 2. alarühma katioonid. Sademele lisatakse Na_2S -lahust, milles lahustuvad V, ei lahustu aga IV rühma katioonide sulfiidid.

3. Seejärel neutraliseeritakse ammooniumhüdrosiidiga filtraat, mis saadi pärast IV ja V rühma katioonide eemaldamist. Pärast neutraliseerimist lisatakse III rühma reaktiivi, s. o. ammooniumsulfiidi. Kui lahuses on vastavad ioonid, siis sadestuvad need sulfiidide või hüdrosiididena $[\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3]$.

4. Kui III rühma katioonid on välja sadestatud (või kui neid üldse ei olnud), siis kõrvaldatakse ammooniumsulfiidi liig äädikhappega keetes ja sadestatakse II rühma katioonid ammooniumkarbonaadiga. Sademe eraldamisel saadud filtraati jäävad I rühma katioonid. Erandi peab tegema NH_4^+ jaoks, sest see viiakse analüüsi käigus reaktiividega sisse, mistõttu teda ei saa nüüd enam määrata. Seepärast peab NH_4^+ määrama eraldi omaette alglahuse portsjonis.

Kui rühmad on lahutatud, tehakse igasse rühma kuuluv katioon kindlaks reaktiiviga, mis annab ainult selle iooniga sademe (või värvilise lahuse) või millega tekkiv sade on teiste katioonidega tekkivast sademest kergesti eristatav (erinev värvus, erinev lahustuvus jms.).

Anioonide määramisel kasutatakse klassifikatsiooni, mis põhineb nende baariumi- ja hõbedasoolade lahustuvusel (tabel 3). Nagu katioonide puhul, ei määrata agrokeemilises analüüsis harilikult ka kõiki anioone, vaid ainult neid, mis analüüsijat väetistes, mullas või söötades huvitab. Niisugusteks ioonideks on PO_4^{3-} , $(\text{HPO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-)$, NO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} .

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Mis eesmärk on kvalitatiivsel analüüsil agrokeemias?
2. Missugustes reaktsioonides vabaneb gaas? Tooge mõni näide gaasi eraldumisega kaasnevaist reaktsioonidest, mida tuleb kasutada agrokeemilisel kvalitatiivsel analüüsil.
3. Nimetage mõned reaktsioonid, mille tulemusena lahus värvub või tekib värviline sade.
4. Kuidas teha kindlaks mõningate ioonide olemasolu nende leegi värvimise reaktsiooni järgi?
5. Missuguseid laboratoorseid vahendeid vajatakse kvalitatiivsel analüüsil?
6. Missuguseid ioone võib leida sööda põletamisel järelejäänud tuha lahuses?
7. Miks ei saa määrata ammoonium- ja nitraatiooni pärast proovi tuhastamist?
8. Kas lahuses, mis on saadud tuha lahustamisel soolhappega, saab kindlaks teha karbonaatiooni olemasolu?
9. Miks ei ole I rühma katioonide jaoks spetsiaalset rühmareaktiivi?

Anioonide klassifikatsioon

Rühm	Rühma iseloomustus	Rühma moodustavad anioonid	Rühmareaktiiv
I	Baariumisoolad on vees raskesti lahustuvad	SO_4^{2-} (sulfaatioon) SO_3^{2-} (sulfiitioon) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (tiosulfaatioon) CO_3^{2-} (karbonaatioon) PO_4^{3-} (fosfaatioon) AsO_4^{3-} (arsenaatioon) AsO_3^{3-} (arsenitioon) BO_2^- või $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (metaboraatioon või tetraboraatioon) CrO_4^{2-} (kromaatioon) F^- (fluoriidioon) SiO_3^{2-} (silikaatioon) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (oksalaatioon) jt.	BaCl_2 neutraalses või nõrgalt aluselises lahuses
II	Hõbedasoolad on vees ja lahjendatud HNO_3 -s raskesti lahustuvad *	Cl^- (kloriidioon) Br^- (bromiidioon) I^- (jodiidioon) S^{2-} (sulfiidioon) SCN^- (tiotsüanaatioon) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ [heksatsüanoferraat(II)-ioon] $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ [heksatsüanoferraat(III)-ioon] jt.	AgNO_3 HNO_3 manulusel
III	Baariumi- ja hõbedasoolad lahustuvad vees	NO_3^- (nitraatioon) NO_2^- (nitritioon) CH_3COO^- (atsetaatioon) MnO_4^- (permanganaatioon) jt.	Rühmareaktiivi pole

* Hõbesulfiid lahustub soojendamisel HNO_3 -s.

10. Iseloomustage raud(II)sulfaati, raud(II)karbonaati, raud(II)kloriidi, raud(III)-hüdroksiidi, raud(III)kloriidi.

11. Iseloomustage vasksulfaati, vaskkarbonaati, vaskkloriidi, vaskhüdroksiidi.

12. Missuguste omadustega on alumiiniumhüdroksiidi sade? Kuidas mõjutab alumiinium mulla omadusi?

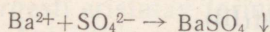
2.4. KVANTITATIIVSE ANALÜÜSI PÕHIMÕTTED

2.4.1. KAALANALÜÜS (GRAVIMEETRIA)

Et toitainetesisaldust mullas, taimedes või loomsetes saadustes väljendatakse harilikult protsentides, siis on loogiline, et analüüsi lõpptulemusena kaalutakse uuritava aine või elemendi (resp. nende reaktiivi lisamisel tekkiva ühendi) kogus. Sellel põhinebki kaalanalüüs. Kõigepealt lahustatakse analüüsitav koostisosa vees või mõnes teises vedelikus, seejärel sadestatakse see reaktiiviga, sade filtreeritakse, pestakse, kuivatatakse ja kaalutakse analüütilistel kaaludel. Sademe hulgast lähtudes leitakse analüüsitava aine (elemendi) sisaldus. Näiteks baariumi määramisel sadestatakse see baariumsulfaadina, mis kaalutakse. Et baariumsulfaadis on 58,84% baariumi, siis on baariumsulfaadi massist kerge baariumi massi välja arvutada.

Kaalanalüüs, mis on kvantitatiivse analüüsi vanim meetod, on tänapäeval laboratoorses töös tagaplaanile jäänud, sest ta on aeganõudev. Siiski ei saa ka kaasaegne analüütiline keemia läbi ilma gravimeetriata.

Sadestumisreaktsioonid. Kõige harilikumaks lahustamiskeskonnaks on vesi, milles lahustunud aine molekulid suuremal või vähemal määral dissotsieeruvad. Kui viia sellisesse keskkonda reaktiiv, mis seal samuti dissotsieerub, võib toimuda sadestumisreaktsioon. Baariumi sadestamist kujutatakse järgmise ioonvõrrandiga:



Sadestumisreaktsioon ei ole siiski kunagi päris täielik. Alati jääb väike osa ioone lahusesse. Analüütilises keemias mõõdetakse seda osa lahustuvuskorrutisega. Mida väiksem on mingi ühendi lahustuvuskorrutis, seda sobivam on see ühend kaalanalüüsiks. Väga väike lahustuvuskorrutis ise loomustab sulfiide (mooli liitris lahuses):

Bi_2S_3		$1,6 \cdot 10^{-72}$
HgS		$4 \cdot 10^{-53}$
Ag_2S		$1 \cdot 10^{-49}$
Cu_2S		$2 \cdot 10^{-47}$
Hg_2S		$1 \cdot 10^{-45}$
CuS		$8,5 \cdot 10^{-45}$

Ka mitmete hüdroksiidide lahustuvuskorrutis on väga väike:

$\text{Sn}(\text{OH})_4$		$1 \cdot 10^{-56}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$		$4 \cdot 10^{-38}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$		$1 \cdot 10^{-30}$

(kaltsiumhüdroksiidi lahustuvuskorrutis on suhteliselt suur — $5,5 \cdot 10^{-6}$).

Sulfaatide lahustuvuskorrutus on märksa suurem:

BaSO ₄	1 · 10 ⁻¹⁰
PbSO ₄	2 · 10 ⁻⁸
SrSO ₄	3,8 · 10 ⁻⁷
CaSO ₄	6,1 · 10 ⁻⁵

Lahustuvuskorrutus sõltub temperatuurist, harilikult on see kõrgemal temperatuuril suurem.

Sadestamistehnika. Harilikult kasutatakse sadestamiseks keeduklaase. Et sade paremini tekiks, peab silmas pidama mõningaid asjaolusid.

On soovitatav kasutada sadestamiseks keskmise kontsentratsiooniga lahuseid. Liiga kontsentreeritud lahuses ei teki suuri kristalle, sest kristalltuumakeste omavaheline hõõrdumine on suur. Liiga lahjade lahuste korral võib tekkida kolloidne sade.

Reaktiivi lisatakse aegamööda ja oodatakse lahust klaaspulgaga segades, kuni tekivad kristalltuumad. Lahuse soojendamine soodustab kristalltuumakeste teket. Pärast seda, kui kristalltuumad on korralikult tekkinud, lisatakse ülejäänud reaktiiv. Reaktiivi peab olema rohkem kui sadestamiseks otseselt vaja läheb, sest reaktiivi liias väheneb sademe lahustuvus.

Sadet ei filtreerita kohe, vaid lastakse tal teatav aeg seista. Seismisel sade valmib, s. t. suuremad kristallid koguvad enda külge lahuses olevaid peenemaid kristalle. Sadet lastakse seista soojas kohas, kusjuures keeduklaas kaetakse filterpaberi või uuriklaasiga, et vältida lisandite sattumist analüüsitava materjali.

Tekkinud sademe iseloom oleneb aineist, kuid ka sadestamistingimustest. Eristatakse kolloidset, amorfset ja kristalset sadet. Kolloidne sade on omane raud- ja alumiiniumhüdroksiididele. Sellises sademes on palju hüdraatvett. Kolloidne sade on väga pindaktiivne, ta võib oma pinnale adsorbeerida lahuses leiduvaid ioone, mis ei ole enam väljapestavad. Kui võõraid ioone ei ole lahuses liiga palju, võib sadestamiskeskonda lisada ammooniumkloriidi. Ammooniumioonid tõrjuvad teised katioonid geeli pinnalt välja, neid endid on aga hiljem sademe kuumutamise abil kerge kõrvaldada. Kui aga lahuses on võõraid ioone rohkesti, peab sademe uuesti lahustama ja teist korda ammooniumkloriidi juuresolekul sadestama. Amorfses sademes puudub hüdraatvesi, osakesed on aga väikesed ja neid on raske filtreerida. Kaalanalüüsiks sobivad kristalsed sademed, eriti jämedateralised. Kristalse sademe annavad baariumsulfaat, kaltsiumoksalaat jne. Kristallide suurust on võimalik sadestamistingimustega mõjutada.

Sademe filtreerimine. Sade eraldatakse lahusest filtreerimise teel. Filtrina kasutatakse kõige sagedamini filterpaberit, kuid ka poorseid klaas- ja portselanfiltreid. Filterpaberit valmistatakse mitmesuguse poorsusega. Peale poognatena turustatava suuremapoorilise filterpaberi on

kasutusel ka valmisfiltrite pakid (tavaliselt 100 tükki pakis). Valmisfiltreid valmistatakse pooride diameetriga 1...10 mikronit, kusjuures poorsust tähistatakse pakki ümbritseva lindi värvusega. Kõige suuremate pooridega filterpaberite pakid on ümbritsetud musta, punase või roosa lindiga. Keskmise poorsusega filterpaberi pakid on valge lindiga ja tihe filterpaber sinise lindiga. Kollase lindiga märgistatakse rasvavaba filterpaberit. Valmisfiltrid erinevad ka läbimõõdu poolest (5,5; 7; 9; 11; 12,5 ja 15 cm).

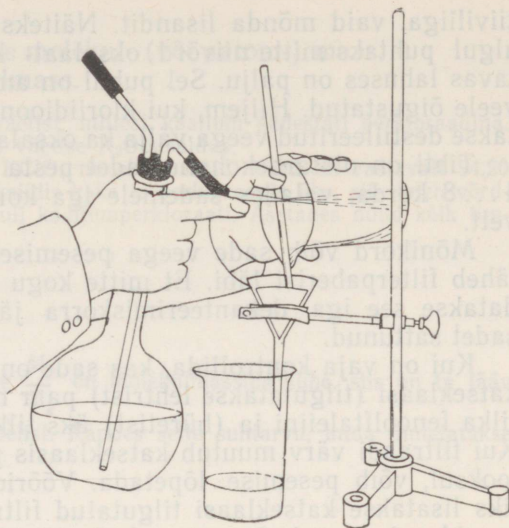
Filterpaberipakendil on näidatud ka ühe filtri tuhasisaldus. Kui selles suurus on peale koma neli nulli, peetakse filtreid tuhavabadeks. Tuhavabu filtreid läheb vaja siis, kui sadet on vaja põletada ja jääk kaaluda. Näiteks kui pakendile on märgitud, et ühe filtri tuha mass on 0,00007 g, siis räägitakse tuhavabast filtrist, kui aga seal leiduv arv on võrdne 0,0003 grammiga, siis on tegemist hariliku filterpaberiga.

Filtreerimiseks vajatakse peale filterpaberi veel lehtrit ja filtraadi kogumiseks keeduklaasi või lamedapõhjalist kolbi. Kui filtreeritakse keeduklaasi, siis on tarvis lehtri toetamiseks veel portselankolmnurka või laboratooriumistatiivi. Kolbi filtreerimisel viimaseid vaja ei lähe, sest lehter toetub siis kolvi suule. Selle viisi paheks on asjaolu, et õhu vaba juurdepääsu puudumise tõttu on filtreerumine aeglane.

Lehtri valikul tuleb arvestada sademe hulka. Kui sadet on vähe (näiteks kaltsiumi määramisel), tuleb valida väiksema läbimõõduga lehter, sest suure lehtri puhul jäävad sademeosakesed filtri ülemisele äärelle, kus nad on raskemini puhtaks pestavad. Rohke sademe olemasolul (näiteks alumiiniumi määramisel) võib liiga väikese lehtri korral osa sademest kergesti üle filtri ääre minna. Et filtreerimise kiirus oleneb torus moodustuva filtraadisamba pikkusest, siis on eelistatavamad pika toruga lehtrid.

Filterpaberi suurus peab olema kooskõlas lehtri suurusega. Tuleb arvestada, et filterpaberi ülemine serv peab jääma lehtri servast 5...10 mm võrra madalamale ja et sade ei ulatuks üle kolmandiku filterpaberi kõrgusest. Valinud sobiva filterpaberi, murtakse see algul kahekorra ja seejärel veel teistpidi kahekorra kokku. Saadud neljast veerand-sõõrist vajutatakse üks ühele ja kolm teisele poole. Tekkinud koonus asetatakse lehtrisse ja niisutatakse destilleeritud veega, et paber jääks lehtri seinte külge. Kui tahetakse suurendada filtreerumise kiirust, kasutatakse nn. voltfiltrit. Selle valmistamisel murtakse filterpaberi poolsõõr kaheksaks ning moodustatakse voldiline koonus. Sellise filtri filtreerimis-pind on sileda filtri omast suurem, mis kiirendabki filtreerumist. Et aga voltfiltris sadet pesta ei saa, ei ole ta alati kasutatav.

Filtreerimisel kasutatakse klaaspulga abi. See jääb sadestamisel keeduklaasi. Filtreerimist alustatakse dekanteerimisega, s. t. keeduklaasis sademe peal oleva selge lahuse filtrile valamise-ga. Valamisel on paremas käes keeduklaas ja vasakus klaaspulk, mille keskkoh-t puudutab keeduklaasi valamisinagakest. Klaaspulk hoiab ära lahuse sattumise keeduklaasi



Joon. 33. Sademe uhtmine sadestamis-
klaasist filterpaberile.

välisseinale. Klaaspulk ei tohi puudutada filterpaberit, sest see võib kergesti rebeneda.

Pärast dekanteerimist lisatakse keeduklaasi vett (või nõutavat lahust), segatakse sade hästi segi ja valatakse segu filtrile. Keeduklaasi seintelt uhutakse sademeosakesed filtrile pesupudelit kasutades (joonis 33). Selleks tuleb hoida keeduklaas vasaku käega horisontaalasendis ning sama käe esimese ja keskmise sõrme vahel ka klaaspulka, mis on vertikaalasendis filtri kohal. Pesupudel on paremas käes, mille esimene sõrm juhib pritsitava vee suunda.

Et kiirendada filtreerumist, kasutatakse raskesti filtreeruvate lahuste puhul vaakumfiltrit. Selleks ühendatakse Bunseni kolvi külgtoru kummi-vooliku abil vaakumpumbaga ja käivitatakse mootor. Kui vaakumpumpa ei ole, võib õhuhõrenduse esile kutsuda ka veejoapumba abil. Veejoapumba ja Bunseni kolvi vahele lülitatakse rõhu stabiliseerimiseks kindlustuspudel. Vaakuumfiltreerimisel kasutatakse sobiva poorsusega klaas- või portselanfiltreid.

Sademe pesemine. Sademes on alati lahusest pärinevaid lisandeid, mida peab pesemisega võimalikult täielikult eemaldama. Sadet pestakse kas sooja või külma destilleeritud veega. Sooja veega pesemine on kiirem, kuid sademe lahustuvus ka suurem. Näiteks lahustab 1 liiter 13°-st vett 6,7, 1 liiter 95°-st vett aga 14 mg kaltsiumoksalaati. Et vältida sademe lahustumist, lisatakse pesuveele vajaduse korral ka mõni kristallike reaktiiv. Seda võib teha siiski ainult juhul, kui sademest ei pesta välja mitte reak-

tiiviliiga, vaid mõnda lisandit. Näiteks ei pesta kaltsiumoksalaadi sadet algul puhtaks mitte niivõrd oksalaat- kui kloriidioonist, mida analüüsitas lahuses on palju. Sel puhul on ammooniumoksalaadi lisamine pesuveele õigustatud. Hiljem, kui kloriidioon on sademest välja pestud, pestakse destilleeritud veega välja ka oksalaatioon.

Tihti on otstarbekohane sadet pesta dekanteerimise teel. Pesema peab 4...8 korda, valades sademele iga kord pesupudelist üks-kaks filtritait vett.

Mõnikord võib sade veega pesemisel nii peeneteraliseks muutuda, et läheb filterpaberist läbi. Et mitte kogu filtraati ümber filtreerida, kõrvaldatakse see iga dekanteerimiskorra järel, kui on kindel, et sinna pole sadet sattunud.

Kui on vaja kontrollida, kas sade on happiest puhtaks pestud, võetakse katseklaasi (tilgutatakse lehist) paar milliliitrit filtraati, lisatakse 1...2 tilka fenoolftaleiini ja (büretist) üks tilk 0,1 *N* naatriumhüdrosiidilahust. Kui filtraadi värv muutub katseklaasis punaseks ja see ei kao 30 sekundi jooksul, võib pesemise lõpetada. Võõrioionidest puhtakspesemise kontrolliks lisatakse katseklaasi tilgutatud filtraadile reaktiive, millega segavad ioonid sadestuvad või annavad värvilisi ühendeid.

Sademe kuivatamine. Kui sade on lisanditest puhtaks pestud, tuleb see kuivatada. Sade kuivatatakse termostaadis 100...105° juures. Et aga seda ei saa teha ilma mingi nõuta, peab enne ära kaaluma ka kuiva metall- või klaastopsi (kaaluklaasi) ning filterpaberi, millele sade kogutakse. Kui on tegemist mittepõleva sademega, siis kantakse sade kaalutud tiiglisse kas koos filterpaberiga või põletatakse filterpaber nii, et tuhk kukuks tiiglisse paigutatud sademele.

Olenevalt sademe iseloomust vältab kuivatamine 1...6 tundi. Kuivatatud sade jahutatakse eksikaatoris ja kaalutakse. Kui sadet kuumutati tiiglis, jahutatakse ka see eksikaatoris ja kaalutakse.

Gravimeetria-alased arvutused. Kui kogu sade koosneb analüüsil määratavast aineist, väljendab selle sisaldust sademe massi ja kaalutise suhte protsentides:

$$x\% = \frac{S}{K} \cdot 100$$

kus *S* on sademe mass (g),

K — kaalutis (g).

Kui analüüsil määratav aine moodustab osa sademest, peab selle sisalduse leidmiseks appi võtma stõhhiomeetrilised arvutused. Neil juhtudel kasutatakse võrrandit:

$$x\% = \frac{S \cdot M_x}{K \cdot M_s} \cdot 100$$

kus *S* on sademe mass (g),

K — kaalutis (g),

M_x — analüüsil määratava aine molekul- (või aatom-) mass,

M_s — sadestatud aine molekulmass.

Näide. Analüüsiks võeti 0,8244 g väetist, millest kaalium sadestati perklooraadinaga. Sade kaalul 0,9540 g. Analüüsijat huvitab väetise K_2O -sisaldus.

Tabelist (vt. lisa 2) leitakse K_2O ja $KClO_4$ molekulmassid. Need on vastavalt 94,20 ja 138,56. Et aga kaaliumi aatomeid on oksiidis kaks ja perklooraadis üks, siis tuleb võrdustamiseks võtta võrrandisse kaks molekuli kaaliumperklooraati. Asetades nüüd kõik tunnused suurused võrrandisse saame:

$$x\% = \frac{0,9540 \cdot 94,2}{0,8244 \cdot 2 \cdot 138,56} \cdot 100$$

$$x\% = 39,33\%.$$

Sageli arvutatakse lihtsamalt. Et suhe $\frac{M_x}{M_s}$ on molekulmasside suhe, siis on ta jääv suurus ja selle võime leida vastavast tabelist. Kandes selle suhtarvu, mida nimetatakse faktoriks (F), võrrandisse, saame

$$x\% = \frac{S \cdot F}{K} \cdot 100$$

Lisast 2 (lk. 246) leiame, et eespool toodud ülesande puhul $F=0,3399$ ja

$$x\% = \frac{0,9540 \cdot 0,3399}{0,8244} \cdot 100$$

$$x\% = 39,33\%$$

Nüüd ei ole vaja asetada ka nimetajasse kordajat 2 (perklooraadimolekulis on kaaliumiaatomeid poole võrra vähem kui oksiidimolekulis), sest selle vahekorra on faktor juba arvesse võtnud.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Kirjutage mõned sadestusreaktsioonid.
2. Mida mõistetakse sademe lahustuvuskorrutise all?
3. Missugust sadet nimetatakse kolloidseks?
4. Miks peab laskma sadet enne filtreerimist seista?
5. Miks on vaja sadet pesta?
6. Millal on vaja sadet ümber sadestada?
7. Kui suure läbimõõduga lehter valida, kui sadestada kaltsium oksalaadina 1—2-grammisest heinakaalutisest?
8. Kui suur peab olema lehtri tipunurk, et neljaks murtud filterpaber «istuks» hästi lehtrisse?
9. Kui suure täpsusega saab kaaluda analüütilistel kaaludel?
10. Arvutage faktorid järgmiste molekulmasside suhte kohta:
 - a) $MgCO_3 \leftrightarrow MgO$
 - b) $CaCO_3 \leftrightarrow CaO$
 - c) $AgCl \leftrightarrow KCl$
 - d) $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \leftrightarrow MgO$

11. Söödaproovist võeti 2,2480-grammine kaalutis. Sellest sadestati kaltsium oksaalidina. Sademe mass on 0,1866 g. Söödas on 18,5% vett. Kui suur on sööda ja selle kuivaine

a) kaltsiumisisaldus,

b) kaltsiumoksiidisaldus?

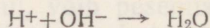
12. Kloorisisalduse määramiseks võeti 2,6522-grammine kaalutis. Kloor sadestati hõbenitraadiga. Sademe mass on 4,0060 g. Kui suur on analüüsitud proovi kloorisisaldus?

2.4.2. MAHTANALÜÜS (VOLUMEETRIA)

Mahtanalüüsi kasutuselevõtjaks peetakse Gay-Lussaci, kes 1830. a. määras ühe mündi hõbedasisalduse naatriumkloriidilahusega tiitrimise teel. Praegu kasutatakse mahtanalüüsi väga laiaulatuslikult.

Mahtanalüüs põhineb reaktsioonidel, mis toimuvad kiiresti ja mille lõpp-punkt on hästi fikseeritav.

Tiitrimisreaktsioonid. Väga sagedasti tiitritakse hapet alusega või vastupidi. Neil juhtudel on tegemist *neutralisatsioonireaktsiooniga*



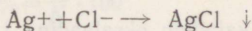
Näiteks lämmastiku määramisel destilleeritakse see ammooniaagi näol, mis neutraliseerib ekvivalentse (mg-ekvivalentide alusel) koguse vastuvõtjasse võetud hapet. Et teada, kui palju hapet pärast destilleerimist vastuvõtjasse alles jäi, tiitritakse see alusega.

Tiitrimisreaktsioonidena sobivad ka *redoksreaktsioonid* (hapendus- ja taandusreaktsioonid). Hapendajaina tuntakse KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KIO_3 , joodi. Taandajaist võib nimetada $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ja FeSO_4 .

Kui tiitrimislahuseks on kaaliumpermanganaat, siis räägitakse permanganatomeetriast, joodi kasutamisel aga jodomeetriast.

Redoksreaktsioonides muutub reageerivate elementide valents. Näiteks kaaliumpermanganaadis on mangaan seitsmevalentne. Reageerides redutseeriva ainega (näiteks oblikhappega, Fe^{2+} jne.) muutub ta kahevalentseks. Viis elektroni saab mangaan redutseerivalt ainult, mis ise hapendub.

Sadestumisreaktsioonidest leiab mahtanalüüsil kasutamist juba mainitud hõbe- ja klooriidiooni ühinemine



Selle põhinevat meetodit nimetatakse argentomeetriaks.

Omaette meetodiks on *kompleksonomeetriline tiitrimine*. Siin toimub tiitritava iooni (metalliooni) ja tiitrimislahuse (kompleksoon) vahel reaktsioon, mille tulemusena tekib kompleksühend. Tuntumaid kompleksoone on etüleendiaminotetraäädikhape (EDTA) ehk kompleksoon II ja naatriumetüleendiaminotetraatsetaat (NaEDTA), ehk kompleksoon III (nimetatakse ka triloon B), mida kasutatakse kaltsiumi ja magneesiumi määramiseks.

Indikaatorid. Tiitrimine tuleb lõpetada, kui reaktsioon on lõppenud. Et kindlaks teha reaktsiooni lõppmomenti, kasutatakse sageli indikaatorite abi. Indikaatoreid pole vaja vaid siis, kui tiitrimislahus on ise värviline (kaaliumpermanganaat, kaaliumdikromaat) ja reaktsiooni käigus värvus kaob.

Indikaatorid on nõrgad orgaanilised happed või alused, millel on hapelises keskkonnas üks, leeliseses teine värvus. Seda ei tule mõista siiski nii, et indikaatori värvus muutub täpselt pH 7 juures; värvitooni üleminek toimub igale indikaatorile omases pöördealas (tabel 4). Mõne indikaatori värvus muutub kaks korda.

Tabel 4

Tähtsamad indikaatorid

Indikaator	Pöördeala pH	Värvus		Kasutatav indikaatorilahus
		allpool pöördeala pH-d	ülalpool pöördeala pH-d	
Metüülviolett	a) 0,1 ... 1,5 b) 1,5 ... 3,2	kollane sinine	sinine violett	0,05%-line vesilahus
Tümoosinine	a) 1,2 ... 2,8 b) 8,0 ... 9,6	punane kollane	kollane sinine	0,1%-line, 20%-lises alkoholis
Metüüloranž	3,0 ... 4,4	punane	oranž	0,1%-line vesilahus
Metüülpunane	4,4 ... 6,2	violett-punane	kollane	0,2%-line, 60%-lises alkoholis
Broomtümoosinine	6,0 ... 7,6	kollane	sinine	0,1%-line, 20%-lises alkoholis
Lakmus	5 ... 8	punane	sinine	
Fenoolpunane	6,4 ... 8,4	kollane	punane	0,1%-line, 20%-lises alkoholis
Fenoolftaleiin	8,0 ... 10,1	värvitu	punane	0,1%-line, 70%-lises alkoholis
Alisariinkollane	10,0 ... 12,1	helekollane	tumeoranž	0,1%-line, 90%-lises alkoholis
Tümoofthaleiin	9,3 ... 10,6	värvitu	sinine	0,1%-line, 90%-lises alkoholis

Indikaatori valikul arvestatakse keskkonna pH-d, mille juures reaktsioon toimub. Nõrkade hapete tiitrimisel tugevate alustega kasutatakse indikaatoreid, mille pöördeala pH on üle 7 (fenooltaleiin), nõrkade aluste tiitrimisel tugevate hapetega valitakse indikaator pöördeala pH-ga alla 7 (metüülpunane, metüüloranž). Tugevate hapete tiitrimisel tugevate alustega ja vastupidi võib kasutada mistahes indikaatorit.

Tihti peale kasutatakse ka indikaatorite segu. Neist tavalisem on nn. Tashiro indikaator, mille valmistamiseks võetakse 100 ml 0,03%-list metüülpunaselahust (60%-lises alkoholis) ja 15 ml 0,1%-lise metüleen-sinise vesilahust. See indikaator on happelises keskkonnas violetne, neutraalses hall ja leelises roheline. Vahepealse värvitooni tõttu on kerge hoiduda ületitrimisest, mis ongi selle indikaatori positiivne omadus. Tashiro indikaatorit kasutatakse näiteks lämmastiku määramisel Kjeldahli meetodil.

Veelgi komplitseeritumad segud on nn. universaalindikaatorid. Allpool mõned retseptid nende koostamiseks.

Universaalindikaator A: 0,1 g broomtümoolsinist+0,1 g metüülpunast+0,1 g α -naftoolftaleiini+0,1 g tümoolftaleiini+0,1 g fenooltaleiini lahustatuna 500 ml alkoholis.

Universaalindikaator B: 0,1 g fenooltaleiini+0,3 g metüülkollast+0,2 g metüülpunast+0,4 g broomtümoolsinist+0,5 g tümoolsinist lahustatuna 500 ml alkoholis.

Universaalindikaator C: 0,04 g metüüloranži+0,02 g metüülpunast+0,12 g α -naftoolftaleiini lahustatuna 100 ml 70%-lises alkoholis.

Need indikaatorid annavad lahuse pH-st sõltuvalt palju eri värvitoone (tabel 5).

Tabel 5

Universaalindikaatorite värvitoonid

pH	Universaalindikaator		
	A	B	C
1			heleroosa
2		punane	
3			
4	punane	oranž	kahvatu-roosa
5	oranž		oranž
6	kollane	kollane	
7	rohekaskollane		kollakasroheline
8	roheline	roheline	tumeroheline
9	sinakasroheline		
10	siniviolett	sinine	violett
11	punaviolett		

Universaalindikaatoreid kasutatakse siis, kui tahetakse ligilähedaselt teada lahuse pH-d või kui tiitritakse puhverdavate omadustega lahuseid, milles tavalise indikaatori värvitoon järsku ei muutu.

Indikaatorid on mõeldud reaktsiooni lõpu kindlakstegemiseks, reaktsiooniks neid vaja ei lähe. Et indikaator seob endaga ka tiitrimislahust, tuleb seda kasutada võimalikult vähe. Analüüsiviga on seda suurem, mida rohkem indikaatorit lisatakse, harilikult piisab 1...2 tilgast.

Tiitrimistehnika. Tiitrima asudes valmistatakse kõigepealt ette tarvisminev bürett. Büretti tuleb korralikult pesta ja loputada kasutatava tiitrimislahusega. Segimineku vältimiseks kleebitakse büretile etikett, millele on kirjutatud tiitrimislahuse nimetus ja kontsentratsioon.

On soovitatav, et põhiliste tiitrimislahuste jaoks oleks kindlad büretid, mida muuks otstarbeks ei kasutata. Siis jääb büreti igakordne ettevalmistamine ära.

Ettevalmistatud büretile valitakse sobiva suurusega lehter, mille abil valatakse tiitrimislahust seni, kuni selle nivoo ületab büreti nullkriipsu. Lehter võetakse ära, oodatakse, kuni lahus on büreti seintelt alla valgunud ja lastakse eri klaasi niipalju lahust välja, et lahuse nivoo ühtiks nullkriipsuga, arvestades vedeliku meniski alumist äärt. Tuleb tähele panna, et sulgurist või kraanist allpool asuvasse ossa ei jääks õhumullikesi, vaid et bürett oleks lahusega korralikult täidetud. Kummivoolikuga bürettidel pööratakse voolikuots veidi üles ja lastakse sulgurile vajutades lahust tugeva joana läbi vooliku joosta. Kui õhumulle tahetakse kõrvaldada klaaskraaniga büretist, tehakse seda täielikult avatud kraanist vedelikku läbi joosta lastes. Kui see ei aita, lastakse büreti alumine ots kasutatava tiitrimislahusega täidetud keeduklaasi ja imetakse tiitrimislahus ülalt büretti. Pärast seda täidetakse bürett uuesti ja viiakse lahuse nivoo ühte büreti nullkriipsuga.

Seejärel kontrollitakse tiitrimislahuse normaalsust. Seda tehakse iga lahusepartii valmistamise järel või perioodiliselt, kui suur kogus tiitrimislahust on valmistatud kasutamiseks pikema aja jooksul. Hapete puhul kontrollitakse normaalsust alusega, ja vastupidi, aluste puhul hapetega. Kaaliumpermanganaadi normaalsust kontrollitakse oblikhappega väävelhappelises keskkonnas.

Normaalsuse fikseerimiseks mõõdetakse büretist korralikult pestud ja destilleeritud veega üleloputatud Erlenmeyeri kolbi või keeduklaasi 20 ml lahust. Kui tiitritav lahus on tiitrimislahusest tunduvalt suurema kontsentratsiooniga, võib võtta Erlenmeyeri kolbi ka ainult 10 ml lahust. Tiitrimise täpsus on loomulikult suurem, kui tiitritavat lahust on võetud rohkem. Kui mõlemad lahused on värvusetud (hapete ja aluste korral), lisatakse tiitritavale lahusele 1...2 tilka indikaatorit. Tiitrimisel lastakse tiitrimislahust büretist aeglaselt (3...4 tilka sekundis) joosta, kuni tiitritava lahuse värvus täielikult muutub. Seejärel loetakse büreti skaalalt ärakulu-

tatud tiitrimislahuse kogus ja kirjutatakse see üles. Tiitrimislahuse kontsentratsiooni kontrollitakse 2...3 korda ning kõigi määramiste keskmise tulemuse järgi arvutatakse täpne normaalsus.

Näide. 20 ml 0,1 N NaOH-lahuse kontrollimisel kulus 21,2, 21,1 ja 21,0 ml 0,1 N H₂SO₄-lahust. Arvutame NaOH-lahuse tegeliku normaalsuse.

Neutraliseerimiseks kulus keskmiselt $\frac{21,2+21,1+21,0}{3}=21,1$ ml 0,1 N H₂SO₄-lahust.

Selline kogus vastab 21,1 · 0,1 = 2,11 mg-ekv-le. Et samapalju mg-ekvivalente pidi olema ka 20 ml-s tiitritud NaOH-lahuses, saame viimase kontsentratsiooniks 2,11 : 20 = 0,1055 N.

Analüüsitava lahuse tiitrimisel toimitakse samuti kui juba kirjeldatud tiitrimislahuse kontrollimisel. Erlenmeyeri kolbi pipeteeritakse selline kogus tiitritavat lahust, et jätkuks ühest büretitüüest tiitrimislahusest. Lisatakse indikaatorit, kui see on vajalik, ja ühe käega Erlenmeyeri kolbi loksutades või klaaspulgaga segades lastakse ettevaatlikult büretist tilkuda tiitrimislahust kuni ekvivalentpunktini, s. o. lahuse värvuse muutmiseni.

Kui tiitritakse kaaliumpermanganaadiga, tuleb tiitritavat lahust enne soojendada. Algul taandub kaaliumpermanganaat aeglaselt, kui aga lahusesse on juba küllaldasel määral Mn²⁺-ioone tekkinud, siis need katalüüsivad reaktsiooni.

Kui pole käepärast sobivat Erlenmeyeri kolbi, võib tiitritavat lahust mõõta ka keeduklaasi. Keeduklaasis saab lahust klaaspulgaga segada. Indikaatori värvuse muutumise paremaks kindlakstegemiseks asetatakse keeduklaas või Erlenmeyeri kolb valgele paberile.

Et kiirendada analüüsi, loobutakse mõnikord juba olemasoleva sademe kaalumise mahtanalüüsi kasuks. Nii näiteks ei kaaluta harilikult kaltsiumoksalaadi sadet, vaid see lahustatakse ja lahuses määratakse permanganatomeetriliselt kaltsium (õigemini küll oksalaatioon).

Puhtaks pestud sade võetakse koos filtriga lehtrist ja pannakse tagasi samasse keeduklaasi, kus toimus sadestamine. Siis lisatakse kindel kogus sadet lahustavat reaktiiv. Kui aga filterpaber võib mõjustada tiitrimise tulemust (redoksreaktsioonid), tuleb sade filtrilt keeduklaasi pesta.

Kui soovitakse otseselt kindlaks määrata sademe (resp. mingi sademesse kuuluva elemendi) hulka, peab sademe lahustama, lastes büretist peale kindla normaalsusega tiitrimislahust. Arusaadavalt pole võimalik sademe täieliku lahustumise momenti täpselt fikseerida, mistõttu lahustajat lisatakse esialgu liias ning hiljem tiitritakse see liig teise tiitrimislahusega tagasi. Niisugust viisi kasutatakse näiteks fosfori määramisel. Kui lahustamisega tahetakse aga sademest vabastada mingi ioon, mida hiljem mõne tiitrimislahusega määratakse, siis pole lahustamiseks vaja tiitrimislahust kasutada. Näiteks kaltsiumoksalaadi sademe lahustamisel kasutatakse 10%-list väävelhapet.

Lahustumist kiirendab temperatuuri tõstmine. Seepärast soojendatakse

lahustatavat sadet sisaldavaid keeduklaase kas enne või pärast lahusti lisamist elektripliidil. Enne seda aga lisatakse keeduklaasidesse nii palju destilleeritud vett, et lahuse üldmaht ei oleks alla 50 ml.

Tiitrimisarvutused. Tiitrimisarvutustel on kaks põhitehet:

1) $\text{ml} \cdot N = \text{mg-ekv.}$,

2) $\text{mg-ekv.} \cdot \text{ekv.} = \text{mg.}$

Esimene tehe seob lahuse kogust, normaalsust ja milligrammekvivalentide hulka, teine milligrammekvivalentide hulka, ekvivalenti ja aine kogust milligrammides.

Tiitritavas lahuses on nii mitu milligrammekvivalenti reageerivat ainet, kui mitu milligrammekvivalenti kulus tiitrimislahust:

tiitrimislahuse mg-ekv. hulk = tiitritud aine mg-ekv. hulk.

Näide. 20 ml naatriumhüdroksiidilahuse tiitrimiseks kulus 25,6 ml 0,1 N väävelhapet. Arvutada naatriumhüdroksiidilahuse normaalsus.

Hapet kulus $25,6 \cdot 0,1 = 2,56$ mg-ekv. Sama palju pidi olema ka reageerivat naatriumhüdroksiidi. Esimest valemit muutes saame:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{\text{mg-ekv.}}{\text{ml}_{\text{NaOH}}}$$

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{2,56}{20} = 0,128$$

Vastus: Tiitritud naatriumhüdroksiid oli 0,128-normaalne.

Näide. Ammoniaagi sidumiseks võeti vastuvõtjasse 50 ml 0,1 N hapet. Destilleerimise lõppedes oli osa hapet jäänud vastuvõtjasse alles, mille tiitrimiseks kulus 10,8 ml 0,15 N alust. Arvutada, mitu mg ammoniaaki ja mitu mg lämmastikku üle destilleeriti.

Hapet oli $50 \cdot 0,1 = 5$ mg-ekv.

„ jäi üle $10,8 \cdot 0,15 = 1,62$ mg-ekv.

„ kulus $3,38$ mg-ekv.

Et hape kulus ammoniaagi neutraliseerimiseks, pidi viimast sama palju mg-ekv. ka destilleeruma. Kasutades teist põhitehet, leiame, et ammoniaaki oli

$$3,38 \cdot 17,03 = 57,56 \text{ mg.}$$

Ammoniaak sisaldab 82,25% lämmastikku, järelikult oli destillaadis $57,56 \cdot 0,8225 = 47,34$ mg lämmastikku.

Harilikult ei huvita analüüsijat niisuguses neutralisatsiooniprotsessis üldse ammoniaak, vaid ainult lämmastik. Siis jääb arvutustest ammoniaagi hulga leidmine välja ja destilleerimisel seotud happe mg-ekv. hulka korrutatakse kohe lämmastiku ekvivalentmassiga. Järelikult

$$3,38 \cdot 14,008 = 47,34 \text{ mg lämmastikku.}$$

Vastus ühtib eespool leitudga.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Miks kasutatakse mahtanalüüsi sagedamini kui kaalanalüüsi?
2. Mis on neutraliseerimine? Tooge näiteid neutralisatsioonireaktsioonide kohta.
3. Mis on redoksreaktsioonid? Tooge näiteid redoksreaktsioonide kohta.

4. Mis on kompleksühendid?
5. Mis ülesannet täidavad tiitrimisel indikaatorid?
6. Miks võib tugevate hapete tiitrimiseks tugevate alustega kasutada mistahes pöördela pH-ga indikaatorit?
7. Millal on sobiv kasutada universaalindikaatorit?
8. Kuidas fikseeritakse mõõtlahuse nivoo büretis?
9. Miks valitakse tiitritava lahuse tarbeks Erlenmeyeri kolb? Kui suure mahuga kolb on harilikult sobiv?
10. Kuidas kontrollitakse tiitrimislahuste kontsentratsiooni? Miks peab nende kontsentratsioon väljenduma normaalsuses?
11. 36,4 ml soolhapet neutraliseerib 0,108 g puhast Na_2CO_3 . Kui suur on soolhappe normaalsus?
12. H_2SO_4 -lahuse neutraliseerimiseks kulus 16,85 ml naatriumhüdroksiidi, mille normaalsus oli 0,0968. Mitu mg väävelhapet oli selles lahuses?
13. Büretis on 80 ml 5 N väävelhapet. Kas sellest jätkub:
 - a) 405 ml 1 N NaOH-lahuse neutraliseerimiseks,
 - b) 20 ml 25,1% (tihedus 1,275) NaOH-lahuse neutraliseerimiseks?
14. 8 ml naatriumhüdroksiidilahuse tiitrimisel lasti büretist 15 ml 0,5 N väävelhapet. Tiitritav lahus muutus happeliseks. Happe tagasitiitrimiseks kulus 12 ml 0,1 N NaOH. Missuguse kontsentratsiooniga oli tiitritud naatriumhüdroksiidilahus?
15. Võeti 225 ml kontsentreeritud väävelhapet ja lahjendati veega 8-liitrise mahuni. 10 ml lahuse tiitrimiseks kulus 19,6 ml 0,5 N NaOH. Mitmeprotsendiline oli esialgne hape?
16. 38,24 ml 0,1 N KMnO_4 -lahuse tiitrimiseks kulus 12 ml oblikhapet. Kui suur oli oblikhappe normaalsus? Mitu % veevaba oblikhapet sisaldab sellise normaalsusega lahus?

2.4.3. FÜSIKALIS-KEEMILISED ANALÜÜSIMEETODID

Seeriaviisiliste analüüside puhul on oluline kiirus. Sadestamine ja sademe kaalumine on aegaviitev, seepärast ei ole gravimeetriline meetod analüütiliseks tööks alati kohane. Mahtanalüüsil peab reaktsioon toimuma kiiresti ja tema lõpp-punkt peab tiitrimisel fikseeritav olema. Et seda nõuet ei saa aga paljude reaktsioonide puhul täita, on mahtanalüüsi kasutamine piiratud. Seepärast on viimasel ajal üha enam levinud füüsikalise-keemilised analüüsimeetodid, mis põhinevad aine mõne füüsikalise omaduse mõõtmisel. Niisugustest meetoditest käsitleme siinkohal optilisi mõõtmisi (refraktomeetriat, polarimeetriat ja fotomeetriat).

Refraktomeetria. Optiliselt hõredamast keskkonnast optiliselt tihedamasse keskkonda sattudes valguskiir murdub. Murdumisnurk on puhta aine puhul kindel suurus. Mingi aine lahuse murdumisnurk summeerub aine ja lahusti optilistest omadustest.

Seda printsiipi rakendas analüütilises keemias esmakordselt Ernst Abbe 1874. a. Praegu on refraktomeetria laialdaselt kasutusel keemia- ja toiduainetetööstuses, kus selle abil identifitseeritakse uuritavaid aineid ja määratakse kuivaine, rasvade, suhkrute jt. orgaaniliste ainete sisaldust. Toome tabelis 6 mõnede ainete murdumisnäitajaid. Siit näeme, et vee murdumisnäitaja on 20° juures 1,3330, vesilahuste murdumisnäitaja on

sellest kõrgem, rasvade ja õlide murdumisnäitaja aga 1,45...1,49 piires. Murdumisnäitaja oleneb temperatuurist ja lahuse kontsentratsioonist. Temperatuuri tõustes murdumisnäitaja väheneb, kontsentratsiooni tõustes aga suureneb. Mineraalsoolade madala kontsentratsiooniga lahuste murdumisnäitaja ei erine oluliselt vee murdumisnäitajast. Et temperatuuri mõju on küllalt suur, on refraktomeeter varustatud termomeetriga, mille kaudu hoitakse mõõdetava lahuse soojus konstantsena.

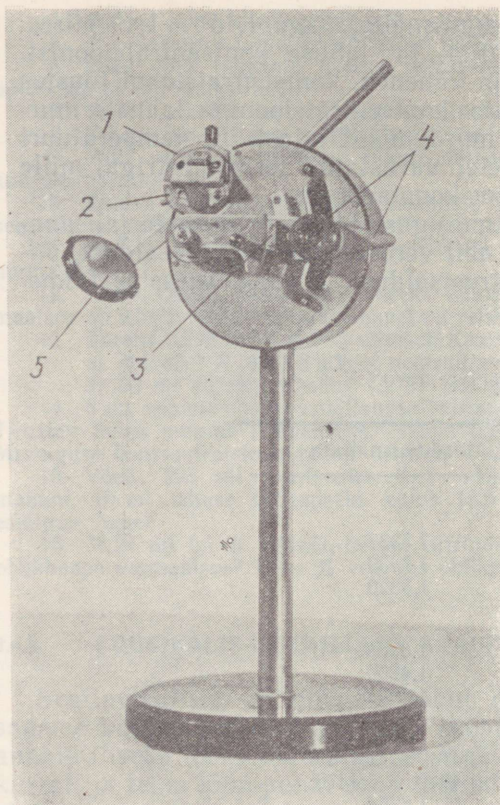
Refraktomeetrit võib kasutada mitmesuguse bioloogilise materjali analüüsil. Kliinikutes määratakse tema abil vereseerumi valgusisaldust, piimanduslaboratooriumides piima suhkrusisaldust, uurimisasutustes taime- mahla kontsentratsiooni jne.

Tabel 6

Mõnede ainete murdumisnäitajad

Aine	Murdumisnäitaja
Destilleeritud vesi	
10°	1,3337
20°	1,3330
30°	1,3320
Sahharoosilahus (20°)	
20%-line	1,3638
50%-line	1,4200
80%-line	1,4901
Taimeõlid (20°)	
puuvillaseemnete õli	1,4740 ... 1,4760
linaseemnete õli	1,4840 ... 1,4870
sojaõli	1,4754
Loomarasvad (40°)	
hanerasv	1,4593 ... 1,4603
lambarasv	1,4550
piimarasv	1,4528 ... 1,4555
veiserasv	1,4550 ... 1,4590

Joonisel 34 näeme refraktomeetrit PJI 2. Selle alusele toetuvast korpus on kaks kambrit: ülemine (1) ja alumine (2). Alumine kambri kinnitub korpussele jäigalt ning selles paikneb mõõteprisma. Ülemises kambri on valgustaja prisma, mis on šarniiri abil alumise kambri ühendatud. Prismade vahele jäävasse kitsasse pilusse pannakse mõõdetav lahus. Mõlemas kambri on kanalid, millesse juhitakse kummivooliku abil sobiva temperatuuriga vett, et hoida mõõdetava lahuse temperatuuri 20° juures. Temperatuuri mõõtmiseks on korpusse tagaseina külge kinnitatud termomeeter, mis on ühenduses alumise kambri.



Joon. 34. Refraktomeeter PJ-2:

1 — ülemine kamber; 2 — alumine kamber;
3 — mõõteskaala; 4 — käepide koos okulaariga; 5 — nõguspeegel.

Kambritest allpool asetseb mõõteskaala (3) ja käepide koos okulaariga (4). Käepidemega samal teljel asub dispersioonilimb, mis on ühenduses kompensatorprismaga.

Valgus (hele päevavalgus või lambivalgus) juhitakse refraktomeetri külge seatud nõguspeegli abil ülemise kambri aknasse. Kui analüüsitakse tumedaid lahuseid, lastakse valgus aga alumise kambri aknasse (ülaaken suletakse vastava siibriga). Valgustaja prismale sattudes valguskiir murdub. Peegel, mis on nii horisontaal- kui ka vertikaaltelje suhtes liikuv, paigutatakse sellisesse asendisse, et valguskiir saaks pärast murdumist läbida vaatlustoru. Väljudes valgustajast prismast, langeb kiir õhukesele lahusekihile, mis veidi muudab selle suunda, ja läbib siis mõõteprisma. Mõõteprisma taha on paigutatud kompensatorprisma, mis aitab kõrvaldada disperseerunud kiired, siis objektiiv, kiirte nurka 90° -selt muutev

kolmnurkprisma ning okulaar. Okulaari ette on asetatud refraktomeetri nullpunkti fikseerivad visiirjooned ja mõõteskaala.

Töötamine refraktomeetriga algab temperatuuri reguleerimisega. Selleks lastakse prisma kanalitesse sobiva temperatuuriga vett 10...15 minuti jooksul nõnda, et termomeeter näitaks 20°. Et mõõtmistäpsus sõltub tunduvalt mõõdetava lahuse temperatuurist (vt. eelmine tabel), siis peab 20°-st temperatuuri säilitama kogu analüüsi jooksul. Seejärel avatakse kambrid ja tilgutatakse mõõteprisma poleeritud pinnale 1...2 tilka destilleeritud vett. Nüüd suletakse kambrid uuesti, liigutatakse nõguspeeglit, nii et okulaari vaadates jaotuks vaateväli kaheks: valgustatud ja valgustamata pooleks. Okulaari nihutatakse käepideme abil nii kaua, kuni valgustatud ja valgustamata pooli eraldav piirjoon langeb kokku visiirjoonega. Mõõteskaala peab sel juhul näitama vee murdumisnäitajat s.o. 1,3330. Kui mõõteskaalal on teine arv, korrigeeritakse nullpunkti. Selleks eemaldatakse korpuses asuv kork ja pööratakse korpuse sisemuses asuvat kruvi spetsiaalse võtmega (võti kuulub refraktomeetriga ühte komplekti), kuni mõõteskaala nullpunkt (1,3330) on paika viidud. Nullpunkti seatakse 2...3 korda. Alati ei ole vaatevälja valgustatud ja valgustamata poolte vaheline piirjoon terav, mistõttu lugem tuleb ebatäpne. Et seda viga kõrvaldada, liigutatakse dispersioonilimbi.

Pärast nullpunkti paikaseadmist ja vaatevälja selguse reguleerimist alustatakse uuritava lahuse murdumisnäitaja mõõtmist. Ülemine kamber eemaldatakse alumisest, kuivatatakse filterpaberiga mõlemate prismade pinnad ning seejärel kantakse mõõteprismale 1...2 tilka uuritavat lahust. Kambrid suletakse ning peeglit juhitakse valgus ühte aknasse. Mõõtmisel nihutatakse okulaari senikaua, kuni nägemisvälja valgustatud ja valgustamata pooli eraldav piirjoon ühtib visiirjoonega. Seejärel tehakse mõõteskaalalt lugem.

Polarimeetria. Asümmeetrilist süsiniku aatomit sisaldavate ainete lahused pööravad polariseeritud valguse tasapinda kas paremale (+-isomeerid) või vasakule (— isomeerid). Pöördenurk oleneb aine keemilisest loomusest, lahuse kontsentratsioonist ja valguslaine pikkusest (lühema valguslaine puhul on pööre suurem), samuti uuritava lahuse temperatuurist. Iga polariseeritud valguse tasapinda pööravat ainet iseloomustab tema eripööre. Eripööride all mõistetakse nurka, mille võrra polariseeritud valguse suund muutub, läbides 20° juures 10 cm pikkuse vedelikusamba, mille 1 ml-s on lahustatud 1 g ainet. Polariseeritud valguse tasapinda pööravaid aineid on väga palju, agrookeemilises analüüsis on neist tuntuimad suhkrud. Toome allpool mõnede ainete eripööride.

Sahharoos	+66,5°	D(—)-viinhape	—12,0°
Glükoos	+52,5°	L(+)-viinhape	+ 7,4°
Fruktoos	—93,0°	D(—)-piimhape	— 3,8°
Laktoos	+56,0°	L(+)-piimhape	+ 3,8°

Eripöörde määramisel on kasutatud kollast naatriumi leeki, lainepikkusega 589,6 nm, mida iseloomustatakse tähega D (Fraunhoferi D -liin). Teades uuritava aine eripööret ja mõõtnud polarimeetriga selle pöördenurga, arvutatakse lahuse kontsentratsioon järgmise võrrandi järgi:

$$c = 100 \cdot \frac{\alpha}{[\alpha]_D \cdot l}$$

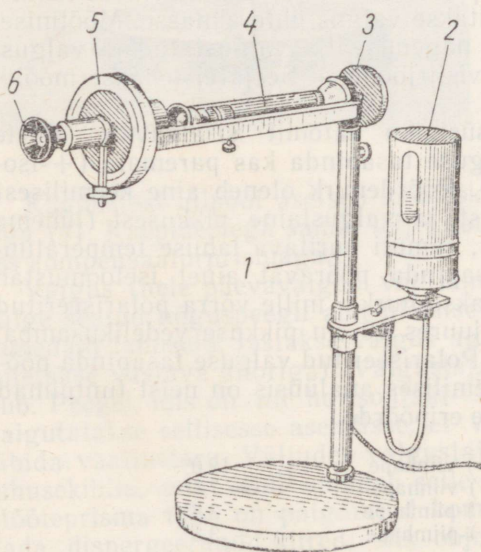
kus α on mõõdetud pöördenurk,

$[\alpha]_D$ — eripööre,

l — küveti pikkus (dm).

Polarimeetri põhiosaks on alusele kinnitatud polarisatsioonitoru (joonis 35). Toru keskosas on pesa silindrilise küveti paigutamiseks. Toru optilise süsteemi moodustavad kaks Nicoli prisma, millest esimene polariseerib valgust (polarisaator), teine aga juhib polariseeritud ja uuritava lahuse läbinud valguse okulaari (analüsaator).

Valgus (hele päevavalgus, elektri- või naatriumlambi valgus) koondatakse polarisaatorile pärast valgusfiltri läbimist peegli või läätsel abil. Seejärel tungib nüüd juba polariseeritud valgus läbi uuritava lahuse. Kui viimane on optiliselt aktiivne, pöörduv valgus endisest suunast veidi kõrvale. Kui määramise alguses asetsevad polarisaatorit ja analüsaatorit läbiiva valguse võnketasapinnad paralleelselt, siis nüüd on vaja analüsaatorit pöörata, et valguse võnketasapinnad jällegi ühtiksid. Analüsaatori



Joon. 35. Polarimeeter CM:

1 — alus; 2 — valgusallikas; 3 — polarisaator; 4 — polarisaatoritoru; 5 — analüsaator; 6 — okulaar.

pöördenurga fikseerib temaga ühendatud noonius, mille lugemi analüüsija üles märgib.

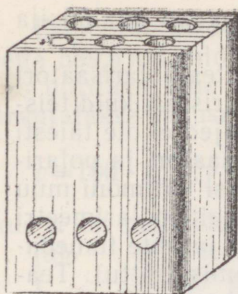
Et lugem saaks täpsem, on kasutatavates polarimeetrites polarisaatori ja küveti vahel veel üks abiprisma. See on samuti Nicoli prisma, kuid teisest märksa väiksem. Selle ja polarisaatori optilised teljed ei ole täiesti paralleelsed, vaid moodustavad väikese nurga. Kui analüsaatori ja polarisaatori optilised teljed on paralleelsed ja küvetis on vesi või mõni muu optiliselt inaktiivne aine, siis näeme okulaaris (olenevalt polarimeetri konstruktsioonist) ühte või kahte heledalt valgustatud ala ja ühte tumedamat ala (mis tekib abiprisma valguskiirte teele etteasetamise tõttu). Teatavas analüsaatori asendis kaob okulaari vaatevälja valgustatuse erinevus. Seda asendit nimetatakse polarimeetri nullseisuks. Asetades nullseisus olevasse polarimeetrisse vee asemele uuritava optiliselt aktiivse aine lahuse, näeme okulaari vaateväljas uuesti erinevalt valgustatud alasid. Analüsaatori pööramisega taastatakse ühtlane valgustatus kogu vaateväljas. Nooniuselugem näitab pöördenurka.

Polarimeetrit kasutatakse põhiliselt suhkrusisalduse määramiseks. Suhkrutööstuses kasutatavate polarimeetrite skaala ei näita otseselt pöördenurka, vaid on gradueeritud suhkruprotsentides. Selliseid polarimeetreid nimetatakse seetõttu sahharimeetriteks.

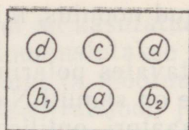
Fotomeetria. Fotomeetrilised meetodid on kaasaegses analüütilises töös väga tähtsal kohal. Nende eeliseks on lai diapasoon, s. t. fotomeetriselt saab määrata väga paljusid aineid, ja määramise kiirus. Nende veelgi suuremat levikut on takistanud mõõteriistade komplitseeritus, mistõttu nad pole koolilaboratooriumidele kättesaadavad olnud. Viimast asjaolu arvestades käsitletakse siinkohal fotomeetriat sedavõrd, kuivõrd see on vajalik üldpõhimõtete selgitamiseks. Üksikasjalisemalt kirjeldatakse ainult kolorimeetrilist meetodit, mille rakendamine agrokeemialaboratooriumides on asendamatu.

Kolorimeetiline meetod põhineb lahuste värvuse (värvitooni) intensiivsuse mõõtmisel. Järelikult on selleks otstarbeks kasutatavad ainult värvilised lahused. Kui uuritav aine ise ei anna värvilist lahust, kasutatakse selliseid reaktiive, mille mõjul lahus värvub. Tekkinud värvuse intensiivsust võrreldakse sama aine kindla kontsentratsiooniga lahuste, nn. võrdluslahuste värvuse intensiivsusega. Selliseks võrdluseks võib kasutada komparaatorit (kõige lihtsam viis), Duboscq'i (visuaalset e. prisma-) kolorimeetrit või fotoelektrilist kolorimeetrit.

Komparaator on mustaks värvitud puuprisma, milles on kuus vertikaalset auku, paralleelselt kahekaupa (joonis 36). Augud on mõeldud katseklaaside jaoks, milles on kas uuritav või võrdluslahus. Katseklaasis oleva lahuse värvitooni vaatlemiseks on komparaatoris veel ristsuunalised augud, mille taga asub mattklaas. Uuritava lahuse kontsentratsiooni määramiseks asetatakse sellega täidetud katseklaas komparaatori esimese rea



1



2

Joon. 36. Komparaator:

1 — üldvaade; 2 — pealtvaade; a — mullaleotis indikaatoriga; b_1 ja b_2 — võrdluslahused; c — vesi; d — mullaleotis indikaatorita.

võrdluslahuste taha aga katseklaasid nn. pimekatsega (lahus, mis on saadud destilleeritud veele reaktiivide lisamisel; mulla pH määramisel indikaatorita mullaleotis). Võrdluslahuste katseklaase vahetatakse seni, kuni uuritava lahuse värvuse intensiivsus ühtib mõne võrdluslahuse värvuse intensiivsusega. Sellise võrdluslahuse kontsentratsioon on ka uuritava lahuse kontsentratsioon.

Tegelikus töös kasutatakse komparaatoreid siiski üha harvemini, sest nende täpsus on väike. Kasutatavamad on komparaatorid mulla pH määramisel. Omaette komparaatoriks on ka Sahli aparaat vere hemoglobiinisisalduse määramiseks, mida kasutatakse kliinilistes laboratooriumides.

Duboscq'i ehk prismakolorimeeter on märksa täiuslikum mõõteriist. Siin võrreldakse võrdluslahuse ja uuritava lahuse värvuse intensiivsust kahes kõrvuti asetsevas küvetis, milles liiguvad üles-alla prismad. Prismade kõrgust fikseerivad vastavad skaalad.

Kui erineva värvuse intensiivsusega lahuste korral on mõlemate prismae asetuse ühesugune (skaalad näitavad üht ja sedasama arvu), siis on okulaari vaateväli kaheks poolsõõriks jagunenud. Kui nüüd keerata prisma tugevamalt värvustunud lahuses mikromeeterkruvi abil sügavamale, ühtib prisma teatava asendi puhul poolringide valgustatus (värvuse intensiivsus) okulaaris. Sel puhul on lahuste kontsentratsioon pöördvõrdeline skaalalt loetud prismae sügavusega küvetis. Tugevamini värvunud lahuses on prisma sügavamalt küvetis, mistõttu valguskiir läbib temani jõudes õhema lahusekihi kui võrreldava väiksema intensiivsusega lahuse puhul. Valgusallikana kasutatakse kas heledat päevavalgust või lambivalgust.

Uuritava lahuse kontsentratsiooni saab välja arvutada valemist:

$$c_x = \frac{c \cdot h}{h_x}$$

kus c on võrdluslahuse kontsentratsioon,

h — prisma kõrgus võrdluslahusega täidetud küvetis,

h_x — prisma kõrgus uuritava lahusega täidetud küvetis.

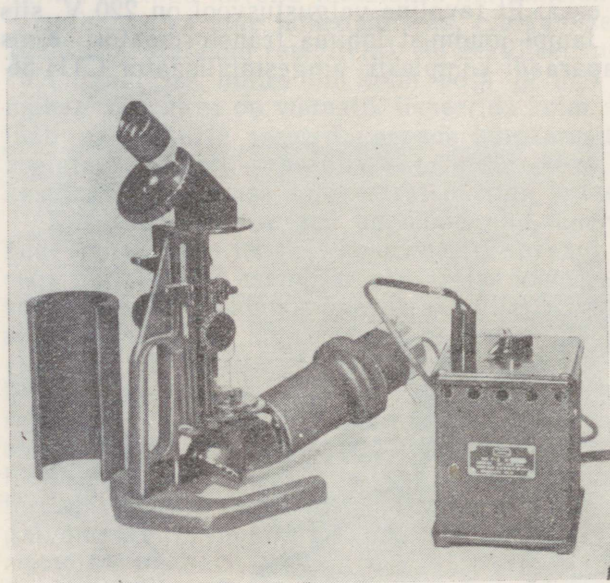
Näide. Võrdluslahusena kasutati lahust kontsentratsiooniga 0,5 mg 100 ml-s. Võrdluslahuse küveti asetati prisma nii sügavale, et lugem oli 100 mm. Okulaari vaateväli muutus ühtlaselt valgustatuks, kui teist, uuritava lahusega täidetud küvetis asetsevat prisma nihutati nii palju allapoole, et skaalalt saadi lugemiks 75 mm. Leida uuritava lahuse kontsentratsioon.

Asetades ülesandes leiduvad andmed eespool toodud valemisse, saame vastuse

$$c_x = \frac{0,5 \cdot 100}{75} = 0,667 \text{ mg 100 ml-s.}$$

Joonisel 37 näeme kolorimeetrit KOЛ-1М, mis on Duboscq'i kolorimeetri täiendatud mudel. Joonisel 38 on aga toodud sama kolorimeetri skeem.

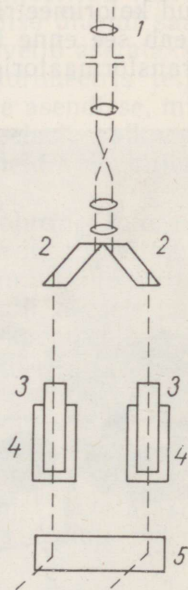
Veelgi täpsemat mõõtmist võimaldab fotoelektriline kolorimeeter (joonis 39). Siin on lahust läbivate valguskiirte teele ette asetatud fotorakk (seleen-fotoelement), mis muudab valguslained elektrivooluks. Elektrivoolu tugevust mõõdab galvanomeeter. Mida kõrgema kontsentratsiooniga on lahus, seda vähem valgust tungib temast läbi. Galvanomeeter ei mõõda ühest küvetist läbitunginud valguse tugevust, vaid kahest küvetist



Joon. 37. Täiustatud prismakolorimeeter.

Joon. 38. Prismakolorimeetri skeem:

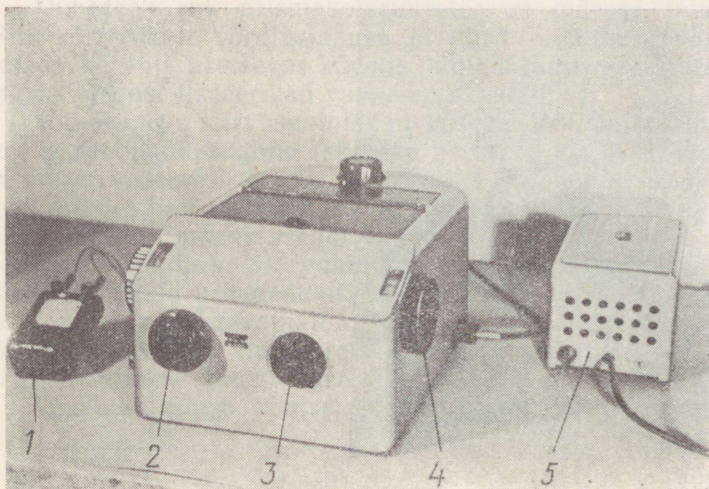
1 — okulaar; 2 — prisma; 3 — liikuvad prismad; 4 — küvetid; 5 — peegel.



läbijuhitud valguse tugevuse erinevust (ühes on mõõdetav, teises võrdluslahus). Järelikult, kui mõlemas küvetis on sama kontsentratsiooniga (sama intensiivse värvusega) lahused, siis galvanomeeter voolu ei näita. Mida erinevam on lahuste värvuse intensiivsus, seda tugevam on vool galvanomeetris.

Nagu tavalise kolorimeetri puhulgi, töötatakse ka siin kahe küvetiga. Harilikult asetatakse vasakpoolsesse pessa võrdluslahusega täidetud küvetti, parempoolsesse aga mõõdetavat lahust sisaldav küvetti. Et lahuste värvus võib olla väga erineva tugevusega, siis kuulub kolorimeetri juurde terve komplekt küvette. Küvetid on klaasist nelinurksete seintega kastikesed, mille läbimõõt on valguskiirte läbimise suunas (kolorimeetrisse asetatult) eriti täpselt mõõdetud. Millimeetrites ja selle murdosades mõõdetud läbimõõt on küveti ühe otsaseina sisse graveeritud. Kolorimeetri ФЭК-М juurde kuuluvad 1-, 3-, 5-, 10-, 20-, 30- ja 50-millimeetrised küvetid. Neist valitakse määramiseks kolm ühetaolist küveti, mille suurus (tihti antakse see juba meetodikas ette) tagab galvanomeetri küllaldase väljalöögi.

Valgusallikana kasutatakse elektrilampi (8 V, 35 W), mis on paigutatud kolorimeetri tagumisse ossa. Et tavaline valgustusvool on 220 V, siis peab see enne kolorimeetri lampi jõudmist läbima transformaatori. Koos transformaatoriga kuulub aparaadi komplekti pingestabilisaator CTH-56



Joon 39 Fotoelektriline kolorimeeter:

1 — galvanomeeter; 2 — galvanomeetri nullpunkti seadisti; 3 — pöördenuup valgusfiltrite vahetamiseks; 4 — lugemistruumel; 5 — transformaator.

Lahustega täidetud küvette ei läbi tavaline liitvalgus, vaid lahuse värvusega enam kokkusobiv valgus. See saadakse valgusfiltri abil. Valgusfiltrid on paigutatud järjestikku alusele ja neid saab valguskiirte teele lülitada kolorimeetri eesseinas olevat ketast pöörates. Kolorimeetril ФЭК-М on neli valgusfiltrit: 1 — neutraalne, 2 — roheline, 3 — sinine ja 4 — punane. Sellised numbrid on ka kettal, mille abil liigutatakse filter valguskiirte teele. Aparaaadi tagavarakomplektis on veel kaks valgusfiltrit, kollane ja rohekassinine, millega võib vajaduse korral asendada mõne kolorimeetris oleva filtri.

✓ Töötamine fotoelektrilise kolorimeetriga algab aparaaadi lülitamisega vooluringesse. Seejärel lastakse tal kindla töörežiimi saavutamiseks 10...15 minuti jooksul soojeneda. Sel ajal keeratakse ette sobiv filter (filtri värvus peab olema lahuse täiendvärvuseks). Parempoolisel küljel asuvat trumlit pööratakse seni, kuni selle ligiduses olev skaala näitab nullseisu. See trummel on ühenduses ava suurust reguleeriva diafragmaga, mille kaudu valguskiired langevad fotorakule. Nullseisus on ava minimaalne. Galvanomeetri arreteer vabastatakse, pöörates väikest käepidet asendist «suletud» asendisse «avatud» ja kontrollitakse mehhaanilist nulli. Mõlemad küvetid täidetakse nn. pimelahusega (destilleeritud vesi + analüüsitava aine lahustamiseks, eraldamiseks ja värvilise ühendi saamiseks kasutatavad reaktiivid) või destilleeritud veega. Küvetid asetatakse küvetihoidjasse, milles on kolm pesa ja mis pöörleb kolorimeetris telje ümber; seejuures on võimalik fikseerida kolm asendit. Ühte asendisse, mis jääb valguskiirte teele (aparaaadi külgservadega paralleelselt paiknev) asetatakse küvett, kaks ülejäänud pesa jäävad tühjaks (neid võib hiljem kasutada teistsuguse kontsentratsiooniga lahuste jaoks).

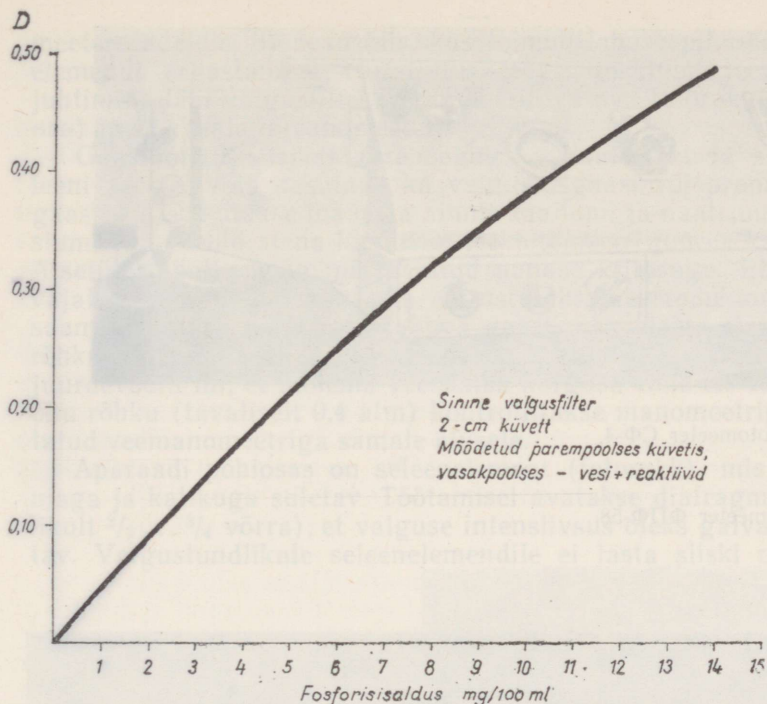
Kui eelsoojenduse aeg on möödunud, ühendatakse vooluring fotorakude vahel. Seda tehakse kolorimeetri vasakul küljel asuva lüliti pööramisega nullasendist asendisse «1». Galvanomeeter, mis on samuti ühendatud vooluringesse, kaldub mõnevõrra nullist kõrvale. Selle nulli tagasiviimiseks kasutatakse kolorimeetri eesseinas paiknevat vasakpoolset ketast (joonisel 39 nimetatud galvanomeetri nullpunkti seadistik). Ketast on kaheosaline, suurem (välimine) on makro- ja väiksem (sisemine) mikroregulaator. Pööratakse makroregulaatorit kuni galvanomeeter näitab enam-vähem nulli. Seejärel lülitatakse galvanomeeter suuremale tundlikkusele (asendisse «2») ja ajatakse kõrvalekaldunud osuti mikroregulaatori abil uuesti nulli. Pärast nullpunkti täpset fikseerimist lahutatakse galvanomeetri vooluringe, pöörates vasakul küljel asuva trumli uuesti asendisse «0».

Et mõõta mõne uuritava lahuse värvuse intensiivsust, asendatakse parempoolses pesas olev küvett teise sama suure küvetiga, milles on uuritav lahus. Seejärel lülitatakse sisse galvanomeeter. Et eri küvetites olevate lahuste värvus ei ole enam ühesuguse intensiivsusega, siis läbib neid

ka erinev kogus valgust, ja fotorakke ühendavas ringis tekib elektrivool. Selle voolu tugevuse registreerib galvanomeeter, mis kaldub nullist kõrvale. Nüüd aetakse galvanomeeter uuesti nulli, suurendades ava parempoolse fotoraku ees. Selleks pööratakse kolorimeetri parempoolsel küljel asetsevat trumlit. Trumli läheduses olevalt skaalalt teeme lugemi. Lugemiseks kasutatakse skaalajaotusi 0...0,52.

Sel moel saadakse vastus optilise tiheduse suhtelistes ühikutes, mitte lahuste üldtuntud kontsentratsiooniühikutes. Analüüsijat huvitab aga ainult uuritava aine sisaldus lahuses. Et viimast leida, peab ta abivahendina kasutama võrdlus- ehk standardlahuseid. Need valmistatakse reaktiivist, mis sisaldab uuritavat ainet. Standardlahused on tehtud mitmesuguse kontsentratsiooniga (6...8 varianti) ning igaüks kahes korduses. Kõik standardlahused mõõdetakse pimekatse vastu parempoolses küvetihoidjas. Mõõtmine annab seose lahuse kontsentratsiooni ja skaalalt loetava optilise tiheduse (ekstinktsiooni) vahel. Siinjuures võib esineda kaks juhtumit: 1) lahuse kontsentratsiooni suurenedes tõuseb ekstinktsioon lineaarselt (graafikul saame sel puhul sirgjoone) ja 2) lahuse kontsentratsioon ja ekstinktsioon ei ole omavahel lineaarses seoses (graafikul, mille x -teljel on lahuse kontsentratsioon ja y -teljel ekstinktsioon, saame kõvera, mille tõusunurk kord-korralt langeb). Kumb juhtum esineb, oleneb mõõdetava aine keemilisest loomusest. Esimesel juhul võib ekstinktsiooni ümberarvutamiseks lahuse kontsentratsioonile kasutada faktorit, mille saame standardlahuse kontsentratsiooni jagamisel ekstinktsiooniga. Muidugi ei lange nii viisi arvutatud faktorid kõigi standardlahuste ja nende paralleelproovide vahel täielikult kokku; enam kõrvalekaldunud väärtusi mõõdetakse uuesti (tihti tuleb teha uus standardlahus) ja siis arvutatakse aritmeetiline keskmine kõigi standardlahuste faktoritest. Neil juhtudel, kui lahuse kontsentratsiooni ja ekstinktsiooni vahel ei ole lineaarset seost, kujundatakse millimeeterpaberil kaliibrimiskõver. Kõverat võib kasutada korduvatel mõõtmistel, seepärast varustatakse see pealkirjaga, märkides ühtlasi ära küveti suuruse ja valgusfiltri, mille abil mõõtmine toimus (joonis 40).

Fotoelektrilisest kolorimeetrist märksa täiuslikum vahend on spektrofotomeeter. Spektrofotomeetri põhiline erinevus seisneb selles, et liitvalguse monokromatiseerimine on siin äärmiselt põhjalik. Kui fotoelektrilise kolorimeetri ФЭК-М puhul kasutatakse selleks otstarbeks nelja valgusfiltri, mille absorptsioonispektrid erinevad üksteisest ligikaudu 100 nm võrra, siis spektrofotomeetri monokromaator (kvartsprisma) jaotab liitvalguse joonteks, mis erinevad üksteisest vaid 1 nm võrra. Sel asjaolul on suur tähtsus, sest nii on võimalik aineid üksteisest eristada mõõtmise ajal, vajamata selleks aeganõudvaid keemilisi toiminguid (sadestamist, ekstraheerimist jms.). Ka on spektrofotomeetri mõõteulatus märgatavalt laiem, ulatudes nii ultravioletsesse kui ka infrapunasesse spektriossa (200...1100 nm).

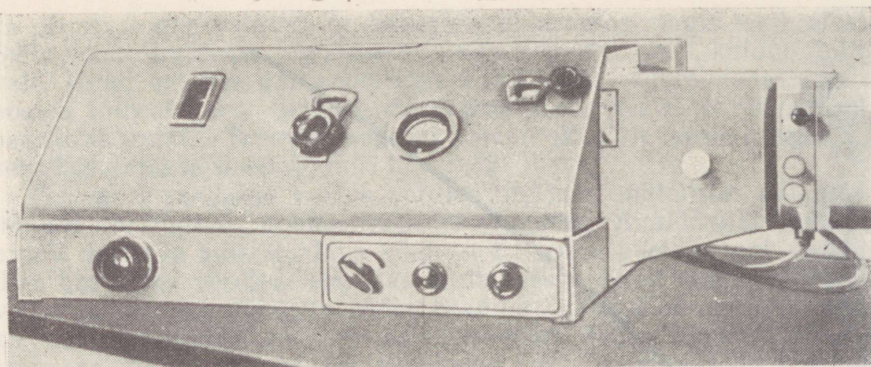


Joon. 40. Fosforisisalduse kalibrimiskõver.

Joonisel 41 näeme spektrofotomeetrit CΦ-4.

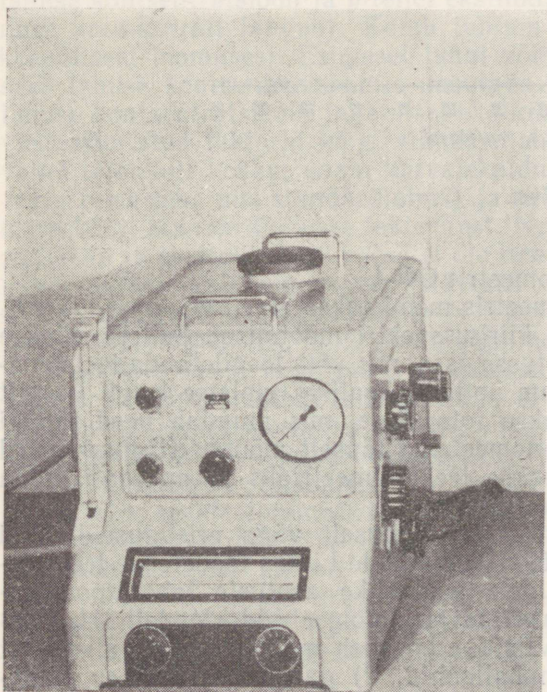
Kolorimeetris ja spektrofotomeetris mõõdetakse aine neeldumisspektrit. Analüüs võib põhineda ka aine kiirgusspektri mõõtmisel. Selleks viiakse pihustatud aine gaasileegi värvitusse ossa, mis võib leegile anda iseloomuliku värvuse. Nii annab naatrium kollase, kaalium violetse leegi. Leegilt kiirgunud valguskiired suunatakse fotorakule, mis muudab need jällegi elektrivooluks, mida saab galvanomeetriga täpselt mõõta. Kiirgusspektril põhinevat mõõtmisviisi nimetatakse leekfotomeetriaks ja aparati, mida seejuures kasutatakse leekfotomeetriks.

Leekfotomeetreid konstrueeritakse välimuselt väga erisuguseid, kuid töötamisprintsip on neil kõigil üks. Nõukogude Liidus toodetakse leekfotomeetrit ФПФ-58 (joonis 42); meie teaduslike asutuste laboratooriumides on ka Saksa DV-s valmistatavaid leekfotomeetreid «Modell III, VEB Carl Zeiss Jena» (joonis 43). Viimane koosneb neljast eraldi paiknevast osast: 1) atsetüleen- ja suruõhuballoonid, 2) gaasirõhku mõõtev mano-



Joon. 41. Spektrofotomeeter CF-4.

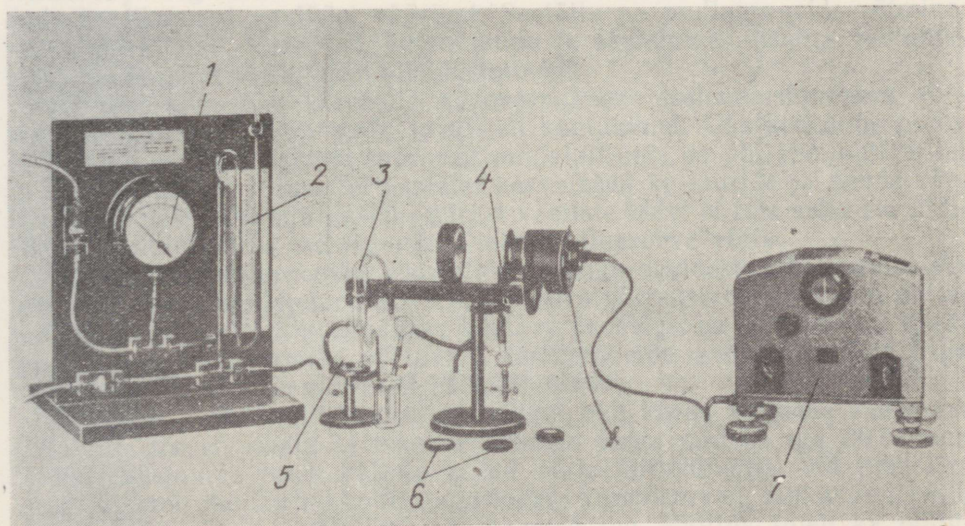
Joon. 42. Leekifotomeeter ФПФ-58.



meeterseadeldis, 3) seadeldis, kus toimub lahuse pihustamine, määratava elemendi ergastamine värvusetus leegis, tekkinud leegi valguskiirguse juhtimine läbi valgusfiltri ja reguleeritava ava fotorakule (aparaadi põhiosa) ja 4) skaalagalvanomeeter.

Gaasipõletit varustatakse seguga atsetüleenist ja suruõhust. Atsetüleeni asemel võib kasutada ka valgustusgaasi või propaan-butaan-vedelgaasi, kui soovitakse määrata ainult kaaliumi ja naatriumi, mitte aga kaltsiumi. Gaasihoidjatena kuuluvad leekfotomeetri juurde kaks gaasiballooni. Atsetüleeniballoon on märgistatud punase kriipsuga. Et balloonest saaks vajalikus koguses gaasi lasta, varustatakse see reductoriga. Püsiva leegi saamiseks peab põletisse saabuva gaasi rõhk olema stabiilne. Atsetüleeni rõhku mõõdetakse veemanomeetriga: harilikult reguleeritakse atsetüleeni juurdevoolu nii, et mõlema veesamba kõrguse vahe on 40...50 mm. Suruõhu rõhku (tavaliselt 0,4 atm) kontrollitakse manomeetriga, mis on paigutatud veemanomeetriga samale alusele.

Aparaadi põhiosas on seleenelement (fotorakk), mis on eest diafragma ja katikuga suletav. Töötamisel avatakse diafragma nii palju (harilikult $\frac{2}{3}$... $\frac{3}{4}$ võrra), et valguse intensiivsus oleks galvanomeetril mõõdetav. Valgustundlikule seleenelemendile ei lasta siiski mitte igasuguseid



Joon. 43. Leekfotomeeter «Modell III, VEB Carl Zeiss Jena»:

1 — manomeeter suruõhu rõhu mõõtmiseks; 2 — veemanomeeter atsetüleeni rõhu mõõtmiseks; 3 — pihusti; 4 — põletit; 5 — klaas analüüsitava lahusega; 6 — valgusfiltrid; 7 — galvanomeeter.

põletist tulevaid valguskiiri, need peavad olema kindla lainepikkusega (värvusega). Sel eesmärgil on leekfotomeeter varustatud valgusfiltritega, mis on sobivad kaaliumi, naatriumi ja kaltsiumi määramiseks.

Et galvanomeetri lugemi alusel analüüsitud lahuse kontsentratsiooni leida, peab ka siin, nagu teiste fotomeetriliste määramiste puhul, kaliibrimiskõvera kujundama. Kaliibrimiskõver tehakse iga määramise korral uuesti ja kontrollitakse seda nii määramise algul kui ka lõpul. Vajaduse korral on vaja standardlahuseid mõõta ka määramiskorra keskel, kuna lahuse pihustumistingimused määramise käigus siiski mõnevõrra muutuvad. Viimasest asjaolust tingituna ei ole leekfotomeetriliste määramiste täpsus ka kuigi suur (10% piires).

Leekfotomeetrilisi määramisi segavad paljud ioonid. Kaaliumi, naatriumi ja kaltsiumi määramisel on nendeks fosfaat-, sulfaat-, alumiinium- jt. ioonid. Et nende segavat mõju elimineerida, valmistatakse ka standardlahused kõrvalioonide lisanditega, kui eelnevalt on enam-vähem teada nende kontsentratsioon uuritavas lahuses. Kui segav mõju on aga liiga suur, peab kõrvalioonid eelnevalt kõrvaldama.

3. MULLA ANALÜÜS

3.1. MULLAPROOVIDE VÕTMINE JA ETTEVALMISTAMINE ANALÜÜSIKS

Nii mulla analüüsimine kui ka mullaproovide võtmine nõuab eelteadmisi ja kogemusi. Proovide võtmisel tehtud vead võivad suuresti alandada hoolikamagi analüüsi väärtust. Seetõttu on mullaproovide võtmine, nende pakkimine, transport, kuivatamine ja sõelumine niisama vastutusrikas töö nagu nende hilisem analüüsiminegi.

Põllumajanduslike kõlvikute agrokeemiliseks iseloomustamiseks võetakse keskmised mullaproovid tavaliselt künnikihist. Üks keskmine proov võetakse kuni kahe hektari suuruselt pindalalt, mis on ühtlane mullaerimi ja lõimise, samuti viimastel aastatel kasvatatud kultuuride ja nende väetamise poolest. Kuu aja jooksul pärast väetiste külvi ei tohi selle ala üldiseks agrokeemiliseks iseloomustamiseks mullaproove võtta.

Keskmised mullaproovid koostatakse üksikproovidest, mille saamiseks tehakse torkeid mullapuuri abil. Üksikproove võetakse enam-vähem ühtlaselt üle kogu ala, mida tahetakse võetava prooviga iseloomustada. Keskmise proovi koostamiseks võetavate üksikproovide arv ei tohi olla liiga väike — normaalne on vähemalt 12...20 torget.

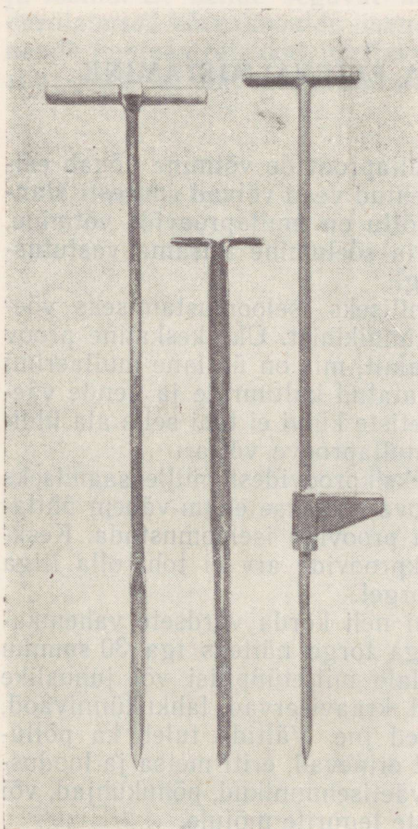
Proovide võtmisel liigutakse kaks kuni neli korda võrdsete vahemaa-dega üle proovivõtuala ja tehakse puuriga torge näiteks iga 30 sammu tagant. Seejuures tuleb vältida antud alale mittetüüpilisi või juhuslike faktorite poolt mõjutatud kohti nagu lohud, kraaviservad, lahkukünnivaod, sõnnikupatareide ja kartulikuuhjade asemed jne. Vältida tuleb ka põlluservi, sest need on tihti mullastiku poolest erinevad, eriti metsa ja looduslike rohumaade ääres, või on seal asunud väetisehunnikud, põhukuhjad, või on nad mõnel muul viisil allunud kõrvaliste tegurite mõjule.

Põllualalt võetakse keskmise proovi jaoks mulda kogu künnikihi ulatusest, kusjuures välditakse alumiste kihtide materjali sattumist proovi hulka. Kultuurrohumaadelt proovide võtmisel ei tohi kogu künnikihi materjali ühte keskmisse proovi kokku võtta, sest huumushorisoni pindmise osa omadused erinevad seal suuresti alumise osa omadustest. Rohumaa mulla paremaks iseloomustamiseks tuleb seetõttu võtta samalt pinnalt 2 või 3 keskmist proovi: 0...10 ja 10...20 cm või 0...5, 5...10 ja 10...20 cm sügavuselt.

Proovid pannakse paberkottidesse või pappkarpidesse. Iga proov nummerdatakse ja varustatakse etiketiga, mis paigutatakse pakendi sisse. Kui proovid on paberkottides, neid ei tule kaugele transportida ja nad analüüsitakse proovivõtja enda poolt, siis piisab proovi numbri ja vajaduse kor-

Joon. 44. Mullapuuriid proovide võtmiseks künnikihist.

Joon. 45. Puuri tühjendamine.



ral ka täiendavate andmete (majand, aasta, kultuur, mullaerim, põld jne.) kirjutamisest proovikotile. Igal juhul tuleb aga proovi number kirjutada kotile vähemalt kahte kohta (soovitav värvipliitsiga), et niiskunud kottide rebenemise või hõõrdumise puhul transpordil jääks vähemalt üks numbri- test loetavaks. Proovide võtmise kohad ja numbrid kantakse vastavale kaardile, või selle puudumisel enda poolt valmistatud skeemile. Täiendavad andmed märgitakse välipäevikusse.

Kui proovid on pandud Vabariikliku Agrokeemia Laboratooriumi pappkarpidesse ja saadetakse analüüsimiseks laboratooriumi, varustatakse iga proov etiketiga — karpide peale andmeid ei kirjutata — ja kantakse nõutavad andmed ka selleks ettenähtud saatelehtedele. Pappkarbid mullaproovidega laotakse vastavatesse puitkastidesse ja saadetakse võimalikult kiiresti laboratooriumi kuivatamiseks ja analüüsimiseks.

Paberkottidesse pandud ja kohapeal analüüsitavad proovid kuivatatakse õhurikkas varjulises kohas õhukuivaks. Et proovid paremini kuivaksid, asetatakse kotid avatud suudega külili ja keeratakse aeg-ajalt (mõne päeva pärast) teisele küljele.

Kuivanud proovid sõelutakse läbi 1...2 mm sõela, kusjuures kõvaks kuivanud mullakamakad peenendatakse uhmris puunuiaga. Rebenenud või liimist lahtitulnud kotid — parem on mullaproovide jaoks kasutada õmmeldud paberkotte — asendatakse uutega. Proove on analüüsimisel mugavam käsitseda, kui nad pärast sõelumist asetatakse pappkarpidesse, mille otsale märgitakse proovi number ja muud vajalikud andmed.

3.2. HUUMUSE MÄÄRAMINE

Mulla huumusel on suur tähtsus struktuuriagregaatide tekkes. Struktuurne muld on taimekasvuks palju paremate füüsikaliste omadustega kui struktuuritu muld. Mulla huumus on suure neelamismahutavusega ja puhverduisvõimega, mis on samuti väga hinnatavad omadused. Huumus on mullas ka taimetoitainete reserv, millest mikrobioloogiliste protsesside toimel pidevalt vabaneb taimedele kättesaadavaid toitesooli. Üldiselt võib öelda, et mida suurem on mulla huumusesisaldus, seda suurem on ka mulla viljakus, kui ei ole mõjumas muid viljakust limiteerivaid tegureid. Seega on mulla huumuse tähtsus ääretult suur.

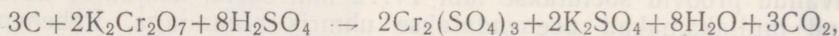
Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Huumuse kui väga komplitseeritud koostisega aine otseseks määramiseks mullas ei ole tänapäeval veel meetodeid. Mulla huumusesisaldus määratakse kaudsel teel: kõrvaldatakse mullast lagunemata või poollagunenud orgaanilise aine osad (kõrre- ja juurejäätmel jne.), määratakse puhastatud proovis süsinik ja arvutatakse selle põhjal huumusesisaldus, eeldades, et kogu süsinik kuulus huumuse

koostisse ja viimases on süsinikusisaldus üsna püsiv. Keskmiselt arvestatakse mulla huumuses 58% C.

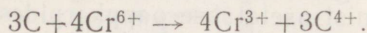
Süsinikku on võimalik mullas määrata mitmel viisil. Mulda võib põletada ja tekkiv CO₂ kogus kinni püüda. Mullas leiduvat süsinikukogust võib määrata ka kaudselt — tema hapendamiseks kuluva hapniku hulga järgi. Viimase viisi hulka kuulub Tjurini mahtanalüütiline huumuse määramise meetod, mis on Nõukogude Liidus leidnud laialdast rakendamist.

Nimetatud meetodil lagundatakse mulla huumus (õigemini igasugune orgaaniline aine, mis võetud kaalutises leidub) kroomsegu (väävelhappelise K₂Cr₂O₇- või CrO₃-lahuse) toimel. Mõlema, nii kaaliumdikromaadi- kui ka kroomtrioksiidilahuses moodustub dikroom(VI)hape — H₂Cr₂O₇ ja kroom(VI)hape — H₂CrO₄. Kõik need kroomiühendid annavad kergesti ära hapnikku, olles seega tugevad hapendajad. Seejuures taandub kroom kuuevalentsest kolmevalentseks.

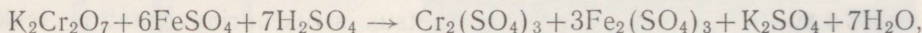
Analüüsil lisatakse mullale kindel kogus kroomsegu ja keedetakse. Väävelhappe toimel eraldub mulla huumusest süsinik, mis hapendatakse kroomiühendite poolt süsihappegaasiks. Skemaatilisel on reaktsioonivõrrand järgmine:



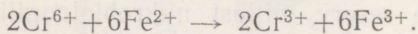
ehk ioonsel kujul:



Lisatud kroomsegust eralduv hapniku liig (see kogus, mis jäi süsinikuga reageerimisest üle) tiitritakse Mohri soola ehk ammoniumraud(II)-sulfaatheksahüdraadi-[(NH₄)₂SO₄ · FeSO₄ · 6H₂O]-lahusega. Toimub redoks-reaktsioon



mille käigus kroom taandub kolme, raud aga hapendub ühe valentsiühiku võrra. Ioonsel kujul on reaktsiooni võrrand järgmine:



Analüüs põhineb arvestusel, et kroomsegust äratarvitatud hapnik kulub kõik huumuse süsiniku hapendamiseks, tegelikult võib sellest aga olla ka väikesi kõrvalekaldumisi. Mullaga reageerinud hapniku hulga põhjal leitakse süsiniku ja selle kaudu huumuse kogus.

Analüüs on lihtne ega nõua spetsiaalseid seadmeid.

Analüüsi käik. Analüüsiks määratud keskmisest mullaproovist võetakse mitmest kohast veidi mulda, laotatakse see valgele paberile ja eraldatakse kõik silmaga nähtavad orgaanilised jäänused. Peeni taimejuuri saab hästi eemaldada klaasplga abil: villase riidelapiga hõõrumise teel elektrifitse-

ritud klaaspulk viiakse madalalt üle mulla, elektrilaengu mõjul tõmbab klaaspulk kerged orgaanilise aine osakesed enda külge.

Puhastatud muld hõõrutakse uhmris hästi peeneks ja võetakse täpne kaalutis. Analüüsiks võetava kaalutise suurus on soovitatav diferentseerida sõltuvalt umbkaudsest huumusesisaldusest: alla 2% huumust — 0,5 g, 2...4% — 0,3 g, 4...7% — 0,2 g, 7...10% — 0,1 g.

Kaalutis viiakse 100 ml mahutavusega koonilisse kolbi ja lisatakse kaitsepipetiga (lahust ei tohi mingil juhul suhu tõmmata!) või büretilist täpselt 10 ml 0,4 N kroomsegu. Vajaduse korral liigutatakse kolbi ettevaatlikult, et kogu muld märguks. Seejärel asetatakse kolvile aurude jahutamiseks väike lehter või korkjahuti, mis täidetakse $\frac{2}{3}$ mahuni veega, paigutatakse kolb soojale liivale või asbestvõrgule elektripliidi või põleti kohal ja kuumutatakse. Määratakse keemise algus ja jätkatakse mõõdukat ja ühtlast keetmist täpselt 5 minuti vältel. Siis võetakse kolb tulelt, jahutatakse toatemperatuurini ja pestakse lehter või jahuti ning kolvi suue pesupudelist juhitud väikese veehulgaga (10...20 ml), nii et pesuvcsi läheks kolbi. Lisatakse indikaatorina 3...5 tilka fenüülrantriilhapet ja tiitritakse 0,2 N Mohri soola lahusega, kuni violetne värvus muutub roheliseks. Värvuse üleminek (tiitrimise lõpp) on järsk, mistõttu ületitiitrimise vältimiseks tuleb lahust lisada aeglaselt (tilkhaaval) ja kolvi sisu pidevalt segades.

Fenüülrantriilhappe asemel võib indikaatorina kasutada difenüülamiini. Sel juhul tuleb kolvi sisu pärast 5-minutilist keetmist ja jahutamist kvantitatiivselt üle kanda 500 ml suurusesse kolbi või keeduklaasi, kus lahuse maht peab ulatuma vähemalt 250 ml-ni, et saada vajalikku lahjendust. Enne Mohri soola lahusega tiitrimist tuleb lisada 8 tilka difenüülamiini ja 2 ml 85%-list H_3PO_4 .

Märkus. Analüüsi tulemused sõltuvad suuresti orgaaniliste jäänuste osakeste eemaldamise täielikkusest. Seetõttu tuleb proov väga hoolikalt ette valmistada. Massmääramistel peaks seda tegema üks ja sama vilunud isik.

Teisest küljest aga ei ole huumuse hapendamine kroomsegu poolt siiski mitte päris täielik. Et saada tõelist huumusesisaldust, tuleks kroomseguga põletamisel saadud vastust Tjurini andmetel korrutada koefitsiendiga 1,17. Reaktsiooni täielikumaks kulgemiseks soovitatakse enne keetmist lisada katalüsaatorina umbes 0,1 g Ag_2SO_4 või 0,2 g $HgSO_4$, kuid ka katalüsaatori kasutamisel on saadud paranduskoefitsiendiks 1,08.

Vastuse leidmine. Analüüsiks kasutatava kroomsegu hapendav toime ei ole väga püsiv, seetõttu tuleb seda iga päev uuesti määrata. Seda tehakse pimekatsega: rööbiti analüüsitava prooviga korraldatakse teine määramine täpselt samuti, kuid ilma mullata. Ühtlasemaks keemiseks on pimekatses soovitatav mulla asemel lisada muhvelahjus läbipõletatud liiva või mulda. Tavaliselt ei arvutatagi kroomsegu normaalsust välja, vaid leitakse pimekatse tiitrimisel ja mullaga tehtava analüüsi tiitrimisel kulunud

Mohri soola milliliitrite vahe põhjal huumuse süsiniku hapendamiseks kulunud hapniku mg-ekv. hulk, mis ongi aluseks huumusesisalduse leidmisel.

Olgu tähistused:

- a — pimekatses kulunud Mohri soola hulk ml-tes,
- b — mulla analüüsil tiitrimiseks kulunud Mohri soola hulk ml-tes,
- N — Mohri soola täpne normaalsus,
- 3,00 — süsiniku ekvivalent ($12,01 : 4 \approx 3,00$),
- p — analüüsiks võetud mulla mass g-des,
- 58 — süsiniku protsent huumuses.

Pimekatses eraldus kroomsegust $a \cdot N$ mg-ekv. hapnikku, analüüsil jäi huumuse süsiniku hapendamisest üle $b \cdot N$ mg-ekv. hapnikku, järelikult kulus mulla huumuse süsiniku hapendamiseks $a \cdot N - b \cdot N = (a - b) \cdot N$ mg-ekv. hapnikku. Et ained reageerivad ekvivalentsetes vahekordades, pidi ka süsinikku hapenduma (järelikult ka mulla huumuses leiduma) sama palju, s. o. $(a - b) \cdot N$ mg-ekv. Et 1 mg-ekv. süsinikku kaalub 3,00 mg, siis kokku oli p grammi mulla huumuses $(a - b) \cdot N \cdot 3,00$ mg süsinikku. See moodustab 58% huumusest, seega on huumust p grammis mullas $\frac{(a - b) \cdot N \cdot 3,00 \cdot 100}{58}$ mg. Edasi jagame 1000-ga, saame huumuse hulga grammides ning avaldame huumusesisalduse protsentides.

$$\text{Huumuse \% mullas} = \frac{(a - b) \cdot N \cdot 3,00 \cdot 100 \cdot 100}{58 \cdot 1000 \cdot p}$$

REAKTIIVID

● **Kroomsegu 0,4 N väävelhappeline lahus.** 40 g $K_2Cr_2O_7$ lahustatakse destilleeritud vees ja täiendatakse mõõtekolvis ühe liitrini. Lahus valatakse 3-liitrisse kuumakindlasse klaasnõusse ja lisatakse ettevaatlikult, tugevasti segades ning vahepeal jahtuda lastes, 1 liiter kontsentreeritud H_2SO_4 (tihedus 1,84). Lastakse jahtuda, segatakse veel ja valatakse säilitamiseks kindla korgiga pudelisse. Pudelit on soovitatav hoida valguse eest kaitstult.

$K_2Cr_2O_7$ -lahuse asemel võib kasutada ka 0,4 N CrO_3 -lahust. Selle valmistamiseks tuleb 40 g $K_2Cr_2O_7$ asemel võtta 27 g CrO_3 , kõik muu jääb samaks.

● **Ag_2SO_4 , tahke.** Selle kasutamine ei ole obligatoorne.

● **Mohri soola 0,2 N lahus.** 80 g $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ lahustatakse vees, mis sisaldab 20 ml kontsentreeritud H_2SO_4 , viies mahu 1 liitrini. Et vältida normaalsuse muutumist, tuleb lahust säilitada välisõhust (O_2 -st) isoleeritult. Selleks juhitakse lahuse tarvitamisel pudelisse tulev õhk läbi aluselise pürogalloolilahuse. Pürogalloolilahuse valmistamisel

lahustatakse 12 g pürogallooli 50 ml vees ja 180 g KOH 300 ml vees, ning segatakse mõlemad lahused kokku.

Mohri soola lahuse normaalsus määratakse väävelhappelises keskkonnas 0,1 N KMnO_4 -lahusega tiitrimise teel. Et Mohri sool sisaldab kergesti hapenduvat kahevalentset rauda, tuleb lahuse normaalsust tihti kontrollida.

● **Fenüülantraniilhappelahus** (indikaator). Fenüülantraniilhappe on vees lahustumatu, seetõttu valmistatakse indikaator soodalahuses, kus hapest moodustub lahustuv naatriumisool. Kaalutakse 0,2 g $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ ja lahustatakse see 100 ml 0,2%-lises Na_2CO_3 -lahuses. Et pulber kergemini märguks, lisatakse soodalahust algul ainult mõni milliliiter ja segatakse hästi segi. Fenüülantraniilhappelahust võib säilitada pikka aega. Kuigi lahus tumeneb, ei sega see määramist.

● **Difenüüламиинилаhus**. Nagu eespool nimetatud, võib fenüülantraniilhappe asemel kasutada difenüüламиинилаhust. Difenüüламиинilahustub ainult kontsentreeritud hapetes. Difenüüламиинilahuse valmistamisel kaalutakse 0,5 g $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$, pannakse see keeduklaasi ja valatakse pidevalt klaaspulgaga segades juurde 100 ml kontsentreeritud H_2SO_4 . Seejärel lisatakse ettevaatlikult 20 ml destilleeritud vett. Lahus säilib hästi.

● **Ortofosforhappe (H_3PO_4) 85%-line lahus**, tihedus 1,7. Vajalik sel juhul, kui indikaatorina kasutatakse difenüüламиини. Happe asemel võib kasutada ka selle naatriumisoola.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Selgitage huumuse määramise põhimõtet.
2. Mis toimub mulla keetmisel kroomseguga?
3. Milline reaktsioon kulgeb tiitrimisel?
4. Selgitage hapendus- ja taandusreaktsioonide olemust.
5. Missugune element antud analüüsil hapendub, missugune taandub tiitrimisel Mohri soolaga?
6. Miks tuleb mullaproovist taimejuured eemaldada?
7. Miks tuleb huumuserikast mulda analüüsiks vähem kaaluda kui huumusevaest?
8. Mis tähtsus on Ag_2SO_4 lisamisel?
9. Miks ei tohi mullale lisatavat kroomsegu suhu tõmmata?
10. Mida kasutatakse huumuse määramisel indikaatorina?
11. Mitu protsenti on huumuses süsinikku?
12. Kui palju kaalub 2 mg-ekv. süsinikku, kui süsiniku ekvivalent on 3? Kui palju kaalub 2 g-ekv. C?
13. Mitu mg-ekv. hapnikku kulub 24 mg süsiniku hapendamiseks CO_2 -ks?
14. Huumuse määramisel kulus pimekatsel 20,7 ml 0,215 N Mohri soola lahust. 400 mg mulla kohta kulus tiitrimisel 10 ml sama lahust. Kui suur on mulla huumuse-sisaldus?
15. Huumuse süsiniku hapendamiseks kulus 1,50 mg-ekv. hapnikku 0,3 g mulla kohta. Kui suur on mulla huumuseprotsent?
16. Mitu tonni huumust on ühe hektari künnikihis, kui mullas on huumust 2%, künnikihi tüsedus on 20 cm ja mulla mahukaal on 1,5?

3.3. LÄMMASTIKU MÄÄRAMINE

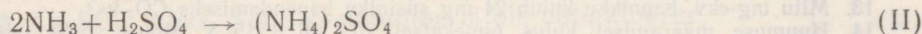
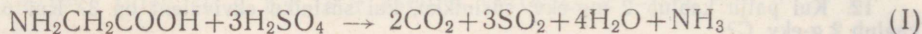
Lämmastik esineb mullas peamiselt orgaanilise ainenä (taime- ja loomajäänused, huumus, mikroorganismid jne.). Suurem osa mulla lämmastikust kuulub huumusainete koostisse. Huumuses on lämmastikku ümmarguselt 5%.

Parasniiskete muldade üldlämmastikuisaldus on võrdlemisi hea kultuuristatuse näitaja, kuid ta ei iseloomusta kuigi hästi põllukultuuride lämmastikuga varustatust. Paremini iseloomustavad seda ammoonium- ja nitraatlämmastikuisaldus mullas, sest taimed omastavad kogu lämmastiku põhiliselt ammoonium- ja nitraatioonidenä. Ammoonium- ja nitraatlämmastiku sisaldus sõltuvad aga suuresti mikrobioloogilistest protsessidest mullas. Seetõttu iseloomustavad nad taimede lämmastikuga varustatust hästi küll mullaproovide võtmise ajal, kuid oma dünaamilise iseloomu tõttu on ammoonium- ja nitraatlämmastiku sisaldust mullas raske kasutada lämmastikväetise vajaduse määramiseks pikema aja peale ette.

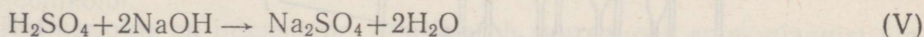
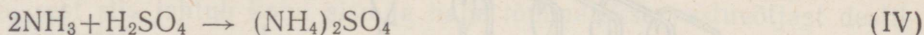
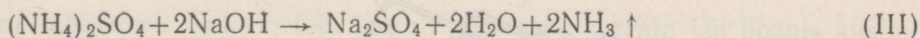
Üldlämmastikku on otstarbekam määrata õhukuivast mullaproovist. Ammoonium- ja nitraatlämmastiku kohta saadakse aga tõepärasemaid andmeid, kui nende sisaldus määratakse kohe pärast mullaproovi võtmist põlluniiskest mullast.

3.3.1. ÜLDLÄMMASTIKU MÄÄRAMINE KJELDAHLI JÄRGI

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Selle klassikalise meetodi kohaselt lagundatakse kogu mullas olev orgaaniline aine ja muudetakse selles leidunud lämmastik ammooniumiühendiks. Lagundajana kasutatakse kontsentreeritud väävelhapet, mis esmalt põhjustab orgaanilise aine söestumist. Edasisel keetmisel laguneb väävelhape ja hapendab süsiniku süsihappegaasiks. Orgaanilises aines olnud lämmastik aga taandub väävelhappe lagunemisel tekkinud vääveldioksiidi toimel ammoniaagiks, mis väävelhappe poolt seotakse ammooniumsulfaadiks (II) või ammooniumvesiniksulfaadiks. Skemaatilisel on reaktsioonid järgmised (orgaaniline aine on siin lihtsustamise mõttes antud glükokolli näol):



Seejärel lagundatakse ammooniumisool leeliselahusega keetmisel (III). Eralduva ammoniaagi hulk määratakse sel teel, et ta püütakse kinni kindlas koguses happes (IV), mida võetakse liiaga, ja ülejääk (liig) neutraliseeritakse hiljem (tiitritakse tagasi) alusega (V). Reaktsioonid:



Võetud happe hulga ja tiitrimisel kulunud aluse hulga põhjal saadakse teada üledestilleerunud ammoniagi hulk ja lõpptulemusena arvutatakse välja lämmastikuprotsent mullas.

Analüüsi käik. Analüütilistel kaaludel kaalutakse 10 g mulda (väga huumuserikast mulda tuleb võtta 5 g või veelgi vähem) ja puistatakse see 250 ml mahutavusega Kjeldahli kolbi. Kolvi kael peab olema täiesti kuiv, vastasel korral jääb osa mulda kolvi kaela külge.

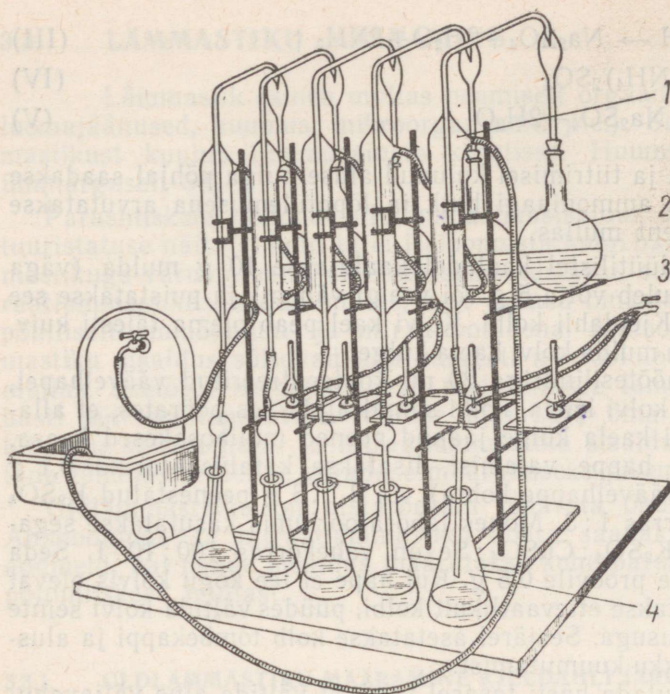
Mullale lisatakse mõõtesilindriga 20 ml kontsentreeritud väävelhapest, mida valatakse mööda kolvi kaela, kolbi samal ajal käes pöörates, et allavoolav hape viiks kolvi kaela külge jäänud peened mullaosakesed kaasa. Seejärel, või ka enne happe valamist, lisatakse katalüsaatorina 0,1 g seleeni (5 mg iga ml väävelhappe kohta) või 2...3 g peenestatud K_2SO_4 ja CuSO_4 segu vahekorras 1:3. Mõnes laboratooriumis kasutatakse segakatalüsaatorit, milles $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{CuSO}_4:\text{Se}$ on vahekorras 100:10:1. Seda lisatakse analüüsitava proovile 0,5 g. Kui hape ei tee kogu kolvis olevat mulda märjaks, liigutatakse ettevaatlikult kolbi, püüdes vältida kolvi seinte kokkumäärimist kolvi sisuga. Seejärel asetatakse kolb tõmbekappi ja alustatakse kolvi ettevaatlikku kuumutamist.

Esialgu tuleb kuumutada hästi tasasel tulel, et vältida aine väljavahutamist kolvist. Vahutamise vähendamiseks soovitatakse enne kuumutamist lasta kolbi 2...3 tundi seista, või ohtlikul vahutamisel lisada 2...3 tilka piiritust või 0,3 g parafiini.

Keetmist jätkatakse, kuni süsinikust tingitud tume värvus on kadunud ja kolvi sisu on heledaks muutunud. Keetmise lõppjärgus tuleb kolbi korduvalt keerata ja loksutada, et pooleldi lagunenu orgaanilise aine osakesi kolvi seintelt alla uhtuda. Loksutamisel ei tohi kolbi tõmbekapist mingil juhul välja võtta, sest eralduv SO_2 on väga mürgine gaas.

Kui kolvi sisu on valastunud, kustutatakse tuli ja lastakse kolvil jahtuda. Jahtunud kolb võetakse tõmbekapist välja, lisatakse ettevaatlikult (kolb sisaldab kontsentreeritud H_2SO_4 !) 50...100 ml kraanivett, loksutatakse segi, lastakse liiv põhja settida ja valatakse vedelik pealt destillatsioonikolbi. Seejärel lisatakse mitu korda uuesti väikeste koguste haaval vett ja korratakse dekanteerimisi seni, kuni kogu põletamiskolvis olnud lämmastik on destillatsioonikolbi üle kantud. Viimases peaks vedelikku olema umbes pool mahust.

Siis asetatakse destillatsioonikolb oma kohale ja kontrollitakse veel kord destillatsiooniseadeldise korrasolekut. Mõõdetakse büretist vastuvõtjasse 30 ml 0,1 N H_2SO_4 - või HCl-lahust, lisatakse indikaatorina mõni tilk



Joon. 46. Destillatsiooniaparaadi skeem:

1 — jahuti; 2 — destillatsioonikolb; 3 — asbestvõrk; 4 — vastuvõtja.

metüülpunast ja asetatakse vastuvõtja destillatsioonikolviga ühendatava jahutaja toru alla, nii et viimase ots ulatuks happesse. See väldib NH_3 lendumist destillatsioonil.

Aurumullikeste ühtlasemaks eraldumiseks keemisel (mürtsumise nõrgendamiseks) lisatakse destillatsioonikolbi paar tsiingi- või pimsitükikest. Seejärel lisatakse indikaatorina paar tilka tümoolftaleiini ja valatakse mööda kallutatud destillatsioonikolvi seina mõõtesilindri abil 50 ml 50%-list (või 75 ml 33%-list) NaOH-lahust. Juurdevalatud lahus peab jääma kolvi põhja, happeline lahus aga peale, siis ei ole karta NH_3 lendumist. NaOH valamise järel tuleb destillatsioonikolb kohe aparaadiga ühendada. Seejärel süüdatakse kolvi all tuli ja loksutatakse kolbi, et juurdevalatud NaOH-lahus seguneks. Kui NaOH hulk on küllaldane, värvub lahus tümoolftaleiinist siniseks. Vastasel korral tuleb NaOH-lahust juurde lisada. Keema hakkamisel võib lahus kolvis vahutada, seepärast peab tuli

olema mõõdukas. Tuld ei tohi järsult väikeseks keerata või hoopis kustutada, sest siis jahtub kolvi sisu ja hape tõmmatakse vastuvõtjast destillatsioonikolbi.

Kui keemine on intensiivne, destilleerub suurem osa ammoniaagist üle juba esimestel minutitel. Ammoniaagi lõplikuks üledestilleerimiseks tuleb aga keetmist jätkata, kuni vedeliku maht vastuvõtjas on suurenenud umbes 100...150 ml võrra. Destilleerimise lõpupoole võib vastuvõtja alla lasta, nii et toru ots vedelikku ei ulatu. Siis ei ole enam karta vastuvõtja sisu tõmbamist destillatsioonikolbi. Ammoniaagi lendumist ei ole karta, sest lõpupoole on üledestilleeruva ammoniaagi kogus väike ja see ei saabu vastuvõtjasse mitte enam NH_3 -na, nagu destillatsiooni alguses, kus lahus ei kee, vaid lahja NH_4OH -lahusena, millest ammoniaaki enam oluliselt ei lendu.

Pärast destillatsiooni lõpetamist tiitritakse vastuvõtjasse jäänud happe liig (ülejäääk) 0,1 N NaOH-lahusega tagasi. Tiitrimine lõpetatakse kohe, kui metüülpunase roosa värvus kaob.

Juhul, kui mulla lämmastiksisaldus on nii suur, et vastuvõtjasse võetud hape muutub juba destillatsioonil kollaseks, tuleb vastuvõtjasse lisada kohe 0,1 N hapet. Seda on kõige sobivam teha nii, et võetakse täidetud bürett statiivi küljest, viiakse destillatsiooniparaadi juurde ja lisatakse vajalik kogus (veel umbes 10 ml pärast lahuse roosaks muutumist) hapet vastuvõtjasse otse büretist. Lisatud kogus märgitakse üles ja liidetakse hiljem sellele happekogusele, mis esialgselt vastuvõtjasse võeti. Hapet võib mõõta ka väikesesse keeduklaasi ja valada sealt vastuvõtjasse, kuid sel juhul jääb osa hapet keeduklaasi külge ja tuleb sealt destilleeritud veega vastuvõtjasse uhtuda.

Analoogiliselt tuleb talitada ka juhuslikult ületitrimisel (siis, kui kogemata ei õnnestunud NaOH lisamist täpselt värvi muutumisel lõpetada). Sel juhul lisatakse büretist kolbi väike mõõdetud kogus (näit. 2,0 ml) sama hapet, mida varem vastuvõtjasse võeti, ja tiitritakse uuesti. Arvutamisel lähtutakse happe ja kulunud aluse üldkogustest.

Vastuse leidmine. Olgu tähistused:

- p — analüüsiks võetud mullakaalutis (g),
- a — vastuvõtjasse võetud happe hulk (ml),
- N_1 — vastuvõtjasse võetud happe täpne normaalsus,
- b — tiitrimisel kulunud NaOH-lahuse hulk (ml),
- N_2 — tiitrimisel kulunud NaOH-lahuse täpne normaalsus.

Vastusena antakse lämmastikuprotsent mullas. Selle väljaarvutamiseks on vaja tunda määramise põhimõtet ja tiitrimisarvutusi (vt. lk. 59).

Et normaalsus väljendab lahustunud aine hulka ühes milliliitris lahuses mg-ekv-des, siis võeti vastuvõtjasse $a \cdot N_1$ mg-ekv. hapet. Happe ülesandeks oli kinni püüda mulla lämmastikust moodustunud ammoniaak. Et ained reageerivad ekvivalentsetes hulkades,

võrdub vastuvõtjas ammoniaagi (õigemini $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$) poolt neutraliseeritud happe mg-ekv-de hulk üledestilleerunud ammoniaagi mg-ekv-de hulgaga ja samuti ka mulla-kaalutises leidunud lämmastiku mg-ekv-de hulgaga. Osa hapet jäi ammoniaagi sidumisest vabaks. Selle mg-ekv-de hulk võrdub tiitrimisel kulunud aluse mg-ekv-de arvuga $b \cdot N_2$. Kui happe üldhulgast lahutame vabaks jäänud happe hulga, saame ammoniaagi poolt seotud happe hulga $a \cdot N_1 - b \cdot N_2$ mg-ekv. Et kogu ammoniaak tekkis mullas leidunud lämmastikust, siis oli p grammis mullas $a \cdot N_1 - b \cdot N_2$ mg-ekv. lämmastikku. Nüüd tuleb mg-ekv-des avaldatud lämmastiku hulk üle viia kaaluliseks hulgaks ja välja arvutada lämmastiku protsent mullas.

Lämmastiku ekvivalendi leiame ammoniaagi ja happe reageerimisel toimunud reaktsiooni võrrandi (IV) abil. Ammoniaak, mille molekul sisaldab ühe lämmastikuaatomi, reageerib ühevalentsena; lämmastiku ekvivalent on selles reaktsioonis võrdne tema aatommassiga, s. o. 14. Niisiis, 1 mg-ekv. lämmastikku kaalub 14 mg, p grammis mullas on aga $(a \cdot N_1 - b \cdot N_2) \cdot 14$ mg lämmastikku. Et väljendada uuritavas mullas sisalduvat lämmastikku protsentides, selleks jagame lämmastiku mg-de arvu 1000-ga ning kaalutise grammide arvuga ja korrutame 100-ga. Seega

$$\text{lämmastiku } \% \text{ mullas} = \frac{(a \cdot N_1 - b \cdot N_2) \cdot 14 \cdot 100}{1000 \cdot p}$$

Kui määramiseks kaaluti niisket mulda, tuleb vastus arvutada kuivaine kohta. Selleks tuleb toodud avaldis jagada mulla kuivaineprotsendiga ja korrutada 100-ga. Kui kaalutis tehti aga õhukuivast mullast, puudub kuivainesisalduse arvestamiseks praktiline vajadus, sest õhukuiva ja absoluutkuiva mineraalmulla lämmastikuisalduses olulist vahet ei ole.

REAKTIIVID

- H_2SO_4 , kontsentreeritud (tihedus 1,84).
- NaOH 50%-line lahus. 1 kg tahket NaOH lahustatakse kuumuskindlas nõus (malmpajas) 1 liitris vees.
- H_2SO_4 või HCl 0,1 N lahus.
- NaOH 0,1 N lahus.
- Se, pulbriline või $\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ vahekorras 3:1, tahke, peenestatud.
- Etüülalkohol või parafiin.
- Zn või pimsitükikesed.
- Metüülpunase 0,1%-line lahus 60%-lises etüülalkoholis.
- Tümoofftaleiini 0,1%-line lahus 90%-lises etüülalkoholis.

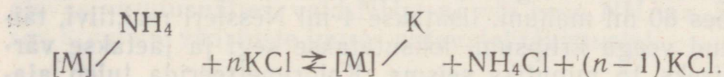
Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Missuguste ühendite koosseisu kuulub lämmastik mullas?
2. Missugused lämmastikuühendid on taimedele mullast omastatavad?
3. Kelle poolt väljatöötatud meetodil määratakse mulla üldlämmastiku sisaldust?
4. Selgitage üldlämmastiku määramise põhimõtet.

5. Missuguseks ühendiks muutub mullas leiduv lämmastik, kui proovi keeta kontsentreeritud väävelhappega?
6. Kuidas määratakse analüüsil tekkinud ammoniaagikogus?
7. Missugune ühend reageerib NaOH-lahusega tiitrimisel?
8. Mis ühendina ja kus asub mullakaalutises olnud lämmastik määramise lõpul?
9. Mis juhtub destilleerimisel, kui destillatsioonikolbi lisatud aluse hulk oli suhteliselt väike ega muutnud lahust aluseliseks?
10. Mida tuleb teha, kui metüülpunasega muudetud lahus muutub vastuvõtjas destillatsiooni käigus kollaseks? Miks?
11. Kui kaua tuleb mulda väävelhappega keeta?
12. Kui kaua tuleb lämmastiku määramisel destilleerida?
13. Mida väljendab lahuse normaalsus?
14. Kui palju kaalub 1 mg-ekv. lämmastikku?
15. Mida väljendab vastuvõtjasse võetud happe ja tiitrimisel kulunud aluse mg-ekv-de vahe?
16. Kui suur on lämmastikuprotsent mullas, kui analüüsiks kaaluti 10 g mulda, vastuvõtjasse võeti 2,500 mg-ekv. väävelhapet ja tiitrimisel kulus 12,0 ml täpselt 0,1 N NaOH-lahust?
17. Mitu kilogrammi lämmastikku on ligikaudu 1 ha künnikihis, kui lämmastikuprotsent mullas on 0,1?
18. Kui teraviljasaak on 20 ts/ha, eemaldatakse saagiga umbes 60 kg lämmastikku hektarilt. Mitu mg moodustab see lämmastikukogus 100 g künnikihi mulla kohta, kui hektari künnikihi mass on 3000 t?
19. Kui suur on lämmastikuprotsent mullas, kui 5 g mullast tekkis määramisel 0,8 mg-ekv. ammoniaki?
20. Analüüsiks kaaluti mulda 7 g. Vastuvõtjasse võeti 30 ml 0,49%-list H_2SO_4 -lahust. Tiitrimisel kulus täpselt 2 mg-ekv. alust. Kui suur on mulla lämmastikuisaldus?
21. Mullas on huumust 2% ja suhe C:N=12:1. Huumuses on süsinikku 58%. Leidke nende andmete põhjal lämmastikuprotsent mullas.
22. Määramisel leiti mullas 0,18% lämmastikku. Leidke orienteeriv huumusesisaldus, eeldades, et suhe C:N on mullas 12:1 ja huumuses 58% süsinikku?

3.3.2. AMMOONIUMLÄMMASTIKU MÄÄRAMINE NESSLERI REAKTIIVI ABIL

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Ammooniumioonid on mullas suuremalt jaolt neeldunud kujul. Nende väljatõrjumiseks mulla neelavast kompleksist [M] kasutatakse KCl-lahust:



KCl-lahuse soovitatud kontsentratsioonid on 0,1 ja 1 N. Lahjema lahusega (0,1 N) võtab väljatõrjumine rohkem aega, tugevam kontsentratsioon (1 N) võib aga põhjustada mulla orgaanilise aine hüdrolüüsi ja seeläbi tulemust suurendada.

Mullast väljatõrjutud ammooniumioonide kontsentratsioon määratakse kolorimeetriliselt, mis põhineb asjaolul, et Nessleri reaktiiv — aluseline K_2HgI_4 -lahus — moodustab ammooniumiooniga oksoamidodielavhõbe(II)-jodiidi — NH_2Hg_2OI , mis nõrgas kontsentratsioonis annab kollase värvu-

sega lahuse, tugevas kontsentratsioonis aga pruuni sademe. Ammooniumlämmastikuisaldust saab sellel meetodil kolorimeetriliselt määrata, kui 1 ml-s lahuses on 0,002...0,05 mg NH_4^+ . Kui ammooniumisisaldus on suurem, tuleb lahust eelnevalt lahjendada.

Määramisel tuleb lisada Seignette'i soola lahust, et vältida magneesiumi ja kaltsiumi sadestumist hüdroksiididena Nessleri reaktiivis leiduva NaOH toimel.

Analüüsi käik. Põlluniiske mullaproov sõelutakse läbi 2 mm sõela ja segatakse. Ammooniumlämmastiku määramiseks kaalutakse tehnilistel kaaludel 20 g mulda ja pannakse see loksutuskolbi või -pudelisse. Samal ajal võetakse mulla kuivainesisalduse määramiseks 10 või 20 g mulda, pannakse metalltopsi ja määratakse kuivainesisaldus 100...105° temperatuuril kuumatamise teel (lk. 176).

Võetud mullakaalutisele lisatakse 100 ml 0,1 N kaaliumkloriidilahust ja 0,5 ml toluooli bioloogiliste protsesside seiskamiseks. Kolb või pudel suletakse korgiga ja loksutatakse seda 30 minuti vältel. Seejärel filtreeritakse. Filtraat kogutakse 200-milliliitrisse mõõtekolbi. Kui filtraat tuleb alguses sogane, valatakse see uuesti filtrile. Kui kogu suspensioon on filtrile valatud, lisatakse kolbi jäänud mullale 20 ml KCl-lahust, loksutatakse tugevasti ja valatakse filtrile, kui see on tühjaks saanud. Valamisel püütakse võimalikult rohkem mulda filtrile viia. KCl-lahuse lisamist mullale korratakse 4...5 korda. Enne järjekordse suspensioonikoguse filtrile valamist lastakse kõik filtril olev vedelik läbi valguda, sest selles on ammooniumisisaldus suurem kui iga järgneva koguse KCl-ga mõjutamisel saadavas leotises. Lõpuks täidetakse mõõtekolb kriipsuni ja loksutatakse segi.

Et otsustada, kui palju tuleb saadud lahust kolorimetreerimisel vajaliku erkkollase värvuse tekkimiseks võtta, on soovitatav teha orienteeriv kvalitatiiivne katse. Selleks võetakse mõni milliliiter uuritavat lahust, lisatakse mõni tilk Seignette'i soola lahust ja mõni tilk Nessleri reaktiivi. Sõltuvalt moodustunud värvuse intensiivsusest pipeteeritakse mõõtekolvist 10...75 ml uuritavat lahust ja kantakse see 100-milliliitrisse mõõtekolbi. Sinna lisatakse 5 ml 25%-list Seignette'i soola lahust, täiendatakse destilleeritud veega umbes 80 ml mahuni, lisatakse 4 ml Nessleri reaktiivi, täidetakse destilleeritud veega kriipsuni, loksutatakse segi ja jäetakse värvuse stabiliseerumiseks 15 minutiks seisma. Kolorimetreerida tuleb ajavahemikus 15 minutit kuni 1 tund Nessleri reaktiivi lisamisest arvates.

Kui kolorimetreeritakse fotoelektrilise kolorimeetri abil, ei ole vaja igal määramiskorral valmistada võrdluslahuseid, sest väljareguleeritud aparadi juures võib standardlahuste seeria abil kord koostatud kaliibrimiskõverat kasutada samades töötingimustes pika aja vältel (lk. 70). Nessleri reaktiiviga kollaseks muudetud lahuse optilise tiheduse määramisel kasutame sinist valgusfiltrit ja 50-mm-lisi küvette.

Värvuse intensiivsuse visuaalsel võrdlemisel tuleb paralleelselt uuri-

tava lahuse värviliseks muutmiseks teha ka võrdluslahused. Kui on kasutada prismakolorimeeter, piisab kolmest 100-milliliitrisest mõõtekolvist. Nendesse pipeteeritakse 10, 20 ja 30 ml standardlahust, täidetakse iga kolb destilleeritud veega 80 ml mahuni, lisatakse 4 ml Nessleri reaktiivi, täidetakse kriipsuni ja loksutatakse segi. Kolorimetreerimiseks (lk. 66) valitakse see võrdluslahus, mille värvus on uuritava lahuse värvusele kõige lähedasem.

Isegi sel juhul võib saada üsna rahuldavaid tulemusi, kui määramisel ei ole mingisugust kolorimeetrit kasutada. Siis tuleb valmistada pikem võrdluslahuste skaala (5...10 võrdluslahust) lühemate intervallidega. Uuritava vedeliku värvust võrreldakse (otse mõõtekolvis või väljavalatuna ühesugustesse katseklaasidesse) silma järgi kontsentratsiooni tõusmise järjestuses ritta seatud võrdluslahustega. Määratakse, missuguse võrdluslahusega uuritava lahuse värvus ühtib, ja võrdsustatakse uuritava (värvilise) lahuse kontsentratsioon vastava võrdluslahuse kontsentratsiooniga.

Vastuse leidmine. Kolorimetreerimisel saadakse ammooniumlämmastiku hulk milligrammides 100 ml värvilises lahuses. Tähistame selle suuruse a -ga.

Kui analüüsil kaaluti 20 g mulda ja saadi 200 ml leotist, mida pipeteeriti kolorimetreeritava lahuse valmistamiseks 100-milliliitrisse mõõtekolbi 25 ml, siis on osakaalutis 2,5 g ($20 : 200 \cdot 25 = 2,5$). Seega pärineb a milligrammi lämmastikku 2,5 grammist mullast. 100 grammis mullas on $a : 2,5 \cdot 100$ mg ammooniumlämmastikku.

Toodud arvutus käib analüüsiks kaalutud niiske mulla kohta. Et mulla niiskusesisaldus on kiiresti muutuv suurus, väljendatakse vastus tavaliselt absoluutkuiva mulla kohta. Olgu mulla kuivainesisaldus $k\%$. Sel juhul on 100 g niiskes mullas k grammi absoluutkuiva mulda. Ammooniumlämmastiku sisaldus 100 g absoluutkuivas mullas on $\frac{a \cdot 100 \cdot 100}{2,5 \cdot k}$ mg.

Sageli ei väljendata ammooniumlämmastikuisaldust mitte 100 g, vaid 1 kg mulla kohta. Ka ei väljendata vastust alati mitte N-na, nagu käesolevas arvutusnäites, vaid NH_4^+ -na või isegi NH_3 -na. Seega on suur tähtsus arvuliste väärtuste juures antavatel tähistustel.

REAKTIIVID

● **KCl 0,1 N lahus.** Lahus ei tohi anda Nessleri reaktiiviga kollast värvust (ei tohi sisaldada NH_4^+).

● **Toluool** — C_7H_8 .

● **Seignette'i soola** ehk kaaliumnaatriumtartraadi $[\text{CH}(\text{OH})\text{COOK} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{COONa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 25%-line vesilahus.

● **Nessleri reaktiiv.** Nessleri reaktiivi saab valmistada mitmel viisil.

Esimene valmistamisviis. Lahustatakse 17,5 g KI-d 100 ml destilleeritud vees ja 15 g HgCl_2 300 ml destilleeritud vees. Lahused segatakse kokku. Moodustunud rasket sadet pestakse destilleeritud veega dekanteerimise teel. Pestud sade lahustatakse KI-lahuses, mis on saadud 17,5 g KI lahustamisel 100 ml destilleeritud vees. Seejärel lisatakse tilkhaaval HgCl_2 -lahust (15 g HgCl_2 300 ml destilleeritud vees), kuni ilmub punane sade, mis loksutamisel ei kao. Lahust täiendatakse destilleeritud veega 500 ml-ni ja jahutatakse jääkülmas vees. Seejärel lisatakse 105 g NaOH-d, mis on töödeldud järgmiselt: võetakse niisugune kogus 50%-list NaOH-lahust, mis sisaldab 105 g NaOH, lisatakse 200 ml destilleeritud vett ja jahutatakse jääkülmas vees. Jahtunult valatakse mõlemad lahused kokku ja täiendatakse destilleeritud veega ühe liitrini. Lastakse selgineda ja dekanteeritakse selginenud lahus kasutamiseks. Saadakse tundlik reaktiiv.

Teine valmistamisviis. 30 g KI-d lahustatakse 20 ml destilleeritud vees ja lisatakse 22,5 g joodi. Pärast joodi täielikku lahustumist lisatakse 30 g metallilist elavhõbedat ja loksutatakse seni, kuni joodi värvus kaob ja elavhõbe täielikult lahustub. Kui lahus tärkliisega sinist värvust ei anna, lisatakse mõni tilk joodilahust KI-s. Seejärel täiendatakse lahus destilleeritud veega 200 ml-ni, segatakse hoolikalt ja lisatakse 975 ml 10%-list NaOH-lahust.

Kolmas valmistamisviis. 17 g HgCl_2 lahustatakse 300 ml vees ning 35 g KI-d lahustatakse 100 ml vees. Esimest lahust valatakse teise, kuni tekkiv punane HgI_2 sade segamisel enam ei lahustu. Seejärel täiendatakse lahust 20%-lise NaOH-lahusega ühe liitrini ja lisatakse jälle HgCl_2 -lahust kuni püsiva sademe ilmumiseni. Lahus jäetakse suletud pudelisse seisma täieliku selginemiseni.

Neljas valmistamisviis. 10 g HgI_2 hõõrutakse portselanuhmris 3–4 ml destilleeritud vee juuresolekul. Saadud massile lisatakse 5 g KI-d, segatakse ja valatakse juurde 100 ml külma 20%-list NaOH-lahust. Segatakse, valatakse tumedast klaasist nõusse ja jäetakse selginema.

Nessleri reaktiiv peab olema helekollane, kui ta on värvitu, tuleb lisada veidi HgCl_2 -lahust. Reaktiivi tuleb säilitada suletud tumedas pudelis pimedas kohas. Enne kasutamist kontrollida reaktiivi tundlikkust lahjendatud NH_4Cl -lahusega.

● **Standardlahus.** Liitrises mõõtekolvis lahustatakse destilleeritud veega 0,7405 g keemiliselt puhast NH_4Cl , täiendatakse kriipsuni ja segatakse. Sellest pipeteeritakse 10 ml lahust ja lahjendatakse mõõtekolvis 500 ml-ni. Saadud lahuse 1 ml-s on 0,005 mg NH_4^+ või 0,0047 mg NH_3 või 0,0039 mg N.

1. Miks ammooniumlämmastiku määramisel loksutatakse mulda kaaliumkloriidilahusega?

3. Miks mullaleotise valmistamisel ja hiljem, pärast Nessleri reaktiivi lisamist, tuleb mõõtekolb kriipsuni täita?

5. Mida tuleb teha, et uuritav lahus ei muutuks Nessleri reaktiivi toimel $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ja $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sademe tekkimise tõttu häguseks?

6. Ammooniumlämmastiku määramiseks võeti 20 g mulda. Leotist saadi 250 ml. Kolorimeetreitava lahuse valmistamiseks võeti 30 ml leotist 100 ml-sse mõõtekolbi. Mitmele grammile mullale vastab uuritav värviline lahus mõõtekolvis?

7. Üldlämmastikku on mullas 0,1%. Üldlämmastikust on 0,7% ammooniumlämmastikku. Mitu milligrammi ammooniumlämmastikku on 100 g mullas?

8. Ühes kilogrammis mullas on 5 mg ammooniumlämmastikku. Mitu kilogrammi ammooniumlämmastikku on ühe hektari künnikihis (künnikiht kaalub ligikaudu 3000 t)?

9. Hektarile anti 3 ts ammooniumsulfaati, mis sisaldas 20% lämmastikku. Mitme milligrammi võrra suurenes keskmine ammooniumlämmastikuisaldus 100 g künnikihi-mullas?

10. Ühes kilogrammis mullas on 25 mg ammoniumlämmastikku. Kui suur on ammoniumlämmastiku protsent mullas?

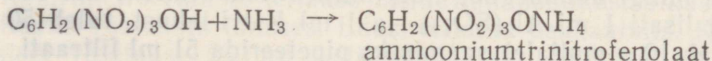
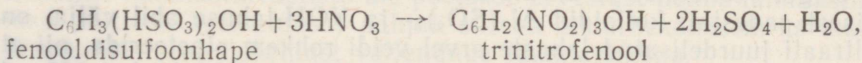
11. Ohes kilogrammissa mullas on 25 mg ammoniumlämmastikku. Mitu milligrammi NH_4^+ on 100 g mullas?

12. Kui suur on lämmastikuprotsent NH_3 -s?

13. 4 g mullas on 0,08 mg NH_4^+ . Mitu grammi ammoniumlämmastikku on ühes tonnis mullas?

14. Saagiga eemaldati hektarilt 90 kg N. Mitme milligrammi võrra vähenes ammooniumlämmastiksisaldus 100 g mullas, kui poole eemaldatud lämmastikust omastasid taimed ammooniumioonidena ja kui eeldada, et muid muutusi mulla ammooniumlämmastiksisalduses ei toimunud?

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Nitraadid on vees kergesti lahustuvad ja mullas väga hästi liikuvad, seetõttu piisab nende määramisel vesileotise valmistamisest. Mullas vesileotise valmistamisel võetakse mulda ja destilleeritud vett vahekorras 1 : 5. Kindlas leotisehulgas viiakse nitraadid fenooldisulfoonhappe abil üle trinitrofenooliks, mis annab leelistele (NH_4OH , NaOH või KOH) toimel kollase värvusega trinitrofenolaadi:



Kolorimeetri abil võrreldakse kollase lahuse värvust võrdluslahuste värvusega, mis võimaldab leida nitraatide või nitraatlämmastiku sisaldust uuritavas lahuses ja mullas.

Analüüsi käik. Vesileotise valmistamisel võiks mulla kaalutis kõikuda 20...100 g vahel, sõltuvalt loksutamiseks kasutada olevate kolbide või pudelite mahutavusest. Liiga väikese kaalutise korral ei saa küllaldast filtraadikogust. Suurem kaalutis on soovitatavam ka selle poolest, et ta iseloomustab keskmist mullaproovi paremini kui väike kaalutis. Et nitraatid määratakse tavaliselt värskelt võetud mullaproovis, siis tuleb analüüsimiseks võetava kaalutisega samal ajal kaaluda sobiv kogus mulda (10 või 20 g) ka niiskusesisalduse määramiseks (lk. 176).

Nitraatlämmastiku määramiseks on sobiv võtta 50 g mulda ja panna see umbes 500 ml mahutavusega kolbi või pudelisse. Mullale valatakse mõõtekolvi abil 250 ml destilleeritud vett (vahekind 1 : 5), loksutatakse 3 minutit ja filtreeritakse kohe läbi tiheda voltfiltrit. Selge filtraadi saamiseks on soovitatav kolvi sisu enne filtrile valamist loksutada ja koos vedelikuga filtrile viia ka mulda. Esimesed filtraadikogused on tavaliselt ikkagi sogased, need tuleb uuesti filtrile valada või ära visata.

Kui filtraat tuleb siiski hägune või värvunud, võib selle valastamiseks lisada 100 ml filtraadi kohta 0,6...2 ml (sõltuvalt filtraadi värvusest) 13%-list alumiiniumsulfaadilahust ja 0,4...1,6 ml 7%-list kaaliumhüdroksiidilahust. Enne ja pärast KOH-lahuse lisamist tuleb filtraat korralikult segi loksutada. Tekkiv sade tuleb filtreerimise teel kõrvaldada.

Filtraati saab selgeks muuta ka söepulbri lisamise abil: 200 ml leotise kohta lisatakse umbes 1 g söepulbrit, loksutatakse ja filtreeritakse.

Filtraat ei tohi sisaldada kloriidioone, sest see põhjustaks lahuse kuivaks aurutamisel nitraatide lagunemist. Meie vabariigis võib kloriidioone kahjuliku määrani esineda kloriidset kaaliväetist rohkesti saanud muldades. See tehakse kindlaks mõne tilga AgNO_3 - või Ag_2SO_4 -lahuse lisamisega katseklaasi võetud väikesele filtraadikogusele: kloriidioon annab hõbedaga valge sademe — AgCl —, mis lämmastikhappes ei lahustu. Kui leotis sisaldab kloriidioone, tuleb need NO_3 -vaba (tegemist on ju nitraatlämmastiku kvantitatiivse määramisega) Ag_2SO_4 -lahusega sadestada ja filtreerida. 5%-list Ag_2SO_4 -lahust tuleb lisada ainult mõni tilk, sest hõbedaliigil põhjustaks aurutamisel tumedat sadet.

Nitraatlämmastiku määramiseks pipeteeritakse portselankaussi 50 ml (või mõni muu kindel kogus, sõltuvalt eeldatavast nitraatidesisaldusest mullas) selget vesileotist ja aurutatakse veevannil kuivaks. Kui sogasest vesileotisest sadestati kolloidid $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - ja KOH-lahuse abil välja, on sobiv filtraati juurdelisatud lahuste arvel veidi rohkem pipeteerida, nii et vesileotist tuleks mingi ümmargune hulk milliliitreid. Näiteks kui 100 ml vesileotise kohta lisati 1 ml $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - ja 1 ml KOH-lahust, tuleb 50 ml vesileotise (vastab 10 g mullale) saamiseks pipeteerida 51 ml filtraati.

Kui leotis sisaldab olulisel määral ammooniumiühendeid, tuleb aurutamise alustamisel lisada mõni tilk 10%-list K_2SO_4 -lahust. Ammooniumisisaldust kontrollitakse enne kvalitatiivselt mõne tilga Nessleri reaktiivi lisamise abil katseklaasi võetud leotisele: ammooniumioonide olemasolul värvub lahus Nessleri reaktiivi toimet kollaseks.

Mõningatel andmetel võib vesileotise happesus tulemust vähendada. Täpsematel määramistel tuleb leotise happesus neutraliseerida ja selleks vajalik leelise hulk kindlaks teha järgmiselt. Pipeteeritakse kindel hulk leotist, keedetakse seda CO_2 eraldamiseks ca $\frac{1}{4}$ mahuni ja tiitritakse fenoolftaleiini manulusel 0,01 N NaOH-lahusega. Tiitrimisandmete põhjal lisatakse portselankaussi leotise neutraliseerimiseks vajalik kogus NaOH-lahust.

Aurutamisel kuivaks muutunud kaussi valatakse 1 ml fenooldisulfoonhapet ja tehakse sellega klaaspulga abil kausi kogu sisepind märjaks. 10 minuti pärast lisatakse kaussi 10...15 ml vett ja neutraliseeritakse kausi sisu 10%-lise NH_4OH -lahuse abil. Kui uuritavas lahuses leidub nitraate, tähistab neutraliseerimise lõppu kollase värvuse ilmumine, mis klaaspulgaga segamisel ei kao. Siis lisatakse veel üks tilk leeliselahust. Seejärel viiakse värvunud lahus portselankausist üle 100-milliliitrisse mõõtekolbi. Sinna lisatakse ka portselankausi uhteveed, et värvilist ühendit kvantitatiivselt mõõtekolbi üle kanda. Lõpuks täidetakse kolb destilleeritud veega mõõtekriipsuni, loksutatakse lahus segi ja kolorimeetreeritakse (lk. 65).

Fotoelektrilise kolorimeetri kasutamisel saab kord valmistatud kaliibrimiskõverat samades töötingimustes kasutada pika aja vältel. Kui määramisel kasutatakse prismakolorimeetrit, tuleb uuritava lahuse kuivaks aurutamisel võtta veel kaks portselankaussi, kuhu mõõdetakse pipetiga ühte 10 ja teise 25 ml standardlahust, aurutatakse veevannil kuivaks, lisatakse 1 ml fenooldisulfoonhapet ja neutraliseeritakse täpselt samuti nagu uuritavat lahustki. Saadakse kaks võrdluslahust. Neist valitakse võrdlemiseks see lahus, mille värvus silma järgi otsustades on lähedasem uuritava lahuse värvuse intensiivsusele.

Kui uuritava lahuse värvus on võrdlemiseks liiga tugev, võib värvilist lahust lahjendada destilleeritud veega kindel arv kordi. Oige vastuse saamiseks tuleb leitud resultaati hiljem sama arvuga korrutada.

Vastuse leidmine. Nitraatlämmastiku määramise tulemus väljendatakse kas nitraatlämmastiku (N) või NO_3 mg-de hulgana 100 g või 1 kg mulla kohta. Et lämmastikvæetiste üle peetakse arvestust nende lämmastikuisalduse (mitte NO_3 -sisalduse) põhjal, siis on otstarbekohasem ka mullas leiduvate nitraatide sisaldust väljendada lämmastikuna.

Kolorimeetreerimisel leitakse nitraatlämmastikuisaldus mg-des 100 ml uuritavas värvilises lahuses. Edasi leitakse osakaalutis. Kui näiteks määramisel valatakse 250 ml destilleeritud vett 50 g mullale, mille kuivaine-

sisaldus on 80%, siis sel juhul sisaldab 50 g põlluniisket mulda $50 : 100 \cdot 80 = 40$ g kuivainet ja $50 - 40 = 10$ g ehk 10 ml vett. Seega tuleb 40 g absoluutkuiva mulla kohta $250 + 10 = 260$ ml vett. Portselankaussi pipeteeritud 50 ml vesileotist vastab $40 : 260 \cdot 50 = 7,7$ grammile absoluutkuivale mullale.

Kui 50 ml vesileotises (s. o. 7,7 g mullas) leitakse kolorimetreerimisel a milligrammi nitraatlämmastikku, siis on 100 g absoluutkuivas mullas $a : 7,7 \cdot 100$ mg nitraatlämmastikku.

REAKTIIVID

● **Fenooldisulfoonhape.** 3 g puhast kristalset fenooli segatakse 37 g (20,1 ml) kontsentreeritud H_2SO_4 -ga ja kuumutatakse 6 tundi keeval veevannil. Kuumutamisel peab kolb olema suletud korgiga, mida läbib jahutaja ülesannet täitev pikk klaastoru.

● **$Al_2(SO_4)_3$ 13%-line lahus.**

● **KOH 7%-line lahus.**

● **Nessleri reaktiiv (lk. 89).**

● **K_2SO_4 10%-line lahus.**

● **Umbes 10%-line NH_4OH -lahus** (kontsentreeritud NH_4OH lahjendatakse destilleeritud vega 1 : 1).

● **Standardlahus.** Varulahuse valmistamisel kaalutakse 0,7216 g keemiliselt puhast ja kuiva KNO_3 , lahustatakse destilleeritud vees liitrise mahutavusega mõõtekolvis, täidetakse kriipsuni, suletakse korgiga ja segatakse. Saadud lahus sisaldab 1 ml-s 0,1 mg lämmastikku. Lahuse konserveerimiseks lisatakse mõõtekolbi 1 ml toluooli või kloroformi.

Töölahus valmistatakse varulahusest 10-kordse lahjendamise teel: 10 ml varulahust täiendatakse destilleeritud veega 100-milliliitrises mõõtekolvis kriipsuni. Saadud lahuse 1 ml-s on 0,01 mg N (0,0443 mg NO_3). Lahus ei säili hästi, mistõttu see tuleb valmistada vahetult kasutamise eel.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Selgitage nitraatlämmastiku määramise põhimõtet.
2. Mida tuleb teha juhul, kui mulla vesileotis sisaldab kloori?
3. Miks on vaja kollaseks muudetud lahus kvantitatiivselt mõõtekolbi viia ja kindla mahuni täiendada?
4. Nitraatlämmastiku määramisel pipeteeriti 40 ml vesileotist (1 : 5). Kolorimetreerimiseks täideti uuritav lahus 50 ml suuruses mõõtekolvis kriipsuni. Mitmele grammile mullale vastaks 100 ml kolorimetreerimiseks kasutatud kollast lahust?
5. Nitraatlämmastiku määramiseks pipeteeriti 50 ml mulla vesileotist (1 : 5). Saadud kollast lahust täiendati 100 ml mahuni. Kolorimetreerimisel leiti 100 ml värvilises

lahuses 0,25 mg nitraatlämmastikku. Mitu milligrammi nitraatlämmastikku oli 100 g mullas?

6. 100 g mullas on 3 mg nitraatlämmastikku. Väljendage see NO_3 -na.

7. 100 g mullas on 2 mg nitraatlämmastikku. Mitu kilogrammi nitraatlämmastikku on ühe hektari mulla künnikihis?

8. Ühes kilogrammis mullas on 40 mg NO_3 . Mitu milligrammi nitraatlämmastikku on 100 g mullas?

9. Kui suur on lämmastikuisaldus NO_3 -s?

10. Hektarile anti 3 ts ammooniumsulfaati, mis sisaldas 20% lämmastikku. Mitme milligrammi võrra suurenes nitraatlämmastikuisaldus 100 g künnikihimullas, kui pool juurdeantud lämmastikust nitrifitseeriti mullas ja muid muutusi nitraatühendite sisalduses ei toimunud?

11. Hektarile anti 2 ts naatriumnitraati, mis sisaldas 16% N. Mitme milligrammi võrra suurenes keskmine nitraatlämmastikuisaldus 100 g künnikihimullas?

12. Kui taimed omastaksid lämmastikku mullast ainult nitraatioonidena ja saagiga eemaldataks 120 kg N hektarilt, mitme milligrammi võrra väheneks siis selle arvel 100 g künnikihimulla nitraatlämmastikuisaldus?

3.4. MULLA HAPPESTUS ISELOOMUSTAVATE AGROKEEMI- LISTE NÄITAJATE MÄÄRAMINE

Üldmõisteid. Taimed on kohanenud kasvamiseks kindlates keskkonna-tingimustes. Üheks taimekasvu tingimuseks on mulla happesus, mis omakorda on seoses paljude teiste mulla omadustega.

Üldiselt on kultuurtaimede kasv soodne neutraalses ja nõrgalt happelises keskkonnas. Happesuse suurenemisel toimub tavaliselt mitmeid muutusi ka teistes mulla omadustes (mulla küllastusaste väheneb, liikuva alumiiniumi sisaldus suureneb, kasulikud mikrobioloogilised protsessid pidurduvad jne.), mis lõppkokkuvõttes viib saakide languseni või on tõsiseks takistuseks suurte saakide saamisel. Liigne mulla happesus kõrvaldatakse lupjamise abil.

Mulla happesust jagatakse järgmiselt:

- 1) aktiivne happesus,
- 2) potentsiaalne happesus:
 - a) asendushappesus,
 - b) hüdrolüütiline happesus.

Aktiivne happesus on tingitud lahuses leiduvatest vabadest vesinikioonidest. Aktiivset happesust mõõdetakse pH-ühikutes. pH on vesinikioonide kontsentratsiooni negatiivne kümnendlogaritm. Seega $\text{pH} = -\log C_{\text{H}^+}$, kus C_{H^+} tähistab vesinikioonide kontsentratsiooni grammioonides ühes liitris lahuses. Et mullalahuse kättesaamine on äärmiselt raske, määratakse aktiivne happesus mulla vesileotisest, veel sagedamini aga neutraalsoola (tavaliselt 1 N KCl-lahuse) leotisest. Sellele vastavalt eristatakse mulla vesileotise pH-d ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) ja kaaliumkloriidileotise pH-d (pH_{KCl}). $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ allub vegetatsiooniperioodi jooksul tunduvatele muutus-

tele, pH_{KCl} on aga stabiilsem, seepärast määratakse pH tavaliselt ainult kaaliumkloriidileotisest.

Samast mullast määratud pH_{KCl} on madalam kui pH_{H_2O} , sest kaaliumioonid tõrjuvad suure osa mulla neelavas kompleksis leiduvatest neeldunud vesinikioonidest lahusesse, suurendades sellega leotise vesinikioonide kontsentratsiooni. Mida suurem on aga vesinikioonide kontsentratsioon (happesus), seda madalam on pH. Mida happelisem on muld, seda madalam on tema pH ja seda suurem on ka erinevus pH_{H_2O} ja pH_{KCl} vahel.

Potentsiaalne happesus iseloomustab mullas leiduvate happeliselt reageerivate ühendite üldhulka. See tehakse kindlaks mullaleotise alusega tiitrimise teel. Mulla potentsiaalne happesus on tingitud peamiselt nendest vesinikioonidest (osalt ka alumiiniumioonidest), mis on mullakolloidide poolt neelatud ja on teiste katioonidega asendatavad. Vastavalt sellele, kui kergesti neeldunud vesinikioonid asendatavad (välja tõrjutavad) on, eristatakse asendushappesust ja hüdrolüütilist happesust.

Asendushappesust põhjustavad need vesinik- ja alumiiniumioonid, mis on juba neutraalsoolalahusega mullakolloididest välja tõrjutavad. Hüdrolüütiline happesus haarab endasse vesiniku, mis on mulla neelavast kompleksist välja tõrjutav nõrga happe ja tugeva aluse hüdrolüütiliselt reageeriva soola abil. Nii asendus- kui ka hüdrolüütiline happesus tehakse kindlaks mullaleotise tiitrimise teel hüdrosiidilahusega ja väljendatakse mg-ekv-des 100 g mulla kohta.

Kõikide happesuse vormide määramisel võetakse vahekord mulla ja vedeliku vahel mineraalmuldadel 1 : 2,5. Turba happesuse määramise isearasusi vt. lk. 177.

3.4.1 MULLA pH MÄÄRAMINE KOLORIMEETRILISELT ALJAMOVSKI JÄRGI

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Mulla pH kolorimeetrilisel määramisel valmistame uuritavast mullast leotise ja lisame sellele indikaatorit, mis sõltuvalt vesinikioonide kontsentratsioonist lahuses muudab oma värvust. Tekkinud värvust võrdleme skaalaga, mille igale värvitoonile vastab kindel pH suurus.

Ühe indikaatori pöörideala on väiksem intervallist, milles mulla pH võib kõikuda. Seetõttu kasutatakse kahest või mitmest indikaatorist segatud nn. kombineeritud indikaatorit ehk universaalindikaatorit. N. Aljamovski poolt kombineeritud indikaatorisegu koosneb metüülpunast ja broomtümoolsinisest ning võimaldab määrata mulla pH-d vahemikus 4 ... 8.

Uuritava lahuse värvuse võrdlemiseks võib värviskaala põhimõtteliselt mitut moodi koostada. Nii võib valmistada puhverlahuste seeria, milles iga lahus on erineva, kuid kindla pH-ga. Nendest saab sobivatesse katseklaa-

sidesse valmistada võrdluslahuste skaala kindla koguse indikaatori lisamise abil. See on aga siiski aeganõudev töö ja saadud värvused ei ole pikema aja kestel püsivad. Raske on täpselt skaalat valmistada ka vastavate värvuste paberile värvimise teel.

N. Aljamovski on töötanud välja lihtsa retsepti püsivate värvustega skaala valmistamiseks värviliste soolalahuste erinevates vahekordades kokkusegamise teel (vt. reaktiivid).

Analüüsi käik. Katseklaasi pannakse 6 g mulda, lisatakse mõõtesilindriga 15 ml 1 N KCl-lahust, suletakse katseklaas ja loksutatakse segu korralikult segi. Umbes poole tunni pärast loksutatakse analüüsitav proov uuesti segi ja jäetakse järgmise päevani seisma. Seejärel võetakse pipetiga ettevaatlikult 5 ml selget vedelikku ja viiakse see pH kolorimeetriliseks määramiseks sobivasse puhtasse kuiva katseklaasi. Pipeteeritud lahusele lisatakse 0,3 ml (4...6 tilka) kombineeritud indikaatorit, loksutatakse segi ja määratakse pH uuritava lahuse värvuse võrdlemise teel standardse skaalaga.

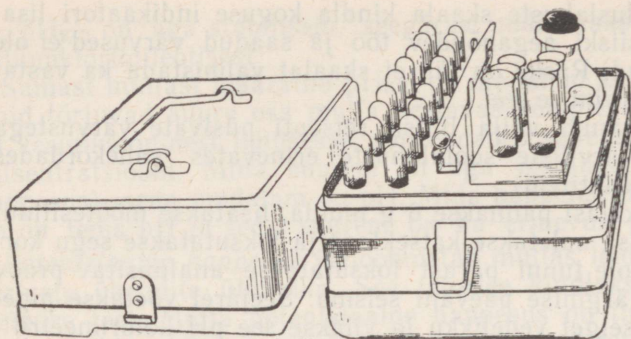
Mulda võib analüüsiks võtta ka teistes kogustes, sõltuvalt kasutatavate nõude suuruselt või muudest asjaoludest. Tähtis on aga kinni pidada mulla ja lahuse õigest vahekorrast (1:2,5). Leotist võib võtta ka teistsuguse koguse, kuid vastavalt sellele tuleb lisada ka indikaatorit kas vähem või rohkem.

Leotise pipeteerimisel tuleb vältida lahuse häguseks muutumist, s. o. põhja settinud mulla- või pinnale kerkinud juureosakeste hõljuvasse olekusse minekut. Töövõtteid tuleb sooritada aeglaselt ja täpselt. Pinnale kerkinud osakeste pipetti sattumise vältimiseks tuleb pipett viia lahusesse ülevalt näpuga suletult. Pipetti tõmmatud lahust ei tohi lasta tagasi valguda. Kui lahus muutub pipeteerimiskatsel siiski häguseks, tuleb filtreerida ja pipeteerida selget filtraati. Filtreerimisel on soovitatav esimesed milliliitrid filtraati ära visata. Kolorimetreerimisel tuleb silmas pidada, et võrdluslahuste ja uuritava lahuse katseklaasid oleksid kõik värvitust klaasist ja ühejämehedused.

Et mullaleotis on tihti juba ise veidi värvunud, on soovitatav uuritava ja võrdluslahuste värvuse võrdlemisel komparaatorit (lk. 65) kasutada.

Mulla pH määramiseks toodetakse tööstuslikult nn. Aljamovski aparate (joonis 47). Aljamovski aparaat kujutab endast väikest kastikest, kuhu on mahutatud kõik vajalikud töövahendid ja valmisreaktiivid mulla pH määramiseks. Komplekti kuulub ka plastmassist värviskaala või võrdluslahuste ampullid ning vastav juhend pH määramises. Kaalude asemel kasutatakse mulla võtmisel mahumõõtu, sest pH määramise puhul ei ole mulla pH ja KCl-lahuse mõõtmisel suur täpsus vajalik — vesinikioonide kontsentratsiooni 10-kordne muutumine põhjustab pH muutumise ainult ühe ühiku võrra.

Üleliidulise Väetiste ja Agromullateaduse Instituudi massanalüüside



Joon. 47. Aljamovski aparaat.

laboratooriumis on Aljamovski meetod kohandatud massmääramisteks järgmiselt. Mahumõõduga võetakse ca 30 g mulda, pannakse see 100 ml suurusesse keeduklaasi, lisatakse dosaatori abil 75 ml KCl-lahust, segatakse klaaspulgaga 6...8 sekundit ja jäetakse üle öö seisma. Kolorimeetreitava lahuse valmistamine toimub katseklaasi abil, millesse on 5 ml mahu kohta tehtud 3,5...4 mm läbimõõduga ava. Sellesse katseklaasi valatakse 0,3 ml indikaatorit ja torgatakse katseklaas sõrmega suletult (et vältida pinnal hõljuvate orgaanilise aine osakeste katseklaasi sattumist) keeduklaasis oleva selginenud mullaleotise sisse, nii et katseklaasi ava oleks vedeliku pinnast 3...5 mm allpool. Seejärel eemaldatakse sõrm katseklaasilt, lastakse selge lahus kuni avani katseklaasi voolata, võetakse siis katseklaas vedelikust kohe välja, pühitakse kuivaks ja võrreldakse võrdluslahuste skaalaga.

Sel viisil võib üks analüütik tööpäeva kestel kuni 250 pH määramist teha, kui tal on kasutada piisavas koguses töövahendeid (500 keeduklaasi, sama palju külgavaga katseklaase, statiivid jm.). Suurema tööproduktiivsuse eesmärgil ei tegelda korraga mitte ühe prooviga, vaid sooritatakse ühesuguseid töövõtteid (näit. KCl-lahuse pealemõõtmine) paljude proovide juures järgemööda.

REAKTIIVID

● **KCl 1 N lahus.** 75 g KCl lahustatakse destilleeritud vees ja täiendatakse sellega 1 liitri mahuni. Lahuse pH peab olema 5,5...6,0. Kui pH on alla 5,5, lisada mõni tilk 1%-list KOH-d, kui aga pH on üle 6,0, siis lisada mõni tilk 1%-list HCl vajaliku pH saavutamiseni.

● **Kombineeritud indikaator** (universaalindikaator). Selle valmistamisel tehakse enne eraldi 0,02%-line metüülpunase- ja 0,04%-line broomtümoolsiniselahus.

Analüütilistel kaaludel kaalutakse 0,1 g metüülpunast, asetatakse see ahhaatuhmrise, lisatakse väike kogus 96%-list etüülalkoholi (piiritust) ja peenestatakse hoolikalt. Seejärel kantakse segu piirituse abil 500 ml suurusesse mõõtekolbi. Piiritust tuleb lisada kokku 300 ml. Seejärel lisatakse 7,4 ml 0,05 N NaOH-lahust ja täiendatakse destilleeritud veega 500 ml mahuni.

Broomtümoolsinist kaalutakse analüütilistel kaaludel 0,4 g ja lahustatakse 208 ml 96%-lises etüülalkoholis. Lahusele lisatakse 12,8 ml 0,05 N NaOH ja täiendatakse destilleeritud veega mõõtekolvis 1 liitri mahuni.

Kombineeritud indikaatori saamiseks segatakse üks osa metüülpunaselahust kahe osa broomtümoolsiniselahusega, kusjuures broomtümoolsiniselahus valatakse metüülpunaselahusesse.

Et toodetavad indikaatorid ei ole sageli standardsed, ei anna erinevad indikaatoripartiid alati vajalikku värvust. Seetõttu tuleb valmistatud universaalindikaatorit kindlate puhverlahustega kontrollida. Selleks lisatakse 5 ml puhverlahusele 0,3 ml valmistatud indikaatorit ja vaadatakse, kas saadud värvus ühtib selle standardvärvusega, mis vastab puhverlahuse pH-le. Kui indikaator ei anna puhverlahuse pH-le vastavat värvust, tuleb valmistatud indikaator parajaks tempida 0,02%-lise metüülpunaselahuse (kui indikaator annab tõelisest kõrgema pH) või 0,04%-lise broomtümoolsiniselahuse (kui indikaator annab tõelisest madalama pH) lisamise teel.

Kombineeritud indikaatori, samuti metüülpunase- ja broomtümoolsiniselahust tuleb hoida kindlalt suletud pudelais (pudelid peavad võimalikult täis olema) jahedas ja pimedas kohas. Igapäevaseks kasutamiseks on indikaatorit sobivam hoida pisikeses (25...50 ml) pudelis. Et kombineeritud indikaator võib kestmal säilitamisel muutuda, tuleks teda puhverlahuste abil kontrollida suvel umbes kord kuus, talvel kord 3 kuu tagant.

● **Standardne värviskaala** (võrdluslahuste skaala). Standardskaala valmistamiseks on vajalikud järgmised lahused:

a) 1%-line HCl — 22,5 ml kontsentreeritud HCl (tihedus 1,19) täiendatakse destilleeritud veega 1 liitri mahuni,

b) koobalt(II)kloriid — $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (59,5 g ühes liitris 1%-lises soolhappes),

c) raud(III)kloriid — $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (45,05 g ühes liitris 1%-lises soolhappes),

d) vask(II)kloriid — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (200 g 500 milliliitris 1%-lises soolhappes),

e) vask(II)sulfaat — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (100 g 500 milliliitris 1%-lises soolhappes).

Võrdluslahuste skaala saamiseks mõõdetakse valmistatud lahuseid tabelis 7 toodud kogustes ühesuguse jämedusega katseklaasidesse kokku ja suletakse õhukindlalt. Saadud värviskaala püsib tarvitamiskõlblikuna aastaid. Muutuste vältimiseks ei tohi lahuseid siiski pikemaks ajaks valguse kätte jätta, vaid neid tuleb pimedas kohas (kapis) säilitada.

Tabel 7

Standardse värviskaala (võrdluslahuste skaala) valmistamine Aljamovski järgi

pH	CoCl_2	FeCl_3	CuCl_2	CuSO_4	H_2O
	hulk milliliitrites				
4,0	9,60	0,30	—	—	0,10
4,2	9,15	0,45	—	—	0,40
4,4	8,05	0,65	—	—	1,30
4,6	7,25	0,90	—	—	1,85
4,8	6,05	1,50	—	—	2,45
5,0	5,25	2,80	—	—	1,95
5,2	3,85	4,00	—	—	2,15
5,4	2,60	4,70	—	—	2,70
5,6	1,65	5,55	—	—	2,80
5,8	1,35	5,85	0,05	—	2,75
6,0	1,30	5,50	0,15	—	3,05
6,2	1,40	5,50	0,25	—	2,85
6,4	1,40	5,00	0,40	—	3,20
6,6	1,40	4,20	0,70	—	3,70
6,8	1,90	3,05	1,00	0,40	3,65
7,0	1,90	2,50	1,15	1,05	3,40
7,2	2,10	1,80	1,75	1,10	3,25
7,4	2,20	1,60	1,80	1,90	2,50
7,6	2,20	1,10	2,25	2,20	2,25
7,8	2,20	1,05	2,20	3,10	1,45
8,0	2,20	1,00	2,10	4,00	0,70

3.4.2. MULLA pH LIHTSUSTATUD MÄÄRAMINE VÄLIOLUDES UNIVERSAALINDIKAATORIGA

Tihti on vaja kiiresti teada saada mulla pH-d, kusjuures selle suur täpsus ei ole nõutav. Selline vajadus kerkib sageli mullastiku väliuurimisel, uudismaade ülesharimisel, muldade lupjamisel jne.

Eesti teadlaste poolt on välja töötatud lihtne pH kiirmääramise meetod, mis annab praktiliseks otstarbeks küllalt täpseid tulemusi. Selle meetodi järgi pH määramiseks piisab, kui põllule või ekspeditsioonile minnes

kaasa võtta väikese pudeliga (50...250 ml) kaaliumkloriidi- ja universaalindikaatorilahuste segu, mida igapäevases keeles nimetatakse lihtsalt universaalindikaatoriks, ja portselankauss või selle puudumisel kas või mõni valge nõgus portselantassi või -taldriku kild.

Põllul hõõrutakse portselankauss kõigepealt uuritava mullaga üle. Seejärel asetatakse näputäis mulda portselankaussi, valatakse sellele pudelist mõni milliliiter universaalindikaatorit kaaliumkloriidi lisandiga ja loksutatakse ettevaatlikult (kallutatakse lahust üle mulla), et lahus väga soga-seks ei muutuks.

Mullale pealevalatud lahus sisaldab nii kaaliumkloriidi kui ka kombineeritud indikaatorit, mis muudab oma värvust laias pH intervallis. Kui lahus mullaga kokku puutub, tõrjuvad kaaliumkloriidist dissotsieerunud kaaliumioonid mulla neelavast kompleksist (kolloididest) vesinikioone välja lahusesse. Vesinikioonide kontsentratsiooni muutumine mulla peal olevas lahuses kajastub sedamaid indikaatori värvuses. Et asendusreaktsioonid mulla neelavas kompleksis toimuvad üldiselt kiiresti, siis stabiliseerub ka indikaatori värvus kaunis ruttu ja kogu pH määramine ei võta kuigi kaua aega (ca 1 minut).

Tekkinud värvust võrreldakse paberil oleva värviskaalaga (vt. lisalehed), mis näitab värvusele vastavat pH-d. Seda skaalat võib valmistada ka ise, kasutades värvimisel etaloonina värvusi, mis saadakse kirjeldatud meetodit rakendades kindlalt teadaoleva pH-ga väljavalitud mullaproovide juures. Teatud kogemuste olemasolul võib pH ligikaudselt kindlaks teha isegi ilma värviskaalata. Orienteerivalt on värvused järgmised: pH 4 — punane, pH 5 — oranž, pH 6 — kollane, pH 7 — roheline, pH 8 — rohekassine.

Alates 1954. aastast kuni lubjatarbekaartide valmimiseni varustati professor O. Halliku initsiatiivil kolhooside ja sovhooside agronoomide süstemaatiliselt universaalindikaatoriga, mida nad kasutasid lupjamist vajavate põldude väljaselgitamiseks.

REAKTIIVID

● **Metüülpunane.** Kaalutakse 0,1 g metüülpunast ja võetakse 100 ml 96%-list etüülalkoholi (piiritust). Metüülpunane asetatakse ahhaatuhmrisse (portselanuhmer sobib oma krobelse pinna tõttu vähem), lisatakse veidi piiritust ja lahustatakse intensiivselt nuiaga hõõrudes. Lahus valatakse vastavasse nõusse. Uhmrisse valatakse jälle väike kogus piiritust, hõõrutakse ja valatakse uhmri sisu eelnevale lahusekogusele juurde. Nii viisi toimitakse seni, kuni kogu metüülpunane on uhmrist ära kantud. 100 ml piiritusest ülejäänud kogus ühendatakse metüülpunaselahusega ja lisatakse 3,6 ml 0,1 N NaOH-lahust.

● **Broomtümoolsinine.** 0,4 g broomtümoolsinist lahustatakse 200 ml 96%-lises etüülalkoholis ja lisatakse 6,4 ml 0,1 N NaOH-lahust. Broomtümoolsinine lahustub võrdlemisi hästi, mistõttu uhmrit ei ole tavaliselt vaja kasutada.

● **KCl 1 N lahus.** Ühe liitri lahuse valmistamisel võetakse 75 g KCl ja lahustatakse see destilleeritud vees.

● **Universaalindikaatori- ja kaaliumkloriidilahuse segu.** See on kombineeritud reaktiiv, mida ainukesena analüüsil kasutatakse. Saadakse ülal-märgitud kogustes valmistatud metüülpunase- (100 ml) ja broomtümool-sinise- (200 ml) lahuse ning 0,9 liitri 1 N KCl-lahuse kokkuvalamise teel. Teisiti öeldes: universaalindikaatorit — s. o. metüülpunase- ja broom-tümoolsiniselahuse segu vahekorras 1 : 2 — tuleb võtta 1 osa, KCl-lahust 3 osa. Lahuse värvus peab olema roheline. Kui lahuse värvus on kollakas (reaktsioon happeline) või sinakas (reaktsioon aluseline), tembitakse värvus roheliseks väikeste 0,1 N NaOH või HCl koguste lisamise teel. Lahus säilib hästi, kuid siiski tuleb teda kaitsta valguse eest (hoida kapis).

Valguse eest kaitstult säilivad hästi ka metüülpunase- ja broomtümool-siniselahus. Samuti säilib nende segu. Mõnede retseptide kohaselt kasuta-takse universaalindikaatori valmistamisel palju väiksemaid piiritusekogu-seid. Sellised lahused riknevad kergesti, neid ei saa pikemat aega säili-tada.

3.4.3. MULLA pH MÄÄRAMINE ELEKTROMEETRILISELT

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Et mulla pH määramine kujutab endast positiivse elektrilaenguga vesinikioonide kontsentratsiooni kindlakstegemist, on selleks võimalik kasutada elektromeetrilisi määramis-viise. Nende rakendamine üha laieneb, sest määramine on kiire ja täpne ning vastava aparatuuri valmistamisel ei esine tänapäeva teaduse ja tehnika taseme juures raskusi. Elektromeetrilise viisi teeb eriti hinnata-vaks asjaolu, et nii on võimalik pH-d määrata ka värvunud lahustes ja mullasuspensioonis või isegi otse mullas, milleks kolorimeetrilised meeto-did ei sobi.

Elektromeetriline pH määramine põhineb nähtusel, et lahusesse aseta-tud metallplaat omandab kindla elektrilise potentsiaali, mille suurus sõltub temperatuurist ja lahuse vesinikioonide kontsentratsioonist. Vooluahela elektromotoorse jõu mõõtmise kaudu saab arvutada üksikelektroodi potent-siaali, kui teise elektroodi potentsiaal on teada.

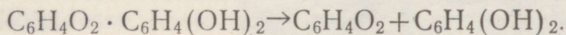
Elektromeetriliseks pH määramiseks koostatakse galvaanielement, milles üks elektrood on kindlalt teadaoleva potentsiaaliga nn. standard-elektrood, teine elektrood aga asetatakse uuritavasse vedelikku, mille

vesinikioonide kontsentratsioon ongi üks elektroodi potentsiaali kujundavaid tegureid. Elemendi elektromotoorne jõud on täpselt mõõdetav ja selle kaudu on standardelektroodi potentsiaali ja temperatuuri arvesse võttes vastavate valemite abil võimalik leida uuritavasse lahusesse asetatud elektroodi potentsiaali ning edasi lahuse vesinikioonide kontsentratsiooni või pH-d. Et igapäevasel määramisel vältida aeganõudvaid arvutusi ja teha pH elektromeetriline määramine kasutatavaks ka vastava teooriaga mitte kursis olevatele inimestele, on konstrueeritud väikesed kompaktsed mõõteriistad — potentsiomeetrid —, mis võimaldavad kindlalt väljatöötatud käsitsemistehnikat täites määrata uuritavate lahuste või suspensioonide pH-d.

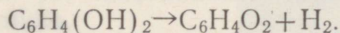
Tavaliselt on sellisesse mõõteriista komplekteeritud ka akupatarei, Westoni normaalelement ja galvanomeeter. Määramisel kasutatakse kompensatsioonimeetodit: uuritava lahuse pH määramiseks koostatud elemendi elektromotoorne jõud seatakse vastamisi akupatarei elektromotoorse jõuga. Viimast kontrollitakse töö algul normaalelementiga, mille pinge on stabiilne (1018,4 mV). Määramisel keeratakse skaalaga ühendatud reostaati ja leitakse seis, kus kummagi vooluahela vastassuunas juhitud voolud on tasakaalus (galvanomeetri osuti on nullis). Seejärel tehakse lugem. Kui potentsiomeetri skaala on gradueeritud pH-ühikutes, annab lugem kohe uuritava lahuse pH. Sellist potentsiomeetrit nimetatakse pH-meetriks.

Standardelektroodina kasutatakse potentsiomeetrite puhul sageli kalomelelektroodi või kloor-hõbe-elektroodi. Uuritavasse lahusesse asetatakse p'aatina- või klaaselektrood. Viimane on suurema täpsusega ja universaalsem, võimaldades pH-d määrata igasugustes süsteemides kuni 10-ni ja isegi üle selle. Klaaselektroodid aga purunevad kergesti.

Plaatinaelektrood asetatakse uuritavasse lahusesse või suspensiooni, millesse on eelnevalt lisatud kinhüdrooni. Sellest ka tihtikasutatav nimetus — kinhüdroonelektrood. Kinhüdroon laguneb kinooniks ja hüdrokinooniks:



Hüdrokinoon laguneb omakorda kinooniks ja vesinikuks:



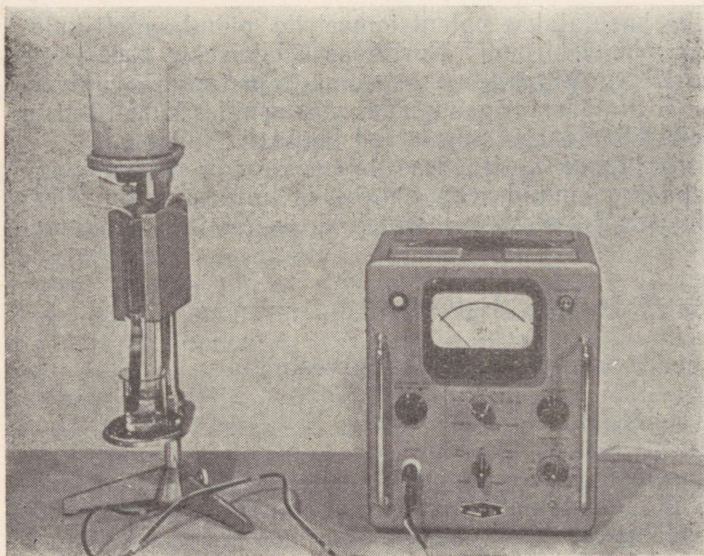
Tekkinud vesinik neeldub plaatina pinnal ja moodustab nn. vesinik-elektroodi, mis omandab potentsiaali vastavalt vesinikioonide kontsentratsioonile ümbritsevas lahuses.

Kinhüdroonelektrood leiab laialdast kasutamist ja annab häid tulemusi muldade juures, mille pH on alla 7,5 ja kui mullas puuduvad kergesti

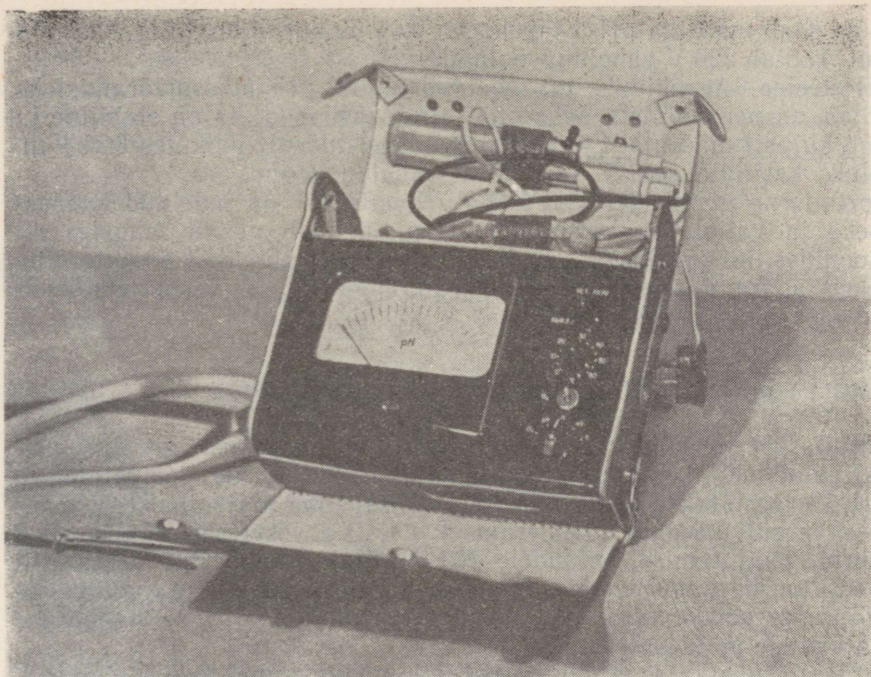
hapenduvad ühendid (näit. raud(II)ühendid), sest tegemist on redokssüsteemiga. Kinhüdroni tuleb lisada vahetult enne pH mõõtmist ja tugevasti loksutada, et tekiks küllastatud lahus. 25° juures lahustub 100 ml vees 3,94 g kinhüdroni. Seega ei ole määramisel kinhüdroni vaja kuigi palju lisada.

Analüüsi käik on iga pH-meetri juures erinev, sõltuvalt mõõteriista ehitusest, otstarbest ja kasutamistingimustest. Aparaaadi ehituse kirjeldus, töökorda seadmise, reguleerimise ja töötamise täpsed eeskirjad on iga potentsiomeetriga või pH-meetriga kaasas, millega tuleb enne tööleasumist põhjalikult tutvuda. Seepärast piirduetakse käesolevas raamatus ainult mõningate üldiste juhtnööridega ning mõne uuema pH-meetri lühikese tutvustamisega.

Mulla pH elektromeetriliseks määramiseks valmistatakse leotis samuti nagu kolorimeetriliseks määramiseks (lk. 96). pH-meetrit kasutades ei määrata pH-d tavaliselt siiski mitte mullaleotisest, vaid otse suspensioonist. Saadud pH-väärtuste kasutamisel tuleb täpsemate tööde juures aga silmas pidada, et happeliste muldade pH on suspensioonist määratuna



Joon. 48. pH-meeter ЛПУ-01.



Joon. 49. Kaasaskantav pH-meeter ППМ-03М.

veidi madalam kui leotisest määratuna, sest elektromeetrilisel pH määramisel võtavad elektroodi potentsiaali moodustamisest mullasuspensioonis osa ka need vesinikioonid, mis leotise valmistamisel jäävad veel mullakolloididesse. Seetõttu on oluline märkida, kas mulla pH määrati leotisest või suspensioonist.

Kõik elektroodid ei mahu katseklaasi, seetõttu tuleb elektromeetriliseks pH määramiseks valida sobiv nõu ja võtta sellele vastav mulla kaalutis.

Varem kasutati Nõukogude Liidus potentsiomeetreid ЛП-3, ЛП-4 ja ЛП-5. Viimasel ajal toodetakse täiustatud lamp-potentsiomeetreid, millest tähtsamad on.

1. Laboratoorne pH-meeter ЛПНУ-01 (joonis 48). See on väga laia kasutusala ja väga täpne aparaat, millega saab määrata vesinikioonide kontsentratsiooni ja mida võib kasutada ka kõrgoomilise millivoltmeetrina.

JIPY-01-ga saab määrata pH-d täpsusega 0,01 ühikut, intervallis —2...14 pH-ühikut. Töötab 220 V vahelduvvooluga.

2. pH-meeter «Agrohimik» on mõeldud mulla pH massmääramisteks leotisest või suspensioonist. Seda on lihtne käsitseda, ta on stabiilne ja võimaldab kiiresti määrata. Skaala on gradueeritud pH-ühikutes 3-st 9-ni. Toitevooluks kasutatakse 127 või 220 V vahelduvvoolu..

3. Portatiivne pH-meeter ППМ-03М (joonis 49) on mõeldud kaasaskandmiseks ja välioludes kasutamiseks; pH-d saab mõõta lahustes või suspensioonides, intervallis 2...12 ja täpsusega 0,1 ühikut. Toitepatareina kasutatakse aparaadisse monteeritud akumulaatorit, mida perioodiliselt laetakse kaasasoleva seadeldise abil

3.4.4. MULLA pH-ANDMETE KASUTAMINE TEGELIKUS TÖÖS

Mulla pH kui kõige kergemini määratav happesuse arvuline näitaja leiab laialdast kasutamist põllumajanduskultuuride kasvatamisel. Mulla pH-d arvestatakse teiste näitajate kõrval juba majandisisesel maa- korraldusel ja külvikordade planeerimisel. Laialt arvestatakse mulla pH-d ka kultuuride paigutamisel põldudele. Nii välditakse happesuse vastu eriti tundlike kultuuride nagu peetide, lutserni ja valge mesika, aga võimaluse korral ka maisi, söödakapsa, odra ja ristiku külvamist liigse happesuse all kannatavatele muldadele.

Väga laialt kasutatakse mulla pH-d happeliste muldade lupjamisel. Üldiselt peetakse mineraalmuldi lupjamist vajavaiks, kui nende pH_{KCl} on alla 5,5, soomuldi aga alla 5,0. Vajaminevat lubiväetise kogust on ras- kem pH järgi määrata, täpsemini saab seda arvutada hüdrolüütilise hap- pesuse põhjal (lk. 114). Siiski leiab pH oma kerge määratavuse tõttu ka siin laialdast praktilist kasutamist, kusjuures täiendavate andmetena kasutatakse mulla lõimist, küllastusastet, liikuva alumiiniumi sisaldust ja teisi olemasolevaid andmeid.

Üleliidulise Väetiste ja Agromullateaduse Instituudi poolt tehtud üldistus muldade lubjatarbe sõltuvuse kohta pH-st ja mehaanilisest koos- tisest on toodud tabelis 8.

Tabel 8

Mulla lubjatarve (t/ha $CaCO_3$), sõltuvalt pH-st ja lõimisest

Mulla liik	Mulla pH kaaliumkloriidileotises					
	kuni 4,5	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4...5,5
Saviliiv ja kerge liivsavi	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5
Keskmine liivsavi	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0	3,5
Raske liivsavi ja savi	8,0	7,5	6,5	5,5	5,0	4,5

Mulla liik	Lupjamisvajadus							
	tugev		keskmine		nõrk		puudub	
	pH _{KCl}	V*	pH _{KCl}	V*	pH _{KCl}	V*	pH _{KCl}	V*
Raske ja keskmine liivsavi	alla						üle	
	5,0	45	5,0...5,5	45...60	5,5...6,0	60...70	6,0	70
	4,5	50	4,5...5,0	50...65	5,0...5,5	65...75	5,5	75
Kerge liivsavi	4,0	55	4,0...4,5	55...70	4,5...5,0	70...80	5,0	80
	5,0	35	5,0...5,5	35...55	5,5...6,0	55...65	6,0	65
	4,5	40	4,5...5,0	40...60	5,0...5,5	60...70	5,5	70
Saviliiv ja liiv	4,0	45	4,0...4,5	45...65	4,5...5,0	65...75	5,0	75
	5,0	30	5,0...5,5	30...45	5,5...6,0	45...55	6,0	55
	4,5	35	4,5...5,0	35...50	5,0...5,5	50...60	5,5	60
Turvastunud ja turvasmullad	4,0	40	4,0...4,5	40...55	4,5...5,0	55...65	5,0	65
	3,5	35	3,5...4,2	35...55	4,2...4,8	55...65	4,8	65

* Mulla küllastusaste (%).

Leningradi oblastis tehtud uurimiste põhjal diferentseeritakse lupjamisvajadust sõltuvalt mulla lõimisest, pH-st ja küllastusastmest (lk. 118) tabelis 9 esitatud kujul.

Eesti Vabariiklik Agrokeemia Laboratoorium seostab muldade pH lubjatarbega tabelis 10 esitatud kujul.

Meie vabariigi majandite lubjatarbekaartidel on lubjatarve osa majandite kohta toodud CaCO₃-na, teistel majanditel aga 50%-lise CaCO₃-sisaldusega lubiväetisena. Kõik lubjatarbekaardid on valmistatud põhiliselt pH ja lõimise põhjal, kuid osaliselt on andmeid korrigeeritud ka Kornilovi soovitude kohaselt küllastusastme järgi.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Missuguse reaktsiooniga mulda eelistavad kultuurtaimed?
2. Kuidas jaotatakse mulla happesust?
3. Mida mõistetakse aktiivse happesuse all?
4. Mis on pH?
5. Missugusest leotisest määratakse mulla pH?
6. Kumb on madalam, kas pH_{H₂O} või pH_{KCl}? Miks?
7. Kumb on madalam, kas happelise või aluselise mulla pH?
8. Kas pH suureneb või väheneb vesinikioonide kontsentratsiooni suurenedes?
9. Millega on põhjustatud mulla potentsiaalne happesus?

Saviliiv- ja kergete liivsavimuldade reaktsioon ning keskmine lubjatarve *

pH _{KCl}	Reaktsioon	Lubjatarve (t/ha CaCO ₃ — täisnorm)		Märkused
		karbo- naadi- vabal moreenil	karbo- naatsel moreenil	
alla 4,0	Väga tugevasti happeline	8...10		Lupjamata mullal saak enamasti ikaldub
4,0...4,5	Tugevasti happeline	6...8	4...5	
4,6...5,0	Keskmiselt või mõõdukalt happeline	4,5...6	3...4	
5,1...5,5		3...4,5	2...3	
5,6...6,0	Nõrgalt happeline	2...3	Ei vaja lupjamist	Lubiväetist kasutada lubjalembeste kultuuride kasvatamisel
6,1...6,5				
üle 6,5	Neutraalne	Ei vaja lupjamist		

* Tabelis toodud lubiväetisnorme liivmuldadel vähendada ja savimuldadel suurendada $\frac{1}{3}$ võrra.

10. Mille poolest erineb asendushappesus hüdrolüütilisest happesusest? Kumb on suurem?

11. Kes töötas välja pH üldkasutatava kolorimeetrilise määramismeetodi?
12. Missugusest komponendist on tingitud universaalindikaatori punane värvitoon?
13. Kuidas saab valmistada värviskaalat pH määramiseks?
14. Missuguses vahekorras tuleb mulla pH määramisel võtta mulda ja KCl-lahust?
15. Kirjeldage Aljamovski aparati.
16. Miks soovitatakse universaalindikaatorit säilitamisel valguse eest kaitsta?
17. Kuidas saab põllul mulla pH-d määrata?
18. Kes oli happeliste muldade lupjamise initsiaator meie vabariigis?
19. Milles seisnevad mulla pH elektromeetrilise määramise eelised?
20. Millel põhineb pH elektromeetriline määramine?
21. Mida kujutab endast pH-meeter?
22. Mis on standardelektrood?
23. Missuguseid elektroode kasutatakse pH määramisel potentsiomeetrite abil?
24. Mulla lubjatarve on 3 t/ha CaCO₃. Mitu t/ha tuleb anda lubiväetist, mis sisaldab 15% niiskust ja mille kuivaines on 60% CaCO₃?

25. 10 ha suurusele põllule anti 6 koormat tolm-põlevkivituhka, mille neutraliseerimisvõime vastas 80%-le CaCO_3 -le. Koorem kaalus keskmiselt 7 t. Mitmele tonnile CaCO_3 -le vastab hektarile antud põlevkivituhakogus?

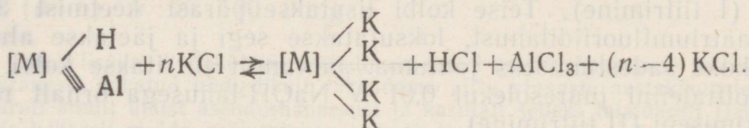
26. Hektarile anti 3 tonni CaO . Mitmele tonnile CaCO_3 -le see vastab?

27. Mitu t 50%-lise CaCO_3 -sisaldusega lubiväetist on ekvivalentne 3 t CaO -ga?

28. Hektarile anti 4 t klinkritolmu, mille neutraliseerimisvõime oli 60% CaCO_3 ja mis sisaldas 5% K_2O . Mitmele tonnile CaCO_3 -le vastab hektarile antud klinkritolm? Mitu kilogrammi K_2O anti klinkritolmuga hektarile?

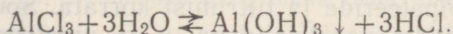
3.4.5 ASENDUSHAPPESUSE JA LIIKUVA ALUMIINIUMI MÄÄRAMINE SOKOLOVI JÄRGI

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Asendushappesust põhjustavad neeldunud vesinik- ja alumiiniumioonid, mis tõrjutakse mulla neelavast kompleksist välja neutraalsoola (KCl) lahuse abil:



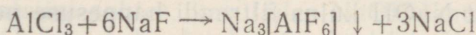
Esitatud asendusreaktsiooni võrrand on ainult skemaatiline kujutus. Kaaliumkloriid ei tõrju ühekordsel mõjutamisel kaugeltki kogu neeldunud vesinikku ja alumiiniumi välja, see toimub vaid teatava tasakaaluseisuni. Isegi siis, kui mulda mõjutada korduvalt KCl -lahuse uute kogustega, jäävad tugevamini seotud vesinikioonid asendamata. Samuti on mullakolloidide poolt neelatud ka veel teisi katioone, eeskätt Ca^{2+} ja Mg^{2+} , mis samuti enamasti kaaliumioonide poolt lahusesse tõrjutakse.

Alumiiniumioonide väljatõrjumisel tekkinud AlCl_3 hüdrolüüsib kergesti ja vabastab happe:



Tekkinud hape neutraliseeritakse NaOH -lahusega tiitrimise teel ja kulunud aluse hulga järgi leitakse asendushappesuse arvuline väärtus, mis väljendatakse mg-ekv-des 100 g mulla kohta.

Kaaliumkloriidileotisse tulnud alumiiniumi nimetataksegi liikuvaks alumiiniumiks. Selle kvantitatiivseks määramiseks sadestatakse alumiinium naatriumfluoriidilahusega välja:



ja tiitritakse ainult see osa asendushappesusest, mis on põhjustatud neeldunud vesinikust. Liikuva alumiiniumi kogus leitakse sel teel, et üldisest asendushappesusest lahutatakse ainult vesinikioonidest põhjustatud asen-

dushappesus. Asendushappesus ja liikuv alumiinium praktiliselt puuduvad muldades, mille pH_{KCl} on üle 5,5, seepärast ei tasugi neid sellistest muldadest määrata.

Analüüsi käik. Tehnilistel kaaludel kaalutakse 100 g mulda, asetatakse see umbes 500 ml mahutavusega kolbi või pudelisse, lisatakse 250 ml 1 N KCl-lahust, suletakse korgiga ja loksutatakse tund aega. Loksutada tuleb nii (soovitav rotaatoril), et kogu muld oleks vedelikuga heas kontaktis ega settiks põhja. Pärast loksutamist filtreeritakse lahus läbi kuiva voltfiltri, kusjuures esimene 5...10 ml filtraati visatakse minema, kui sellega on üle loputatud nõu, millesse filtreeritakse.

Siis võetakse kaks 100-milliliitrist koonilist kolbi ja pipeteeritakse mõlemasse 50 ml filtraati. Mõlemaid keedetakse 5 minutit süsihappe lagundamiseks ja CO_2 eraldamiseks. Seejärel tiitritakse ühe kolvi sisu 3 tilga fenoolftaleiini manulusel 0,01 N NaOH-lahusega püsiva õrnroosa värvuse tekkimiseni (I tiitrimine). Teise kolbi lisatakse pärast keetmist 3 ml 3,5%-list naatriumfluoriidilahust, loksutatakse segi ja jäetakse alumiiniumi täielikuks sadestumiseks jahtuma. Jahtunult tiitritakse kolvi sisu 3 tilga fenoolftaleiini juuresolekul 0,01 N NaOH-lahusega õrnalt roosa värvuse tekkimiseni (II tiitrimine).

Määramisel võib mulda kaaluda vähem (80 või 60 g), aga siis tuleb ka KCl-lahust vastavalt vähem võtta, nii et vahekord mulla ja lahuse vahel oleks ikkagi 1 : 2,5.

Kuuma lahuse tiitrimisel kasutatakse magnetsegajat. Kui aga kuuma kolbi tuleb tiitrimisel käes loksutada, siis on asjakohane kasutada mitmekordselt kokkukeeratud pabeririba, millega kolbi hoitakse suudme ümbert kinni. Et vältida ületitrimist, tuleb hüdroksiidi lisada tilkhaaval, kolbi vahetpidamata loksutades ja värvust jälgides. Tekkiv õrnroosa värvus peab 1...2 minutiks püsima jääma. Ületitrimise korral muutub kolvi sisu tugevalt roosaks. Sel juhul tuleb lahus ära valada, kolb destilleeritud veega üle loputada, uuesti 50 ml filtraati pipeteerida ja tiitrimist korrata. Soovitav on mõlemat tiitrimist korraldada paralleelidega, s. o. pipeteerida nelja kolbi à 50 ml filtraati ja kumbagi tiitrimist teha eraldi kaks korda.

Vastuse leidmine. Esimesel tiitrimisel määratakse vesinik- ja alumiiniumioonidest põhjustatud summaarne asendushappesus. Kui esimesel tiitrimisel kulus a ml NaOH-lahust, mille täpse normaalsuse tähistame tähega N , siis kulus tiitrimisel $a \cdot N$ milligramm-ekvivalenti NaOH, sest normaalsus väljendab lahustunud aine hulka mg-ekv-des 1 ml lahuses. Et ained reageerivad ekvivalentsetes hulkades, siis pidi ka 50 ml filtraadi happesus olema $a \cdot N$ mg-ekv., sest NaOH kulus filtraadi happesuse neutraliseerimiseks.

Et vastus tuleb anda 100 g mulla kohta, siis leiame, mitmele grammile mullale vastab 50 ml filtraati. Määramisel valati 100 g mullale 250 ml lahust. Seega tuleb 1 ml vedeliku (lahuse, filtraadi) kohta 100 : 250 g

mulda, 50 ml filtraadi kohta aga $100 : 250 \cdot 50 = 20$ g mulda. Esitatu põhjal võime öelda, et 20 g mulla asendushappesus on $a \cdot N$ mg-ekv. ja siit edasi 100 g mulla asendushappesus $a \cdot N : 20 \cdot 100$ mg-ekv.

Teine tiitrimine annab ainult vesinikioonidest põhjustatud asendushappesuse. Kulugu teisel tiitrimisel b ml N normaalset NaOH-lahust, siis on ainult vesinikioonidest põhjustatud asendushappesus $b \cdot N : 20 \cdot 100$ mg-ekv. 100 g mullas. Liikuvast alumiiniumist põhjustatud asendushappesuse saame vahe põhjal: $a \cdot N : 20 \cdot 100 - b \cdot N : 20 \cdot 100 = (a - b) \cdot N : 20 \cdot 100$ mg-ekv. Sama palju mg-ekv. on 100 g mullas ka liikuvat alumiiniumi. Viimast väljendatakse sagedamini mg-des 100 g mullas. Milligrammide saamiseks tuleb mg-ekv-de arv korrutada alumiiniumi ekvivalendiga, mis on 9.

Lõppvastus: mulla asendushappesus on $a \cdot N : 20 \cdot 100$ mg-ekv./100 g. Liikuva alumiiniumi sisaldus 100 g mullas on $(a - b) \cdot N : 20 \cdot 100$ mg-ekv. ehk $(a - b) \cdot N : 20 \cdot 100 \cdot 9$ mg.

Tuleb lisada, et Sokolovi meetodit on mulla asendushappesuse ja liikuva alumiiniumi määramisel hakatud ulatuslikult rakendama alles viimaste aastakümnete jooksul. Varem määrati ainult üldist asendushappesust ja kasutati selleks laialdaselt Daikuhara meetodit, mille kohaselt mulda mõjutatakse samuti tunni aja vältel 1 N KCl-lahusega vahekorras 1 : 2,5. Daikuhara järgi tuleb aga vastuse arvutamisel korrutada veel 1,75-ga, et vältida mulla ühekordsest mõjutamisest tekkivat viga. Nimelt kui sama mulda loksutada korduvalt uute KCl-lahuse kogustega, tõrjub see uued kogused vesinikioone lahusesse. On leitud, et lõplik summaarne asendushappesus on 1,75 korda suurem esmakordsel töötlemisel saadud tulemustest. Seega saadakse sama mulla asendushappesus Sokolovi järgi 1,75 korda väiksem kui Daikuhara järgi.

Koefitsienti 1,75 on mõnede uurijate poolt rakendatud ka liikuva alumiiniumi vastuse arvutamisel, kuid viimasel ajal loobutakse sellest. Et vältida arusaamatusi kirjanduses avaldatud asendushappesuse ja liikuva alumiiniumi andmete kasutamisel, on vaja selgusele jõuda, kas esitatud arvuliste suuruste leidmisel on korrutatud koefitsiendiga 1,75 või mitte.

Asendushappesust väljendatakse ka tiitrimisel kulunud täpselt 0,01 N NaOH-lahuse milliliitrite hulvana 100 g mulla kohta, kuid see viis on meil vähe levinud.

REAKTIIVID

- **KCl 1 N lahus** (lk. 102).
- **Fenoolftaleiin.**
- **NaOH 0,01 N lahus.** Võib kasutada ka 0,02 N lahust.
- **NaF 3,5%-line lahus.** Valmistamisel võetakse võimalikult CO_2 -vaba (värsket) destilleeritud vett ja neutraliseeritakse lahus tingimata fenoolftaleiini suhtes, kasutades NaOH-lahust. Kontrolliks võetakse 50 ml 1 N KCl-lahust, keedetakse 5 minutit ja lisatakse 3 ml valmistatud NaF-lahust ning 3 tilka fenoolftaleiini. Ühe tilga 0,01 N NaOH-lahuse lisamisel peab lahus muutuma õrnalt roosaks, nii nagu tiitrimise lõpetamisel. Kui lahus kolvis jääb värvituks ja KCl-lahuse pH on õige (5,5...6,0), tuleb

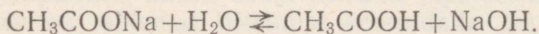
NaF-lahuse reaktsiooni reguleerida, kuni kontrollkatse annab rahuldavaid tulemusi. Lahuse reaktsiooni reguleerimine on lihtsam, kui kindel kogus (näit. 20 ml) NaF-lahust tiitrida 0,1 N NaOH-lahusega fenoolftaleiini manulusel ja kulunud NaOH kaudu leida kogu lahusele lisada tulev NaOH hulk. Tiitritud NaF-lahust ei ole vaja minema visata, selle võib NaF-lahuse pudelisse tagasi valada. Fenoolftaleiini vähene lisand ei sega, vaid annab isegi kinnitust, kas lahuse pH on õige või mitte.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Missuguseid neeldunud katioone mullas esineb? Missugused neist põhjustavad asendushappesust?
2. Selgitage, kuidas saab asendushappesust alumiiniumioonidest põhjustatud olla.
3. Selgitage liikuva alumiiniumi mõistet.
4. Kuidas määratakse liikuva alumiiniumi sisaldust mullas?
5. Milles seisneb paralleelmääramiste mõte?
6. Mis reageerib NaOH-ga esimesel tiitrimisel? (teisel tiitrimisel? — s. o. pärast NaF-lahuse lisamist).
7. Kui suur on mulla asendushappesust, kui 50 ml KCl-leotise (1:2,5) tiitrimiseks kulub 3,0 ml 0,0121 N NaOH-lahust?
8. Kui palju kaalub 10 mg-ekv. alumiiniumi? Alumiinium on 3-valentne ja tema aatommass on 27.
9. Vesinikioonidest põhjustatud asendushappesust on 0,15 mg-ekv. 100 g mulla kohta. Liikuvat alumiiniumi on 100 g mullas 3,6 mg. Kui suur on mulla asendushappesust?

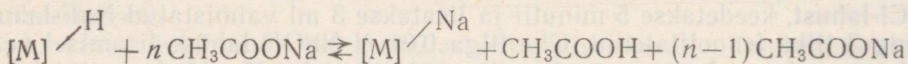
3.4.6. HÜDROLÜÜTILISE HAPPESUSE MÄÄRAMINE KAPPENI JÄRGI

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Hüdrolüütiline happesust määratakse nõrga happe ja tugeva aluse soola abil. Tavaliselt kasutatakse selleks naatrium- või kaltsiumatsetaati, mille vesilahus on soola hüdrolüüsi tõttu aluselise reaktsiooniga. Näiteks tekib naatriumatsetaadi hüdrolüüsil äädikhape ja naatriumhüdrokksiid:



Äädikhape on nõrk hape, suur osa tema molekulidest on lahuses dissotsieerumata kujul. Naatriumhüdrokksiid aga dissotsieerub hästi, mistõttu lahusesse moodustub OH^- ülekaal (H^+ -ga võrreldes), s. o. lahuse reaktsioon muutub aluseliseks.

Atsetaadihahusega mullale mõjumisel tõrjuvad naatriumioonid (resp. kaltsiumioonid) mulla neelavast kompleksist välja vesiniku, mis moodustab happejäägiga halvasti dissotsieeruva äädikhappe:



Et naatriumatsetaadi lahus on hapete vastu kaunis hästi puhverdatud,

siis ei suurene vesinikioonide kontsentratsioon lahuses atsetaadihahusega mulda mõjutades kaugeltki sel määral kui asendushappesuse määramisel. Pealegi on juba mullale pealevalatava lahuse vesinikioonidesisalduses väga suur vahe: asendushappesuse määramisel kasutatava kaaliumklooriidilahuse pH peab olema 5,5...6,0, hüdrolüütilise happesuse määramisel mullale valatava atsetaadihahuse pH aga umbes 8,2. Piltlikult öeldes — hüdrolüütilise happesuse määramisel jääb vesinikioonide vasturõhk lahuses palju väiksemaks, mistõttu mullakolloididest väljub vesinikioone palju rohkem kui asendushappesuse määramisel. Seetõttu on mulla hüdrolüütiline happesus alati palju suurem kui asendushappesus. Viimane puudub praktiliselt muldades, mille pH on üle 5,5, hüdrolüütilist happesust esineb aga isegi neutraalsetes kamar-karbonaatmuldades.

Hüdrolüütiline happesus määratakse mullast valmistatud atsetaadi-leotise tiitrimise teel NaOH-lahusega.

Analüüsi käik. Tehnilistel kaaludel kaalutakse 40 g mulda, valatakse see umbes 250-milliliitrisse kolbi või pudelisse, lisatakse 100 ml 1 N naatrium- või kaltsiumatsetaadihahust, suletakse korgiga ja loksutatakse tund aega. Seejärel filtreeritakse kohe läbi kuiva voltfiltrit. Enne filtrile valamist on soovitatav kolbi veidi loksutada, et koos vedelikuga satuks filtrile rohkem mulda. See takistab kolloidide tulekut läbi filterpaberi ja võimaldab saada selgemat filtraati. Esimese filtraadikogusega loputatakse filtraadinõu üle ja valatakse ära.

Selget filtraati pipeteeritakse 50 ml ja kantakse see 100...200 ml suurusesse koonilisse kolbi. Sinna lisatakse paar tilka fenoolftaleiini ja tiitritakse külmalt (keetes äädikhape lenduks) 0,1 N NaOH-lahusega. Tiitrimise lõppu tähistab õrnroosa värvuse tekkimine, mis ühe minuti jooksul ei kao.

Hüdrolüütilise happesuse määramisel saadav filtraat on tihti kollaseks värvunud. Sel juhul on tiitrimisel tekkivat värvuse muutust parem hinnata, kui tiitrimiskoha lähedusse asetada võrdluseks teine samasugune kolb tiitrimata filtraadiga (tiitritakse «tunnistaja» juuresolekul).

Vastuse leidmine. Kulugu 50 ml filtraadi tiitrimisel a milliliitrit N normaalset NaOH-lahust. Mulda ja atsetaadihahust võeti määramisel vahekorras 1:2,5. Seega vastas tiitritud 50 ml filtraati $50:2,5=20$ g mullale. (Tiitritud filtraadikogusele vastavat mulla hulka võib leida ka nii nagu lk. 89). 50 ml filtraadi happesuse neutraliseerimiseks kulus $a \cdot N$ mg-ekv. NaOH. Et ained reageerivad ekvivalentsetes hulkades, siis pidi 50 ml-s filtraadis olema $a \cdot N$ mg-ekv. hapet. See happesus oli saadud 20 g muldest. Jääb vaid üle avaldada happesus 100 g mulla kohta ja korrutada veel koefitsiendiga 1,75, et kompenseerida ühekordsest loksutamisest tingitud ebatäielikku vesinikioonide väljatõrjumist mulla neelavast kompleksist.

Hüdrolüütilise happesuse rahvusvaheline sümbol on H . Antud juhul

$$H = a \cdot N : 20 \cdot 100 \cdot 1,75 \text{ mg-ekv. } 100 \text{ g mullas.}$$

Massmääramistel, kus muutuvaks suuruseks on ainult a , on otstarbekohane avaldise kõik ülejäänud liikmed, s. o. $N : 20 \cdot 100 \cdot 1,75$ välja arvutada üheks koefitsiendiks, millega tuleb üksikmääramistel kulunud NaOH milliliitrite arvu korrutada.

Hüdrolüütilise ja asendushappesuse samaaegsel käsitelul tähistatakse teaduslikus kirjanduses tihti hüdrolüütilist happesust $H_{8,2}$, asendushappesust aga $H_{5,6}$ vastavalt nende määramisel kasutatava lahuse pH-le.

Lubjatarbe arvutamine. Hüdrolüütilise happesuse järgi arvutatakse liigselt happeliste muldade lubjatarvet. Seda väljendatakse kaltsiumkarbonaadina tonnides hektari kohta — t/ha CaCO_3 .

Täielikuks lubjatarbeks nimetatakse CaCO_3 -kogust, mis teoreetiliselt kuluks 1 ha künnikihi mulla hüdrolüütilise happesuse täielikuks neutraliseerimiseks. Praktiliselt ei kao hüdrolüütiline happesus täielikult isegi palju suuremate CaCO_3 -koguste muldaviimisel ja seda ei ole vajagi.

Kui mulla hüdrolüütilist happesust mg-ekv./100 g tähistada H -tähega, siis kulub 100 g mulla neutraliseerimiseks CaCO_3 samuti H mg-ekv. ehk $H \cdot 50$ mg, sest CaCO_3 ekvivalent on 50. Kui 100 g mulla kohta kulub $H \cdot 50$ mg CaCO_3 , siis 1 kg mulla kohta kulub 10 korda rohkem, 1 t mulla kohta aga sellest veelgi 1000 korda rohkem — nende arvudega korrutamegi avaldist, saame $H \cdot 50 \cdot 10 \cdot 1000$ mg CaCO_3 1 tonni mulla kohta. Nüüd läheb vaja hektari mulla massi tonnides. Hektari künnikihi massi tonnides on arv, mida agronoomil läheb vaja ka muudel juhtudel ja mille orienteerivat suurust peaks seetõttu peast teadma. Kui künnikihi tüsedus on 20 cm ja mulla mahumass 1,5, siis on hektari künnikihi mass $10000 \cdot 0,2 \cdot 1,5 = 3000$ tonni. Kui täpsemad andmed puuduvad, siis arvestataksegi künnikihi massiks tavaliselt 3000 t.

Edasi korrutame leitud avaldist 3000-ga ja saame hektari lubjatarbe mg-des. Milligrammid kui lubjatarbe väljendamiseks väga ebapraktilise suuruse muudame tonnideks. Et tonn on milligrammist 10^9 korda suurem, võime avaldise jagada 10^9 -ga. Et kergendada avaldise taandamist ja vältida vigu, on siiski soovitatavam arutleda teisiti: et milligrammid muuta grammideks, tuleb jagada 1000-ga, edasi tuleb jagada 1000-ga, et grammidest saada kilogramme, vastus tuleb aga veel kord jagada 1000-ga, et saada tonnide arvu. Vastava mõttekäigu arendamisel kirjutame järjest arvud üles ja saame lõpuks avaldise:

$$\frac{H \cdot 50 \cdot 10 \cdot 1000 \cdot 3000}{1000 \cdot 1000 \cdot 1000} \text{ t/ha } \text{CaCO}_3.$$

Avaldises kontrollime veel kord tähelepanelikult iga arvu õigsust ja vajalikkust ning alles seejärel asume vastuse väljaarvutamisele. Arvutamine on nüüd lihtne, sest suurt osa arvudest saab taandada. Vastus on $H \cdot 1,5$. Järelikult, kui künnikihi mass on 3000 tonni, saame lubjatarbe

(t/ha CaCO_3), kui mulla hüdrolüütilise happesuse (mg-ekv./100 g) korrutame 1,5-ga. Vähem tähtis on peast teada koefitsiente või arvutusvalemeid, palju olulisem on osata vastuseni või muu vajaliku suuruseni jõuda loogilise mõtlemise abil.

REAKTIIVID

● **1 N atsetaadilahus.** Ühe liitri lahuse valmistamiseks võetakse 136 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ või 88 g $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Lahus peab muutuma ühe tilga fenoolftaleiini lisamisel heleroosaks. Tihti aga ei anna lahus fenoolftaleiniga värvust. Siis tuleb pipeteerida 20 ml lahust, tiitrida see fenoolftaleiini juuresolekul 1 N NaOH-lahusega paraja värvuseni ja tiitrimisel kulunud lahuse hulga põhjal lisada valmistatud atsetaadilahusele vastav kogus NaOH-lahust, segada korralikult segi ja uuesti kontrollida. Tempimisel tekkinud sade tuleb kõrvaldada filtreerimise või setitamise teel.

Lahus säilib tarvitamiskõlblikuna kuni nädal aega. Iga päev tuleb määramise eel lahuse pH-d uuesti kontrollida.

● **Fenoolftaleiin.**

● **NaOH 0,1 N lahus.**

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Miks on naatriumatsetaadilahus aluselise reaktsiooniga?
2. Miks saadakse hüdrolüütilise happesuse määramisel suurem vastus kui asendus-happesuse määramisel?
3. Missuguses vahekorras võetakse hüdrolüütilise happesuse määramisel mulda ja atsetaadilahust?
4. Selgitage vastuse leidmise põhimõtet.
5. Kuidas leitakse lubjatarve?
6. Kui palju kaalub hektari künnikihi muld, kui künnisügavus on 25 cm ja mulla mahukaal 1,4?
7. Mulla hüdrolüütilise happesuse määramisel kulus 40 ml filtraadi tiitrimiseks 2,0 ml 0,0912 N NaOH-lahust. Kui suur on mulla hüdrolüütiline happesus?
8. Mulla lubjatarve on 5 t/ha CaCO_3 . Väljendage selle mulla lubjatarve CaO-na.
9. Hüdrolüütiline happesus on 3 mg-ekv. 100 g mulla kohta. Mitu tonni tuleb hektarile anda lubiväetist, kui soovitakse lubjata poole normiga täielikust lubjatarbest ja kasutatav lubiväetis sisaldab 75% CaCO_3 ?

3.4.7. NEELDUNUD ALUSTE MÄÄRAMINE KAPPENI JÄRGI

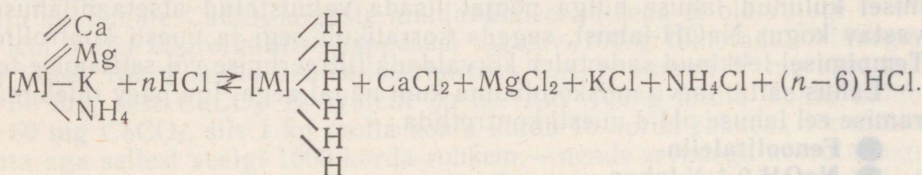
Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Mulla neeldunud (asendatavad) katioonid jagunevad kahte rühma:

1) neeldunud vesinik- ja alumiiniumioonid, mis põhjustavad mulla happesust,

2) neeldunud alused ehk neeldunud metalsed katioonid. Viimaste hulka kuuluvad kõik need neeldunud katioonid, mis happesust ei põhjusta. Tähtsamad on siin kaltsium ja magneesium. Muldades leidub ka neeldunud kaaliumi ja ammoniumi, kuid eelnimetatutest palju väiksemal määral.

Neeldunud alused on tähtsad taimede toitumisel: nad on isegi neeldunud kujul taimedele kättesaadavad. Neeldunud ioonid võivad minna mullalahusesse, kui taimed sealt neid ioone ära tarvitavad. Neeldunud ionide hulgast sõltub nende kontsentratsioon mullalahuses. Neeldunud alustel on suur tähtsus ka vesinik- ja alumiiniumioonide antagonistina.

Neeldunud aluste määramisel tõrjutakse nad mulla neelavast kompleksist välja 0,1 N soolhappe abil, mille hulk lahuses väheneb ekvivalent-selt väljatõrjutud aluste hulgale:



Järelejäänud happe hulk tehakse kindlaks alusega tiitrimise teel ja happe kao järgi tuuakse välja neeldunud aluste hulk mg-ekv-des 100 g mulla kohta.

Kirjeldatav meetod on laialt kasutusel. Meetodi puuduseks on, et teda ei saa rakendada karbonaatsete muldade analüüsimiseks, sest happe muldale valamisel reageeriks see CaCO_3 -ga.

Analüüsi käik. Tehnilistel kaaludel kaalutakse 20 g mulda ja valatakse see umbes 250-milliliitrisse kolbi, kuhu lisatakse 100 ml (mulla ja lahuse vahekord 1:5) 0,1 N HCl-lahust. Kolb suletakse korgiga, loksutatakse tund aega ja jäetakse suletult järgmise päevani seisma. Seejärel pipeteeritakse selginenud leotist 50 ml ja viiakse see 100...200-milliliitrisse koonilisse kolbi. Lahust keedetakse CO_2 eemaldamiseks 2...3 minutit, lisatakse 2...3 tilka fenoolftaleiini ja tiitritakse kuumalt 0,1 N NaOH-lahusega, kuni tekkinud õrnroosa värvus jääb üheks minutiks püsima.

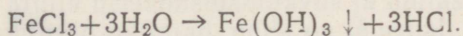
Selginenud leotist tuleb põhjasettinud mulla pealt ettevaatlikult pipeteerida, et lahus sogaseks ei muutuks. Pipeteerida tuleb puhta ja kuiva või sama leotisega loputatud pipetiga. Destilleeritud veega ei tohi pipetti enne loputada, sest pipeti sisse jääb vett ja leotise mõõtmine ei ole enam täpne. Mulla pealt leotise võtmisel ei tohi pipeti loputamisel (mis on eriti vajalik sel juhul, kui tuleb kasutada veest märga pipetti) leotist pipetist tagasi lasta, sest siis muutub lahus sogaseks.

Pipeteerimisel viiakse pipett lahusesse pealt näpuga suletult, et vältida pinnal hõljuvate juureosakeste pipetti sattumist. Kui pipeti ots on para-

jasse sügavusse jõudnud, fikseeritakse pipett vasaku käega, hoides sellega kolvi kaela ja pipetti. Kui lahus juhtub siiski sogaseks minema, tuleb seda filtreerida. Esimesed filtraadikogused visatakse minema. Kui nõu, millesse filtreeritakse, on märg, tuleb sellest filtreerimise alguses vesi filtraadiga mitmekordse loputamise teel eemaldada.

Kolb, millesse pipeteeritakse, võib olla veest märg. Leotisega ei tohi seda kolbi aga mingil juhul loputada, sest siis jääks mõõtmata kogus leotist kolbi ja põhjustaks olulise vea.

Soolhappeline leotis tugevasti happelistest muldadest on tihti kõvasti värvunud. Selliste lahuste tiitrimine on raske, sest lahuses on rohkesti raua- ja alumiiniumiühendeid, mis pH tõustes hüdrolüüsuvad. Seejuures moodustub lahusesse oranž sade ja vabaneb hape:



Sade segab lahuse värvi jälgimist, järjest vabaneva happe tõttu aga on värvuse muutumine aeglane — tekkiv roosa värvus kaob kiirelt. Tiitrimise lõppjärgus tuleb peale NaOH-lahuse järjekordset lisamist lahus segi loksutada ja asetada kolb umbes 0,5...1 minutiks lauale. Sellest piisab tekkinud sademe settima hakkamiseks. Kui nüüd kolb ettevaatlikult silmade kõrgusele tõsta, on lahuse pindmise, mõne millimeetri tüseduse selginenud kihi roosa toon hästi hinnatav.

Vastuse leidmine. Olgu mullale lisatud HCl-lahuse täpne normaalsus N_1 , tiitrimisel kulunud NaOH-lahuse hulk b ja normaalsus N_2 .

Kui pipeteerida 50 ml HCl-lahust, siis sisaldab see $50 \cdot N_1$ mg-ekv. HCl. Selle neutraliseerimiseks peab kuluma sama palju mg-ekv. NaOH. Analüüsil kulus aga 50 ml leotise kohta NaOH-d vähem — $b \cdot N_2$ mg-ekv., sest osa hapet kulus neeldunud aluste asendamiseks mulla neelavas kompleksis. Tiitrimisel kulunud NaOH hulk vastab vabaks jäänud happe hulga. Kui võetud happe hulgast lahutada vabaks jäänud happe hulk, näitab vahe neeldunud aluste asendamiseks kulunud happe hulka. See on $50 \cdot N_1 - b \cdot N_2$ mg-ekv. Selle happe poolt tõrjuti välja sama palju mg-ekv. neeldunud aluseid. Et vahekord mulla ja lahuse vahel oli 1 : 5, siis vastab 10 g mullale 50 ml filtraati.

Kui 10 g mullas on neeldunud aluseid $50 \cdot N_1 - b \cdot N_2$ mg-ekv., siis 100 g mullas on neid $(50 \cdot N_1 - b \cdot N_2) : 10 \cdot 100$ mg-ekv. See ongi lõplik vastus.

Massmääramistel on otstarbekohasem HCl-lahuse normaalsust arvutamisel mitte kasutada ja selle täpset suurust ei pruugi isegi mitte teada. Aeg-ajalt — päevas kord või üle mitme päeva — tehakse pimekatse, s. o. täpne analüüs ilma mullata. Pimekatsel tiitritakse tegelikult 50 ml puhast HCl-lahust, milles HCl mg-ekv-de hulk ($50 \cdot N_1$) leitakse tiitrimisel kuluva NaOH-lahuse (kulugu seda näiteks a ml) kaudu ($a \cdot N_2$ mg-ekv.). $50 \cdot N_1 = a \cdot N_2$. Arvutus võtab nüüd järgmise kuju: $(a \cdot N_2 - b \cdot N_2) : 10 \cdot 100 =$

$(a-b) \cdot N_2 : 10 \cdot 100$. Siin on võimalik $N_2 : 10 \cdot 100$ välja arvutada üheks kindlaks suuruseks (koefitsiendiks), millega tuleb korrutada muutuvaid suurusi — pimekatsel ja mulla analüüsil kuluvate NaOH-lahuse milliliitrite vahesid. Massanalüüside juures võtab sellisel kujul arvutamine märksa vähem aega.

REAKTIIVID

- HCl 0,1 N lahus.
- Fenoolftaleiin.
- NaOH 0,1 N lahus.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Kuidas jagunevad mulla neeldunud katioonid?
2. Mida mõistetakse neeldunud aluste all?
3. Mille poolest on neeldunud katioonid mullas olulised?
4. Millel põhineb neeldunud aluste määramine?
5. Missugustes ühikutes väljendatakse neeldunud aluste sisaldust mullas?
6. Mis toimub mullaleotise tiitrimisel neeldunud aluste määramise korral?
7. Mida näitab lahuse roosaks muutumine tiitrimisel?
8. Kuidas tuleb põhjasettinud mulla pealt selget leotist pipeteerida?
9. Miks ei tohi pipetti enne pipeteerimist destilleeritud veega loputada? Millega tuleb pipetti loputada?
10. Miks ei või tiitrimiseks määratud kolbi enne leotise pipeteerimist loputada sama leotisega? Millega tuleb seda kolbi loputada?
11. Miks on soolhappelise mullaleotise tiitrimisel värvi üleminek aeglane?
12. Kuidas tuleb tiitrimise lõppjärgus toimida?
13. Kuidas toimub neeldunud aluste sisalduse leidmine mulla analüüsiandmete põhjal?
14. Neeldunud aluste väljatõrjumiseks kulub 10 g mulla kohta 0,5 mg-ekv. soolhapet. Kui suur on neeldunud aluste hulk 100 g mullas?
15. 100 g mullas on 60 mg neeldunud kaltsiumi, 16 mg neeldunud magneesiumi ja 8 mg neeldunud kaaliumi. Mitu mg-ekv. on 100 g mullas neeldunud kaltsiumi, magneesiumi ja kaaliumi (eraldi igaüht)? Kui suur on neeldunud aluste summa, kui see koosneb ainult nimetatud kolmest elemendist?
16. 100 g mullas on neeldunud kaltsiumi 7 mg-ekv. Mitu kilogrammi neeldunud kaltsiumi on hektari künnikihis (3000 t)?
17. Hektarile anti 5 tonni nõrglubja, mis sisaldas 60% CaCO_3 . Mitu mg-ekv. kaltsiumi anti nõrglubjaga 100 g künnikihi mulla kohta?

3.4.8. MULLA NEELAMISMAHUTAVUS JA KÜLLASTUSASTE

Mulla neelamismahutavuseks nimetatakse asendatavate katioonide summat mulla neelavas kompleksis. Seda väljendatakse tavaliselt mg-ekv-des 100 g mulla kohta. Lihtsamaid viise mulla neelamismahuta-

vuse leidmiseks on selle arvutamine neeldunud aluste ja hüdrolüütilise happesuse põhjal, missuguste näitajate määramist on käsitletud eespool. Neelamismahutavuse arvutamisel kasutatakse valemite

$$T = S + H$$

kus T on neelamismahutavus,

S — neeldunud aluste summa ja

H — hüdrolüütiline happesus (kõik suurused mg-ekv-des 100 g mullas).

Mulla küllastusaste on arv, mis näitab, mitu protsenti mulla neelamismahutavusest on täidetud neeldunud alustega. Küllastusastet tähistatakse tähega V , seega $V = S : T \cdot 100 (\%)$.

Mulla neelamismahutavus ja küllastusaste on tähtsad mulla füüsikalise-keemilised näitajad, mida on lähemalt käsitletud mullateaduse õpikus.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Mida mõistetakse mulla neelamismahutavuse all?
2. Mida näitab mulla küllastusaste?
3. Missuguste näitajate põhjal ja missuguste valemite järgi arvutatakse mulla neelamismahutavust ja küllastusastet?
4. Hüdrolüütiline happesus on 2,7 mg-ekv., neeldunud aluste sisaldus aga 8,1 mg-ekv. 100 g mullas. Leidke selle mulla neelamismahutavus ja küllastusaste.
5. Mulla hüdrolüütiline happesus on 4 mg-ekv./100 g ja küllastusaste 60%. Kui suur on neeldunud aluste summa?
6. Mulla neelamismahutavus on 9,2 mg-ekv./100 g ja küllastusaste 75%. Kui suur on mulla hüdrolüütiline happesus?

3.5. MULDADE VÄETISTARBE MÄÄRAMINE

3.5.1. AGROKEEMIA TEENISTUS JA VÄETISTARBEKAARDID

Mineraalväetiste ratsionaalsema kasutamise eesmärgil on Nõukogude Liidus loodud ühtne riiklik agrokeemia teenistus. NLKP Keskkomitee 1964. a. veebruaripleenumi otsuses öeldakse, et mineraalväetiste ja muude keemiliste vahendite otstarbekamaks kasutamiseks põllumajanduses tuleb meie maal 1964.—1965. aasta jooksul luua ühtne agrokeemia teenistus. Meie maa eri piirkondades tuleb rajada tarvilikul hulgal ajakohaste seadmetega varustatud agrokeemialaboratooriume. Agrokeemia teenistuse tähtsamaks ülesandeks on teaduslikult põhjendatud soovitude väljatöötamine mineraalväetiste ja muude keemiliste vahendite jaotamise ja efektiivse kasutamise alal, massiliste mulla-, väetise- ja söödaanalüüside tegemine, agrokeemiliste mullastikukaartide koostamine ning kol-



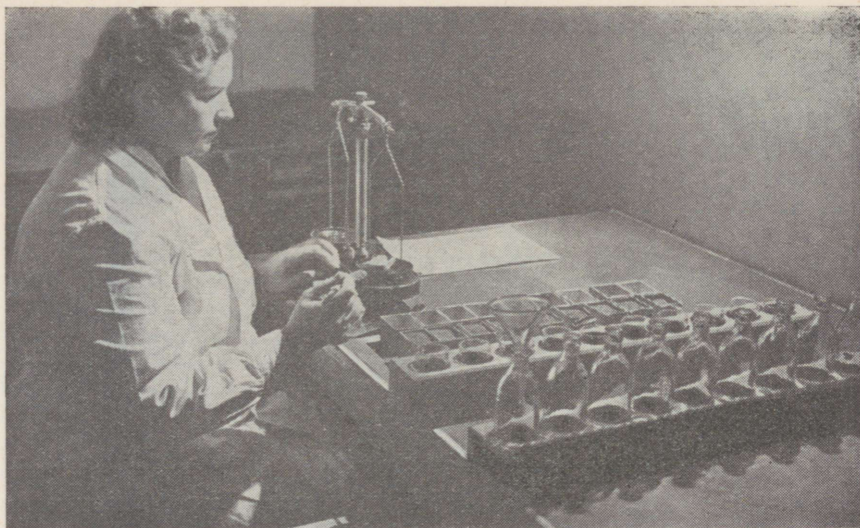
Joon. 50. Väetistarbelaboratooriumisse saabunud mullaproovide lahtipakkimine ja kuivama-panek.

Pildil on mullaproovide transportimise kastid ja kuivatusraamid. Igale kuivatusraamile asetatakse 15 proovi koos etikettidega. Laborandi selja taga ja kõrval tagaplaanil on näha kärule asetatud kuivatusraamide patareiseid, mis lükkatakse proovide kuivatamiseks kuivatuskappi, kus kuivamist kiirendavad sundventilatsioon ja elektrikalorifeerküte.

(E. Raudvälja foto.)

hoosidele ja sovhoosidele konkreetse abi andmine maaviljeluse ja loomakasvatuse kemiseerimisel.

NLKP Keskkomitee 1964. a. veebruaripleenumi otsuse põhjal loodi Nõukogude Liidus aastail 1964—1965 195 piirkondlikku agrookeemialaboratooriumi, mille üheks olulisemaks ülesandeks sai mullaanalüüside tegemine ja väetistarbekaartide koostamine. Ka Eesti NSV-s loodi 1964. aastal Eesti Maaviljeluse ja Maaparanduse Teadusliku Uurimise Instituudi juurde Vabariiklik Ägrokeemia Laboratoorium, mis sisuliselt asus jätkama aastail 1958—1964 sama instituudi juures tegutsenud väetistarbe laboratooriumi tööd. Viimati mainitud laboratoorium saavutas oma olemasolu vältel Eesti NSV teenelise teadlase E. Raudvälja juhtimisel silmapaistvaid tulemusi. Võrdlemisi piiratud tingimuste juures saavutati harukordselt kõrge tööviljakus. 1964. a. kevadeks oli tehtud juba 1,7 miljonit mullaanalüüsi ja varustatud detailsete fosfor- ja kaaliväetiste vajaduse kaartidega kõik vabariigi majandid. 1964. aastal alustati teist väetistarbe määramise ringi. Ka edaspidi tehakse majanditele periooditi uued väetistarbekaardid.



Joon. 51. Kaalutise võtmine mullaproovidest.

Laual on avatud pappkarbid mullaproovidega ja 10-kohalised statiivid klaasidega (pH määramiseks) või pudelitega (laktaatlahustuva P_2O_5 ja K_2O määramiseks). Iga statiivi otsal on number, kohad statiivis on nummerdatud 1-st 10-ni. Proovi asukoht statiivis märgitakse vastavate numbritega analüüsi-lehele.

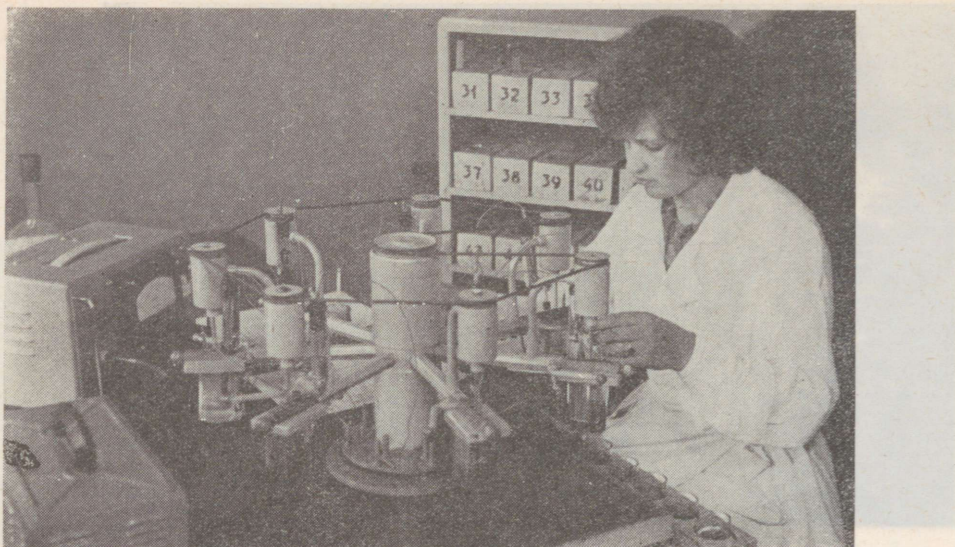
(E. Raudvälja foto.)

Väetistarbekaartide mõiste alla kuuluvad kõik kartogrammid*, mille kujutatakse mingi väetise vajadusastmeid. Eeskätt kuuluvad siia fosfor- ja kaaliväetiste vajaduse kaardid. Need tehakse iga majandi kohta. Eri aastatel valminud kaartide vormistamises (tingmärkides) on aga olulisi erinevusi. Määramise algaastatel tehti fosfor- ning kaaliväetiste vajaduse kohta eraldi kaardid, hiljem aga hakati kummagi väetise vajadust ühel kaardil esitama.

Nende majandite kohta, kus analüüsides tehti kindlaks mitmesuguse lupjamisvajadusega muldade olemasolu, on tehtud ka lubjatarbekaardid. Lähteandmetena on nende kaartide koostamisel kasutatud põhiliselt pH-d ja mulla lõimist, kuid valikuliselt on määratud ja lubjanormide soovitude tegemisel arvestatud ka mõningaid teisi mulla omadusi: liikuva alumii-niumi sisaldust, hüdrolüütilist happesust ja küllastusastet.

Eesti Maaviljeluse ja Maaparanduse Teadusliku Uurimise Instituudi keemia-kesklaboratooriumis on H. Michelsoni ja R. Kalmeti juhtimisel teh-

* Kartogramm on statistiliste andmete graafiline kujutis maakaardil.



Joon. 52. Mulla pH määramine kohapeal konstrueeritud karusselltüüpi pH-meetriga «Kuu-siku-7», mille tööjõudlus on kuni 350 määramist tunnis.

(E. Raudvälja foto.)

tud pikaajalise uurimis- ja organiseerimistöö tulemusena viimastel aastatel alustatud ka mõningate tähtsamate mikroelementide liikuvate vormide sisalduse määramist ja saadud andmete põhjal mikroväetiste vajaduse kaartide koostamist. Käesoleval ajal määratakse boori-, vase- ja mangaanisaldust ning kantakse vastavate mikroväetiste vajadus vastavate leppemärkidega ühele ja samale kaardile. Vaskväetise vajaduse üle otsustatakse 1 N HCl-s lahustuva vase sisalduse põhjal. Boor määratakse vesileotisest, mangaani määramiseks tehakse aga mullaleotis 1 N ammooniumsulfaadi lahusega, mis sisaldab 0,2% hüdrokinooni.

Lämmastik- ja molübdeenväetiste vajaduse laboratoorsete massmääramiseni ei ole veel jõutud. Takistuseks on meetodilised raskused.

Väetistarbekaarte ja nende kasutamist majandites käsitletakse lähemalt agrokeemia õpikus. Käesolevas agrokeemia praktikumis tutvustatakse väetistarbe määramise laboratoorseid meetodeid ja käsitletakse saadud andmete üldist rakendamist. Et eespool on juba toodud mulla happesuse näitajate ning kergesti lahustuvate lämmastikuvormide (ammoonium- ja nitraatühendite) määramise lihtsamad meetodid, käsitletakse alljärgnevalt liikuva fosfori ja kaaliumi sisalduse määramist mullas.

3.5.2. LIIKUVA P_2O_5 JA K_2O SISALDUSE MÄÄRAMISEST JA ANDMETE RAKENDAMISEST ÜLDISELT

Fosfor- ja kaaliväetiste vajaduse kriteeriumiks on mullas leiduvate kergesti lahustuvate ehk nn. liikuvate fosfori- ja kaaliumiühendite sisaldus, mis määratakse keemilisel teel. Liikuv fosfori ja samuti liikuv kaaliumi määramise meetodeid on väga palju. Need on pika uurimistöö tulemusena välja töötatud konkreetsete muldade ja teatavate laboratooriumitingimuste jaoks ja erinevad tunduvalt oma keerukuse ja täpsuse poolest. Igal meetodil on oma puudused ja eelised.

Liikuvate fosfori- ja kaaliumiühendite sisaldust väljendatakse P_2O_5 -na ja K_2O -na mg-des 100 g mulla kohta ehk milliprotsentides (m-%). Samast mullast erinevate meetoditega leitud P_2O_5 või K_2O mg-de hulk võib väga suuresti erineda, sõltuvalt lahustist, mulla ja lahusti vahekorrast, nende reageerimise ajast jne. Tuleb silmas pidada, et igal meetodil on omad nn. piirväärtused, s. o. P_2O_5 (resp. K_2O) mg-de hulk, millest alates tuleb mulda pidada taimedele kättesaadavate fosforiühendite (resp. kaaliumiühendite) poolest kas rikkaks, vaeseks või keskmiselt varustatuks. Piirväärtused on fikseeritud kesketes uurimisasutustes sel teel, et on võrreldud arvukates väetuskatsetes saadud enamsaake samade katsete muldades leitud liikuv P_2O_5 või K_2O sisaldusega, ja kujutavad endast üldistust mulla analüüsiandmete praktiliseks kasutamiseks. Püstitatud piirarvud (mg-de intervallid) ei ole midagi absoluutset. Neid kontrollitakse, täpsustatakse ja muudetakse vastavalt täiendavate katsete andmetele. Head on sellised liikuvate toitainete määramise meetodid, mille järgi määratud väetistarve langeb kokku väetuskatsete tulemustega. Kui näiteks fosforväetised suurendavad saaki väga tunduval määral, peab selle mulla keemiline analüüs näitama liikuv P_2O_5 madalat sisaldust, põldudel aga, kus fosforväetised kõikide teiste soodsaite taimikasvutingimuste juures enamsaaki ei anna, peab mulla analüüs tõestama kõrget kergesti lahustuva P_2O_5 sisaldust.

Mulla laboratoorse analüüsi suur eelis võrreldes väetuskatsetega seisneb odavuses, kiires läbiviidavuses ja väikeses tööjõukulus. Tulemuste rahuldavate kokkulangevuste korral on nimetatud asjaolude tõttu põllumajanduse praktika jaoks väetiste kasutamise vajadust ja nende ratsionaalseid annuseid võimalik määrata kulukate ja palju aega nõudvate väetuskatsete asemel kiirete ja odavate mullaanalüüside abil. See tõttu ongi väetistarbe määramine mulla analüüsimise teel võitnud suure populaarsuse kogu maailmas.

Balti liiduvabariikide jaoks on ametlikuks meetodiks tunnistatud Egnér-Riehmi laktaatmeetod, mis võimaldab liikuvat fosforit ja kaaliumi määrata samast filtraadist. Meie vabariigis on väetistarbekaartide koostamisel juba algusest peale seda meetodit kasutatudki. Ülejäänud liiduvabariikides on liikuv fosfori määramisel laiemalt kasutusel Kirsanovi, Tširikovi, Matši-

gini ja Arrheniuse meetod, liikuva kaaliumi määramisel aga Maslova, Peive ja Matšigini meetod.

Laktaatmeetodi kõrval kasutatakse meie vabariigi uurimisasutustes ka teisi meetodeid. Liikuva fosfori määramiseks on kasutatud Kirsanovi meetodit ja liikuva kaaliumi määramiseks Peive meetodit, mis mõlemad on pikka aega olnud Nõukogude Liidu mittemustmullavööndi piirkonnas levinumateks meetoditeks liikuva fosfori ja kaaliumi määramisel.

3.5.3. LIIKUVA P_2O_5 ja K_2O MÄÄRAMINE EGNÉR-RIEHMI MEETODIL (LAKTAATMEETOD)

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Egnér-Riehmil meetodil ekstraheeritakse mulda kaltsiumlaktaadi soolhappelise puhverlahusega, mille pH on 3,6...3,7. Suhe mulla ja lahuse vahel on 1 : 50. Saadud väljatõmbes ehk leotises määratakse fosforisisaldus fotoelektrilise kolorimeetri ja kaaliumisisaldus leekfotomeetri abil.

Fosforisisalduse määramisel lisatakse uuritavale lahusele ammooniummolübdiaati ja mitut taandajat (metooli, naatriumdisulfitit, tina(II)kloriidi). Tugevasti happelises keskkonnas taandub molübdseen fosforühendite ja taandajate juuresolekul osaliselt ja annab sinise värvusega ühendi, mille koostis on ligikaudu $(MoO_2 \cdot 4MoO_3)_2 \cdot H_3PO_4 \cdot 4H_2O$. Mida rohkem on lahuses fosforit, seda intensiivsem sinine värvus tekib.

Lahuse fosforisisaldus määratakse kolorimeetriliselt. Seejärel vaadatakse, kui suurele mullahulgale antud lahusekoguses sisalduv fosforihulk vastab, ja tehakse ümberarvutus 100 g mulla kohta. Massanalüüsilaboratooriumis, kus päevast päeva määratakse täpselt sama töökäigu järgi sama näitajat, on fotoelektrilise kolorimeetri tingühikutega skaala asendatud uue skaalaga, mille lugem näitab juba liikuva P_2O_5 sisaldust mg-des 100 g mulla kohta. Seda on tehtud kaliibrimislahuste abil. Aeg-ajalt tuleb muidugi jälle valmistada uus värviliste standardlahuste seeria ja selle abil kontrollida aparadi näitude stabiilsust, vastavust valmistatud skaalale.

Kaaliumi määramine põhineb asjaolul, et tema ühendid värvivad leegi violetseks. Ülisuured naatriumi- ja kaltsiumikogused segavad kaaliumi leekfotomeetrilist määramist. Et kaltsiumlaktaadiga lisatakse suures koguses kaltsiumi, tuleb see lahusest enne kõrvaldada. Kaltsium sadestatakse välja kaltsiumoksalaadina. Lahuses määratakse kaaliumisisaldus leekfotomeetri abil, mille skaala gradueeritakse massmääramistel nii, et tehtav lugem näitab kohe liikuva K_2O sisaldust mullas.

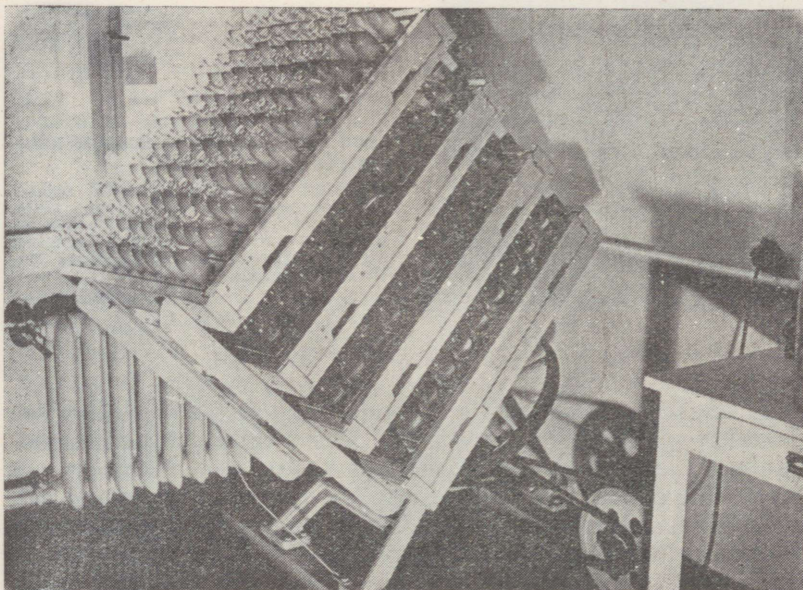
Egnér-Riehmil meetod sobib nii happeliste kui ka lubjarikaste muldade väetistarbe määramiseks.

Analüüsi käik esitatakse alljärgnevalt nii, nagu seda rakendatakse Eesti NSV Vabariiklikus Agrokeemia Laboratooriumis, kus analüüsi läbi-

viimist mõnes osas kohandati kõrgema tööviljakuse tagamiseks. Nii asendati filtreerimine üle öö seisma jätmisega ja konstrueeriti kohapeal ning võeti kasutusele mitmeid elektroonikal põhinevaid automaatseadmeid.

Analüüsiks kaalutakse 4 g mulda, puistatakse see loksutuspudelisse, lisatakse 200 ml laktaatlahust (reaktiiv 1^b), loksutatakse rotaatorloksutajal 1,5 tundi ja jäetakse mullaosakeste settimiseks üle öö seisma. Keskkonna temperatuur peab olema $20 \pm 1^\circ$. Järgmisel päeval võetakse põhjasettinud mulla pealt dekantaator-dosaator DD-15 abil 15 ml selget leotist fosforisisalduse määramiseks ja 15 ml kaaliumisisalduse määramiseks.

Fosforisisalduse määramiseks võetud leotis valatakse 20-milliliitrisse pudelikesse, lisatakse automaatdosaator D-2 abil 2 ml molübdeenlahuse ja taandajate segu (reaktiiv 4) ja 1 ml SnCl_2 -lahust (reaktiiv 5). Lahus voolab dosaatorist välja tugeva peene joana, mis tagab klaasi sisu segunemise ja väldib täiendava segamise vajadust. Reaktiivide lisamisel värvub lahus siniseks. Pärast poole tunniliist seismist (värvuse stabiliseerumist) valatakse lahus fotoelektrilise kolorimeetri kuvetti ja kolorimeetreeritakse.



Joon. 53. Mullaproovide loksutamine kergesti lahustuva fosfori ja kaaliumi ekstraheerimiseks. Rotaatorloksutaja töötab elektrimootori jõul ja mahutab 400 proovi.

(E. Raudvälja foto.)



Joon. 54. Reaktiivide lisamine automaatdosaator D-2 abil.

Dosaatori kolbpumbad suruvad reaktiivid läbi peene ava tugeva joana välja, mis tagab lisatavate reaktiivide hea segunemise uuritava lahusega. Tagaplaanil kapis raamid lahustepudelitega statiivide hoidmiseks.

(E. Raudvälja foto.)

Kaaliumi määramiseks võetud leotis (15 ml) valatakse 20-milliliitrisse pudelikesse, lisatakse automaatdosaator D-1M abil 3 ml aluselist ammoooniumoksalaadilahust ja jäetakse kaltsiumoksalaadi sadestumiseks ja sademe settimiseks üle öö seisma. Järgmisel päeval asetatakse samad selginenud lahusega klaasid üksteise järel leekfotomeetri pihustussüsteemi alla, nii et imemistoru asetseks parajas sügavuses uuritava lahuse sees, ja tehakse skaalalt lugem, mis on ühtlasi ka lõppvastus (mg K_2O 100 g mulla kohta).

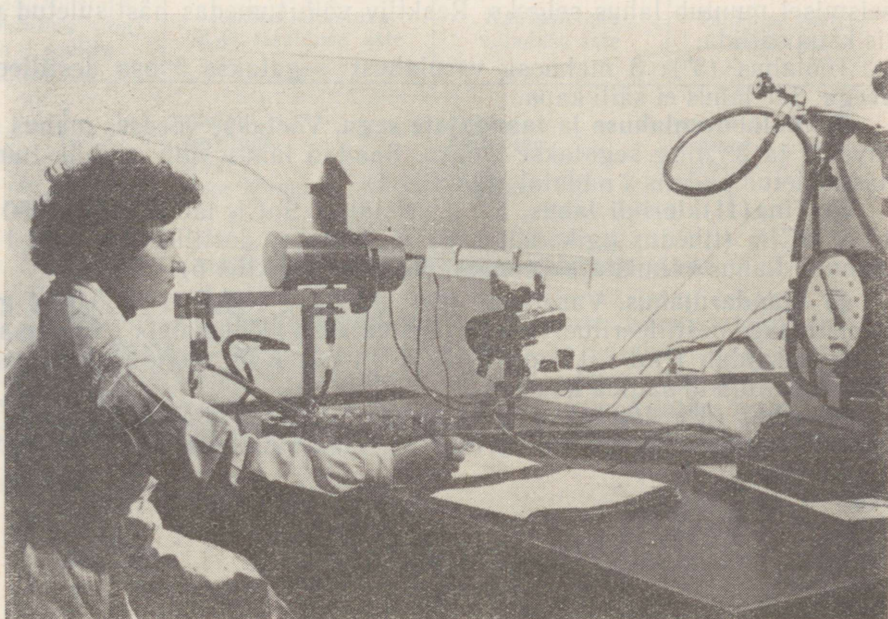
Joon. 55. Laktaatlahustuva P_2O_5 sisalduse määramine fotoelektrilise kolorimeetri «Lange, Modell 7» abil, millele on massmääramiseks kohandatud läbivooluküvett. Viimast on võimalik jalgedaali abil tühjendada.

(E. Raudvälja foto.)



Joon. 56. Laktaatlahustuva K_2O sisalduse määramine leekfotomeetri «Zeiss» abil.

(E. Raudvälja foto.)



● **Laktaatlahus.** Varulahus (1^a): 120 g keemiliselt puhast kaltsiumlaktaati $[(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ lahustatakse soojendamisel 700... 800 ml destilleeritud vees. Lisatakse 80 ml 5 N HCl-lahust ja pärast jahtumist destilleeritud vett mõõtekolvis 1 liitri mahuni. Lahuse pH on 3,2. Lahuse konserveerimiseks lisatakse mõni tilk kloroformi, ksülooli või formaliini. Lahust säilitatakse tumedas nõus ja seda võib kasutada umbes ühe nädala vältel.

Töölahus (1^b). See valmistatakse varulahuse 20-kordse lahjendamise teel. 50 ml varulahust (1^a) täiendatakse destilleeritud veega 1 liitri mahuni. Lahuse pH on 3,6. Lahus ei ole püsiv ja seda tuleb valmistada kasutamise päeval.

Nii varu- kui töölahus võib olla veidi hägune — see ei takista lahuse kasutamist määramisel. Küll aga tuleb kontrollida lahuse puhtust fosfori ja kaaliumi suhtes. Seda tehakse pimekatse abil: korraldatakse määramine ilma mullaleotiseta, kasutades selle asemel reaktiivi 1^b .

● **Molübdeenlahus.** Varulahus (2^a): 50 g ammooniummolübdaati $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ lahustatakse 60° juures (mitte üle) 800 ml destilleeritud vees. Pärast jahtumist valatakse lahus liitrisse mõõtekolbi ja täidetakse kriipsuni. Lahus säilib tumedas hästisuletud pudelis kaua.

Töölahus (2^b): 3 mahuosa varulahust (2^a) segatakse 1 osa destilleeritud veega.

● **Taandajate segu.** Varulahus (3^a): 2 g metooli (monometüül-p-aminofenoolsulfaati) ja 300 g kuiva, keemiliselt puhast naatriumdisulfiiti $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5]$ lahustatakse soojendamisel destilleeritud vees (ca 800 ml). Pärast jahtumist lisatakse vett 1 liitri mahuni. Filtreerida ei ole vaja, sest seismisel muutub lahus selgeks. Reaktiiv võib tumedas hästisuletud pudelis kaua säilida.

Töölahus (3^b): 3 mahuosa varulahust segatakse 5 osa destilleeritud veega. See lahus ei säili kaua.

● **Molübdeenlahuse ja taandajate segu.** Võetakse võrdses mahus reaktiive 2^b ja 3^b ning segatakse kokku. Saadud lahus võib säilida tumedas hästisuletud pudelis 2 nädalat (reaktiiv 4).

● **Tina(II)kloriidi lahus.** 3,5 g kristalset SnCl_2 lahustatakse 550 ml-s 10 N HCl-s (tihedus ligikaudu 1,16) ja lisatakse destilleeritud vett 1 liitri mahuni. Lahus valmistatakse määramise eel (reaktiiv 5).

● **Standardlahus.** Varulahus (6^a): 0,1917 g KH_2PO_4 ja 0,0534 g KCl lahustatakse destilleeritud vees ja täiendatakse mõõtekolvis 1 liitri mahuni. Lahus sisaldab 1 ml-s 0,1 mg P_2O_5 ja 0,1 mg K_2O . Mõne tilga formaliini lisandiga võib ta säilida kuu aega.

Töölahus (6^b): 100 ml varu-standardlahust (6^a) viiakse liitrisse mõõtekolbi, lisatakse 50 ml filtreeritud varu-laktaatlahust (1^a), täiendatakse

destilleeritud veega kriipsuni ja loksutatakse segi. Saadud lahus sisaldab 1 ml-s 0,01 mg P_2O_5 ja 0,01 mg K_2O . Seda lahust kasutatakse nii fosfori kui ka kaaliumi määramisel etaloonide (võrdluslahuste skaala) valmistamiseks. Lahus ei ole püsiv, seda tuleb valmistada kasutamise eel.

Tulemuste rakendamine. Saadud andmete põhjal koostatakse majanditele detailsed väetistarbekaardid. Nende vormistatust ja kasutamist majandites käsitletakse agrokeemia kursuses.

Analüüsil saadud laktaatlahustuva P_2O_5 või K_2O mg-de hulga põhjal eristatavad kergesti lahustuva P_2O_5 või K_2O sisalduse astmed ja nendele vastavad väetiste vajaduse astmed on esitatud tabelites 11 ja 12.

Tabel 11

Fosforväetiste vajadus sõltuvalt laktaatlahustuva P_2O_5 sisaldusest mullas

Laktaatlahustuva P_2O_5 sisaldus (mg) 100 g mullas	Laktaatlahustuva P_2O_5 sisalduse aste	Fosforväetiste vajaduse aste	Tähistus väetistarbekaardil
kuni 3,0	väga madal	väga suur	IV
3,1 ... 7,0	madal	suur	III
7,1 ... 14	keskmine	keskmine	II
14,1 ... 28	kõrge	väike	I
üle 28	väga kõrge	väga väike või puudub	0

Tabel 12

Kaaliväetiste vajadus sõltuvalt laktaatlahustuva K_2O sisaldusest mullas

Laktaatlahustuva K_2O sisaldus (mg) 100 g mullas	Laktaatlahustuva K_2O sisalduse aste	Kaaliväetiste vajaduse aste	Tähistus väetistarbekaardil
0 ... 5	madal	suur	oranž
6 ... 10	keskmine	keskmine	kollane
11 ... 20	kõrge	väike	roheline
üle 20	väga kõrge	puudub	sinine

3.5.4 LIIKUVA P_2O_5 SISALDUSE MÄÄRAMINE KIRSANOVI JÄRGI

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Mullast valmistatakse 0,2 N HCl-lahusega leotis, kusjuures vahekord mulla ja soolhappelahuse vahel võetakse 1 : 5. Professor A. Kirsanovi arvates vastab 0,2 N HCl-lahus enam-vähem taimede juureeritiste lahustavale toimele. Leotise fosforisisaldus määratakse kolorimeetriliselt. Selleks lisatakse uuritavale lahusele

ammooniummolübdaadi soolhappelist lahust ja taandajana tina(II)kloriidi. Tekib sinine värvus, mille intensiivsus on seda suurem, mida suurem on lahuse fosforisisaldus. Kolorimetreerimise kaudu leitaksegi lahuse fosforisisaldus, mis arvutatakse ümber 100 g mulla kohta.

Fosforisisalduse määramiseks leotises on Kirsanov välja töötanud kaks varianti — laboratoorse ja välimääramise variandi.

Analüüsi käik. Tehnilistel kaaludel kaalutakse 5 g mulda, pannakse see 100-milliliitrisse koonilisse kolbi, lisatakse pipetiga 25 ml 0,2 N HCl-lahust, loksutatakse 5 minuti vältel ja jäetakse 15 minutiks seisma. Seejärel filtreeritakse, võetakse pipetiga 5 ml filtraati, valatakse see katseklaasi, lisatakse 5 ml soolhappelist ammooniummolübdaadilahust (reaktiiv B) ja segatakse tinapulgaga. Moodustub SnCl_2 , mis mõjub taandajana ja tekitab sinise värvuse. Segada tuleb värvuse stabiliseerumiseni. Nõrga värvuse korral on vajalik segamisaeg umbes 15 sekundit, tugeva värvuse korral kuni 40 sekundit. Pikemaajasel segamisel muutub lahus rohekaks, mis takistab kolorimetreerimist.

Uuritava sinise lahuse värvust võrreldakse võrdluslahuste skaala abil, mis valmistatakse enam-vähem ühel ajal uuritava lahusega. Uuritava lahuse ja skaala katseklaasid peavad olema ühesuguse läbimõõduga ja värvitust klaasist. Võrdlemise teel leitakse, missuguse võrdluslahusega uuritava sinise lahuse värvus ühtib, misjärel selle võrdluslahuse numbri järgi leitakse tabelist 13, kui suur on mulla liikuva P_2O_5 sisaldus.

Tuleb märkida, et liikuvate toitainete sisalduse määramisel on kõige tähtsam välja-tõmbe (leotise) valmistamise viis. Põhimõtteliselt ei olegi suurt tähtsust sellel, mis viisil tehakse kindlaks lahusesse tulnud toiteelemendi hulk. Kogenud analüütik võib selle määramist ka ise kohandada vastavalt soovitavale täpsusele ja laboratooriumi võimalustele. Kui näiteks on kasutada prismakolorimeeter, saab liikuva fosfori määramisel Kirsanovi järgi läbi ainult 1...2 võrdluslahusega, fotoelektrilise kolorimeetri kasutamisel ei ole aga võrdluslahuseid igal määramiskorral üldsegi vaja, sest kord tehtud kaliibrimiskõverat saab kasutada pikka aega (lk. 70). Sel juhul kasutatakse katseklaaside asemel tavaliselt 50- või 100-milliliitrisi mõõtekolbe ja tinapulga asemel SnCl_2 -lahust või rakendatakse lahuse fosforisisalduse määramiseks hoopis mõnd muud modifikatsiooni (lk. 205).

REAKTIIVID JA VÕRDLUSLAHUSED

● HCl 0,2 N lahus.

● **Reaktiivid A ja B.** Keeduklaasis kuumutatakse 100 ml destilleeritud vett peaaegu keemiseni ja lahustatakse selles 10 g keemiliselt puhast ammooniummolübdaati. Filtreeritakse, jahutatakse maha ja valatakse juurde 200 ml kontsentreeritud HCl ja 100 ml destilleeritud vett. Saadud lahust nimetatakse reaktiiviks A ja seda hoitakse valguse eest kaitstult.

Kasutamise eel lahjendatakse reaktiivi A vahekorras 1:4 (1 osa reaktiivi A ja 4 osa destilleeritud vett). Saadakse reaktiiv B, mida kasutatakse analüüsil.

● **Tinapulk (Sn)**, pikkus ca 5 cm, läbimõõt 5 mm, keemiliselt puhas, kinnitatakse jäiga kummivooliku abil klaaspulga otsa.

● **Standard- ja võrdluslahused.** Kaalutakse analüütilistel kaaludel 0,2423 g keemiliselt puhast $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ja lahustatakse 1 liitri mahuni 0,2 N HCl-ga. 1 ml seda lähte-standardlahust sisaldab 0,1 mg P_2O_5 . Sellest valmistatakse lahjendamise teel standardlahuste seeria. Võetakse kaheksa 100-milliliitrist mõõtekolbi ja nummerdatakse need 1-st 8-ni. Kolbidesse viiakse lähte-standardlahust tabelis 13 näidatud koguses, täidetakse 0,1 N HCl-lahusega kriipsuni ja loksutatakse segi. Saadud standardlahuste skaala säilitatakse tihedalt korgitult.

Igal määramisel tehakse standardlahustest võrdluslahuste skaala. Samu võrdluslahuseid pikema aja vältel kasutada ei saa, sest sinise värvusega ühend ei ole kuigi püsiv. Ka võrdluslahuste katseklaasid nummerdatakse. Igasse katseklaasi viiakse sama numbrit kandvast kolvist pipetiga 5 ml standardlahust, lisatakse 5 ml reaktiivi B ja segatakse tinapulga püsiva sinise värvuse moodustumiseni. Saadakse võrdluslahuste skaala.

Tabel 13

P_2O_5 määramise standard- ja võrdluslahuste valmistamine

Standardlahused		Võrdluslahused	
mõõtekolvi nr.	valmistamiseks võetakse lähte-standardlahust (ml)	katseklaasi nr.	vastab liikuva P_2O_5 sisaldusele (mg/100 g mullas)
1	2,5	1	1,25
2	5,0	2	2,5
3	10,0	3	5,0
4	15,0	4	7,5
5	20,0	5	10,0
6	30,0	6	15,0
7	40,0	7	20,0
8	50,0	8	25,0

Meetodi rakendamine välioludes. Mulla liikuva fosfori sisalduse määramiseks välioludes kasutatakse nn. Kirsanovi aparati ehk välilaboratooriumi. See kujutab endast kaasaskandmiseks sangaga varustatud kastikest mõõtmega $30 \times 17 \times 20$ cm, millesse on mahutatud kõik määramiseks vajalik varustus. Täpsuse arvel on meetodit välimääramiseks lihtsustatud. Nii ei kaaluta mulda, vaid võetakse vastava mahumõõduga. Happe mõõtmiseks kasutatakse pipeti asemel mõõtesilindrit. Uuritava lahuse ja reaktiiv B mõõtmiseks on otse katseklaasile tehtud kaks kriipsu — alumise

kriipsuni tuleb valada uuritavat lahust ja lisada sellele kuni ülemise kriipsuni reaktiivi. Võrdluslahused on valmistatud CuSO_4 -lahusest (see ei muuda värvi) ja asuvad kinnijoodetud ampullides või on nende asemel hoopis värvitud skaala.

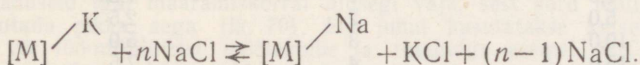
Kirsanovi välilaboratooriumi käsitsemisega tuleb toime ka erialase ettevalmistusega inimene, kuid selle meetodi täpsus on väike ja produktiivsus madal.

Tulemuste rakendamine. Kui Kirsanov 1935. aastal oma meetodi trüki avaldas, pidas ta madalaks sisalduseks 8 mg ja kõrgeks sisalduseks 20 mg liikuvat P_2O_5 100 g mulla kohta. Viimastel aastatel on neid piirväärtusi muudetud ja väetamise soovitusi diferentseeritud, sõltuvalt kultuurist ja liikuva P_2O_5 sisalduse astmest. Näiteks peetakse teraviljade fosforiga varustatust küllaldaseks, kui 100 g mullas on üle 15 mg liikuvat P_2O_5 , keskmiseks 8...15 mg, madalaks alla 8 ja väga madalaks alla 3 mg liikuvat P_2O_5 100 g mullas. Fosforväetist soovitatakse anda liikuva P_2O_5 madala sisalduse korral täisnorm, väga madala sisalduse korral $\frac{1}{3}$ rohkem, keskmise varustatusega muldadel aga $\frac{1}{3}$ vähem, kuna liikuva P_2O_5 kõrge sisaldusega (üle 15 mg/100 g) muldadel soovitatakse piirduda ainult väikese koguse fosforväetise külviaegse andmisega.

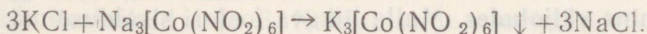
Karbonaatsete muldade analüüsimiseks ei ole Kirsanovi meetod rakendatav, sest mullale lisatav soolhape neutraliseeritakse karbonaatide poolt.

3.5.5. LIIKUVA K_2O MÄÄRAMINE PEIVE-ÜVAI* MEETODIL

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Liikuva K_2O moodustab põhiselt neeldunud kaalium, mis Peive järgi tõrjutakse välja NaCl -lahusega (vahekord mulla ja lahuse vahel 1:2). Toimub asendusreaktsioon:



Leotisest sadestatakse kaalium välja naatriumheksanitrokobaltaadi(III) (naatriumkoobaltnitriti) abil. Moodustub kollane kaaliumheksanitrokobaltaadi(III) sade:



Mida rohkem tuleb mullast lahusesse kaaliumi, seda rohkem tekib sadet. Uuritava lahuse värvust ja sademest tingitud hägusust hinnatakse võrdluslahuste skaala abil.

* ÜVAI — Üleliiduline Väetiste ja Agromullateaduse Teadusliku Uurimise Instituut. Selles instituudis modifitseeriti J. Peive poolt väljatöötatud meetodit.

Ka ammooniumioonid annavad naatriumheksanitrokobaltaadiga(III) sadet ja suurendavad seetõttu kaaliumi määramisel saadavat näitajat. Põllumuldades ei ole aga ammooniumisisaldus tavaliselt nii suur, et see oluliselt segaks kaaliumi määramist. Ammoonium hakkab olulisel määral segama siis, kui ühe liitri filtraadi kohta tuleb üle 40...45 mg NH_4^+ . Selisest lahusest sadestab Nessleri reaktiiv tugeva kollakaspruuni sademe.

Analüüsi käik. Tehnilistel kaaludel kaalutakse 25 g mulda, viiakse see 100...250-milliliitrisse kolbi ja lisatakse mõõtesilindriga 50 ml MgO lisandiga 1 N NaCl-lahust, mis enne tarvitamist on segi loksutatud. Kolvi sisu loksutatakse 5 minuti vältel ja filtreeritakse kogu lahus läbi. 5 ml filtraati viiakse katseklaasi, kuhu on põhja raputatud 0,2 g naatriumheksanitrokobaltaati(III). Filtraati võetakse pipetiga või valatakse katseklaasile tehtud kriipsuni, sadestajat aga kaalutakse tehnilistel kaaludel või võetakse mahumõõdu (lusikakese) abil.

Samal ajal valmistatakse kaheksasse katseklaasi võrdluslahuste skaala. Kõik katseklaasid suletakse kummikorgiga, neid loksutatakse ükshaaval korduvalt ja jäetakse 30 minutiks seisma. Seejärel loksutatakse lahused uuesti segi ja tehakse võrdlemise teel kindlaks, millise võrdluslahusega uuritav lahus kõige paremini kokku langeb. Tabelis 14 on toodud igale võrdluslahusele vastav liikuva K_2O sisaldus mullas.

Kui uuritavas lahuses on sadet rohkem kui viimases võrdluslahuse klaasis, siis on liikuvat K_2O üle 40 mg 100 g mullas. Kui see vastus ei rahulda, vaid tahetakse siiski teada K_2O täpsemat kogust, siis tuleb filtraati enne sadestamist NaCl-lahusega 2...5 korda lahjendada ja leitud K_2O mg-de hulk lahjendusastmega korrutada.

REAKTIIVID JA VÕRDLUSLAHUSED

● **Naatriumheksanitrokobaltaat(III)** $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, keemiliselt puhas kuivpreparaat.

● **NaCl 1 N lahus MgO lisandiga.** 58,5 g keemiliselt puhast NaCl lahustatakse 800...900 ml destilleeritud vees ja viiakse liitrisse mõõtekolbi. Lisatakse 10 g hästi peenestatud MgO-d. Täidetakse veega kriipsuni ja loksutatakse segi. Järgmisel päeval on reaktiiv kasutamiseks kõlblik. Enne tarvitamist tuleb lahust loksutada, et põhja langenud osakesi hõljasusse olekusse viia.

● **Standard- ja võrdluslahused.** Nende valmistamiseks kasutatakse mullale pealevalatavat 1 N NaCl-lahust, mida eelnevalt loksutatakse ja filtreeritakse. Lähtestandardi valmistamiseks kaalutakse 0,792 g keemiliselt puhast KCl liitrise mahuga mõõtekolbi, lahustatakse 1 N NaCl-lahuses, täidetakse kriipsuni ja segatakse. Lahuse 1 ml sisaldab 0,5 mg K_2O .

Seejärel võetakse kaheksa 100-milliliitrist mõõtekolbi ja nummerda-

takse nad 1-st 8-ni. Kolbidesse mõõdetakse büretist vajalik hulk lähtestandardlahusest (tabel 14) ja täidetakse filtreeritud NaCl-lahusega 100 ml mahuni ning segatakse. Sellest standardlahuste seeriast tehakse määramisel võrdluslahuste skaala. Selleks võetakse 8 katseklaasi, nummerdatakse nad 1-st 8-ni, viiakse iga katseklaasi põhja 0,2 g naatriumheksanitrokobaalttaati(III) ja lisatakse igasse katseklaasi sellega sama numbrit kandvast standardlahuse kolvist 5 ml lahust. Seejärel segatakse lahused ja jäetakse 30 minutiks seisma nagu uuritav lahuski. Ühe võrdluslahuste seeriaga saab samal päeval määrata hulga proove, kui võrdlemised koondada lühemale ajavahemikule. Vahetevahel tuleb aga võrdluslahuseid loksutada, et settinud sadet hõljuvasse olekusse viia.

Tabel 14

K₂O määramise standard- ja võrdluslahuste valmistamine

Standardlahused		Võrdluslahused	
mõõtekolvi nr.	valmistamiseks võetakse lähte-standardlahust (ml)	katseklaasi nr.	vastab liikuva K ₂ O sisaldusele (mg/100 g mullas)
1	0	1	0
2	2,5	2	2,5
3	5,0	3	5,0
4	7,0	4	7,0
5	10,0	5	10,0
6	17,0	6	17,0
7	25,0	7	25,0
8	40,0	8	40,0

Tulemuste rakendamine. Viimastel aastatel diferentseeritakse üha rohkem soovitusi väetiste kasutamiseks erineva liikuva K₂O sisaldusega muldadel. Nii peetakse Peive-ÜVAI meetodil analüüsitud mulda teraviljade, lina ja heinte kasvatamiseks kaaliumiga hästi varustatuks, kui 100 g mullas on üle 10 mg K₂O-d, keskmiselt varustatuks — 7...10 mg, kuna madalaks loetakse alla 7 mg ja väga madalaks alla 3 mg liikuva K₂O sisaldust 100 g mullas. Rühvelkultuuride kohta antakse tunduvalt kõrgemad piirväärtused.

Nendel astmetel on suhteline tähendus. Liikuva K₂O madala sisaldusega muldadel soovitatakse anda antud kultuurile ettenähtud täisnorm kaaliväetist. Väga madala liikuva K₂O sisaldusega muldadel soovitatakse kaaliväetise annust suurendada $\frac{1}{3}$ võrra, keskmise sisaldusega muldadel aga vähendada poole võrra ja kõrge sisalduse korral kaaliväetist isegi mitte anda.

Sellel meetodil ekstraheeritakse mulda 0,2 N HCl-lahusega (vahe-
kord 1:5) sama kaua kui P_2O_5 määramisel Kirsanovi meetodil (lk. 129).
Järelikult on siin võimalik kasutada liikuva P_2O_5 määramisest ülejäävat
filtraati, kui samas proovis on vaja määrata nii liikuva P_2O_5 kui ka K_2O
sisaldust. Liikuva K_2O sisaldus määratakse leekfotomeetri abil (lk. 73).
Selleks valatakse uuritav lahus väikesesse klaasi, mis asetatakse leekfoto-
meetri pihustussüsteemi imemistoru alla, ja tehakse lugem. Mingit reaktiivi
lahusele ei lisata.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Millal ja missuguse otsuse põhjal loodi Nõukogude Liidus ühtne agrokeemia-
teenistus?
2. Kelle poolt ja kus valmistatakse meie vabariigis väetistarbekaarte?
3. Missuguseid väetistarbekaarte (missuguste väetiste vajaduse kartogramme) meie
majandid kasutavad?
4. Selgitage liikuva fosfori (ja üldse liikuvate taimetoitainete) mõistet.
5. Miks on liikuva fosfori ja liikuva kaaliumi määramise meetodeid palju?
6. Kas erinevate meetodite rakendamisel sama elemendi (näit. liikuva fosfori) mää-
ramisel saadakse alati sama tulemus? Miks?
7. Selgitage piirväärtuste mõistet väetistarbeandmete kasutamisel.
8. Missuguste meetodite abil määratakse meie vabariigis väetistarvet?
9. Miks muutub lahus fosfori määramisel kirjeldatud meetodeid rakendades sini-
seks?
10. Selgitage kolorimeetria põhimõtet.
11. Selgitage P_2O_5 ja K_2O määramise põhimõtet Egnér-Riehmi meetodi kasutamisel?
12. Kuidas määratakse liikuvat fosforit Kirsanovi järgi?
13. Missugused on liikuva P_2O_5 välimääramise (Kirsanovi järgi) eelised ja puudu-
sed? Kummad on praktiliselt kaaluvamad?
14. Selgitage liikuva kaaliumi määramise põhimõtet Peive meetodi kasutamisel.
15. Liikuva K_2O määramisel Peive-ÜVAI meetodil tekkis uuritavas lahuses sadet
sama palju kui võrdluslahuses nr. 6. Kui suur oli liikuva K_2O sisaldus mullas (leida
tabelist)?
16. Selgitage liikuvate taimetoitainete sisalduse andmete praktilist kasutamist.
17. Kas liikuvate taimetoitainete sisalduse andmete (mg-de) kasutamisel on vaja
märkida (silmas pidades, arvestada), mis meetodil need näitajad on määratud?
18. 100 g mullas on laktaatlahustuvat P_2O_5 5 mg. Mitu kilogrammi laktaatlahustu-
vat P_2O_5 on hektari künnikihis, mille tüsedus on 20 cm ja mahumass 1,5?
19. Mitme kilogrammile hektari künnikihis (3000 t) vastab 1 mg 100 g mullas?
20. Esimese põllu huumuskihi 100 g on asendatavat K_2O -d 5 mg, künnikihi tüsedus
on 25 cm ja mahumass 1,5. Teise põllu künnikihi tüsedus on 20 cm, mulla mahumass 1,7
ja asendatava K_2O sisaldus 12 mg 100 g mullas. Mitme kilogrammi asendatava K_2O
võrra on teise põllu hektari künnikiht esimese omast rikkam?

4. VÄETISTE ANALÜÜS

4.1. VÄETISEPROOVIDE VÕTMINE JA ANALÜÜSIKS ETTEVALMISTAMINE

Väetisproovide võtmisel tuleb nagu igasuguste muude keskmiste proovide võtmisel silmas pidada, et proov oleks oma koostiselt võimalikult iseloomulik väetisepartiile, millest proov võetakse. Selleks tuleb üle kogu väetisepartii teha süstemaatilisi väljavõtteid puuriga, labidaga või muul viisil, ja igal väljavõttel saadud *üksikproovid* kokku segada antud väetisepartiid iseloomustavaks *keskmiseks prooviks*.

Mineraalväetised. Mineraalväetistest võetakse süstemaatiliselt proove ja analüüsitakse neid juba tehastes, kus väetisi valmistatakse. Igast väetisepartiist, mis tehasest väljastatakse, võetakse keskmine proov, mis analüüsitakse vastavalt selle väetise kohta kehtivale riiklikule standardile. Analüüsitulemused esitatakse kauba saajale koos teiste saatedokumentidega.

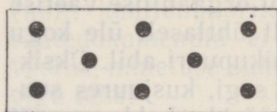
Tihti osutub vajalikuks veel väetiseproovide võtmine ka väetiste kasutaja poolt kas otse vagunist, laadimisplatsilt jaamas või kohapealsest laost. Seejuures tuleks juhendada järgmistest näpunäidetest.

Proovide võtmisel puistena (lahtiselt) saabuvatest mineraalväetistest tehakse üksiktorkeid puuriga või väljavõtteid labidaga ühtlaselt üle kogu väetisepartii pinna (joonis 57) ja kogu sügavuse ulatuses — pealispinnast põrandani.

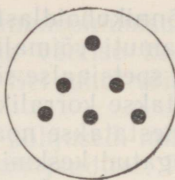
Kottidesse pakitud mineraalväetistest võetakse üksikproove 5% kottidest (väikeste partiide korral mitte vähem kui kolmest kotist). Ka kottidest on proove parem võtta vastava puuri või ora abil, millega tuuakse väetist välja võimalikult tüsedamast kihist.

Laaditavast lahtisest väetisest võetakse üksikproove transportöörilindilt või puistest võrdsete ajavahemike tagant.

Vedelatest väetistest võetakse üksikproove või vajaduse korral eraldi proovid igast mahutist. Selleks sobib kasutada vastavat raudplekist, klaasist või portselanist anumat. Võetud proov tuleb kohe õhukindlasse nõusse



a



b

Joon. 57. Üksiktorgete asukohad keskmiste proovide võtmisel:

a — vagunist; b — hunnikust.

sulgeda, et vältida ammoniaagi ja ka vee aurumist, mis tingib toitainetesisalduse muutumist proovis.

Sõltuvalt väetisepartii suurusest ja võetud üksikproovide arvust ning kogusest võib saadud üksikproovide kogumi (eelproovi) kaal ulatuda mitme või isegi mitmekümne kilogrammini. Selline proov tuleb hoolikalt segada ja vähendada 0,2...1-kilogrammiseks keskmiseks prooviks, sõltuvalt ettenähtud analüüsideks vajalikust kogusest. Üksikproovid on juba võtmisel otstarbekohane asetada kokku mõnda sobivasse nõusse, näiteks pange, ja samas nõus või mõnel puhtal alusel (vineeritahvlil, presendil) hoolikalt läbi segada. Väetiseproovis esinevad tükid tuleb seejuures muidugi peenestada. Põhjalikult segatud proov aetakse ühtlase kihina laiali, antakse sellele ruudu või ringi kuju, tõmmatakse kaks ristuvat diagonaali ning eraldatakse kaks vastamisi asetsevat sektorit. Niiviisi poolitatud proovi segatakse ja vähendatakse samal viisil edasi senikaua, kuni saadakse soovitud suurusega keskmine proov, mis asetatakse klaaspurki, suletakse tihedalt ja etiketeeritakse. Etiketile märgitakse proovi iseloomustavad andmed nagu proovi number ja nimetus, millal ja kust proov võetud jne.

Keskmisest proovist võetakse keemiliseks analüüsiks tihti ainult mõne grammi suurune kaalutis. Et kaalutis vastaks täielikult keskmise proovi koostisele, peab keskmine proov olema enne väga korralikult peenestatud ja segatud. Vähem oluline on see homogeensemata väetiste, nagu ammoooniumsalpeetri, karbamiidi ja fosforiidijahu puhul. Eriti tähtis on aga heterogeensete väetiste, nagu superfosfaadi, segafosfaadi, kaalisoola ja restpõlevkivituha peenestamine ja segamine.

Tahkete mineraalsete väetiste proovide lõplikuks peenestamiseks kasutatakse portselanuhmreid. Hästi segatud keskmisest proovist võetakse lusikaga mitmest kohast väikeste portsjonite kaupa väetist, viiakse see uhmrisse ja peenestatakse nuiaga hõõrudes. Et kaalutis vastaks paremini proovi keskmisele koostisele, peenestatakse uhmris alati mitu korda suurem väetisekogus kui analüüsiks vaja läheb. Väetiseosakesed ei ole oma koostiselt päris ühtlased ja peenestamine täidab ühtlasi ka segamise ülesannet.

Orgaanilised väetised. Laudast, sõnnikuhoidlast või orgaanilise väetise patareist võetakse keskmine proov samuti võimalikult ühtlaselt üle kogu väetisemassi. Seda tehakse hangu või spetsiaalse sõnnikupuuri abil. Üksikproovide liitmisel saadud proov segatakse korralikult segi, kusjuures suu-remad tükid ja pikemad lisandid peenestatakse noa, kääride, hakkraua või mõne muu vahendi abil. Ühtlane segatud keskmine proov vähendatakse väetisemassi segmenteerimise abil soovitud mahuni, asetatakse purki, lisatakse mikrobioloogiliste protsesside pidurdamiseks (konserveerimiseks) umbes 0,5 ml toluooli, suletakse õhukindlalt ja etiketeeritakse.

Orgaanilised väetised on oma koostiselt palju ebaühtlasemad kui mineraalväetised. Seetõttu on nendest tõeliste keskmiste proovide koostamine ja analüüsiks ettevalmistamine suurt hoolikust nõudev töö. Vastutustundetu suhtumine proovide võtmisse võib põhjustada tegelikkusest suuresti lahkumisevate analüüsiandmete saamist. Orgaaniliste väetiste proovide võtmine, segamine ja ettevalmistamine analüüsiks peab toimuma kiiresti, et vältida ammoniaagi kadu ning proovide kuivamist. Võetud proovid tuleb võimalikult peatselt analüüsida, mikrobioloogiliste protsesside pidurdamiseks aga säilitada neid vahepeal jahedas keldris või külmutuskapis koos toluoolilisandiga.

Enne kaalutise võtmist keemilise analüüsi jaoks tuleb keskmist orgaanilise väetise proovi hoolikalt edasi peenestada ja segada, et võetav suhteliselt väike kaalutis vastaks keskmise proovi koostisele. Proovi lõplikuks peenestamiseks on tavaliselt kõige sobivam kasutada hakkmasinat, nuga või kääre.

Kuivatamisel mittelenduvate ainete nagu üldfosfori ja -kaaliumi määramisel võib toimida ka nii, et värskest orgaanilise väetise keskmisest proovist määratakse kohe niiskusesisaldus, et analüüsiandmeid saaks hiljem väljendada algniiskusega proovi kohta, seejärel aga proov kuivatatakse ja jahvatatakse ning hiljem analüüsitakse saadud jahu. Selle viisi eeliseks on asjaolu, et jahvatamisel muutub proov homogeensemaks ja kuivatatud proove on võimalik pikemat aega säilitada, mis on töö organiseerimise seisukohalt tihti väga tähtis.

4.2. MINERAALVÄETISED

4.2.1. KVALITATIIVNE ANALÜÜS

Analüüsi tähtsus. Juba praegu on mineraalväetiste sortiment võrdlemisi lai, kuid koos väetiste tootmise ulatusliku kasvuga laieneb see edaspidi veelgi. Paljud väetised on väliselt väga sarnased, nii et nende eristamine ilma keemilise analüüsita on vahel üsna raske. Teisest küljest aga võib üks ja sama väetiseliik olla mitmesuguse värvuse või väliskujuga

(näit. kaaliumkloriid, ammooniumsulfaat). Tihti juhtub, et väetisepartii saatedokumendid ei jõua väetise kasutajateni ja viimastel tekib kahtlus väetise nimetuse suhtes. Sel juhul võidakse väetise huupi kasutamisel suuri vigu teha.

Need ongi peamised põhjused, mis tingivad väetiste kvalitatiivse määramise vajadust tootmismajandites. Peale selle on mineraalväetiste kvalitatiivsel analüüsil suur tähtsus väetiste tundmaõppimisel õppeasutuses.

Alljärgnevalt kirjeldatakse lihtsamaid viise ja tuuakse tüüpilisemaid keemilisi reaktsioone, mida kasutatakse mineraalväetiste (kaasa arvatud lubiväetised) kvalitatiivseks määramiseks. Et tulevikus hakataks üha rohkem kasutama liit- ja kompleksväetisi, millele kvalitatiivse analüüsiga alati nime anda ei saa, pööratakse lihtväetiste määramise kõrval suuremat tähelepanu lihtsalt väetistele omaste ioonide tõestamisele.

Vaatlused ja eelkatsed. Igale väetisel on omadusi, mis suure tõenäosusega võimaldavad väetisi juba väliselt üksteisest eraldada või vähemalt viitavad teatavale väetiseliigile.

Värvus. Värvus on küll üsna iseloomulik väetise tunnus, kuid siiski võib see tihtipeale suuresti varieeruda, sest värvus on tavaliselt tingitud vähestest lisanditest. Nii võib kaaliumkloriid olla valge, roosakas või punane. Kaalisool, mis on kaaliumkloriidi ja kaalitoorsoola segu, võib samuti olla valge või punase põhitooniga, millele võib lisanduda veel mitmesuguse värvusega tükikesi.

Superfosfaat, topeltsuperfosfaat ja pretsipitaat on valged või hallikas-valged, kuid Soomest meie vabariiki imporditud topeltsuperfosfaat oli määrdunudpruun. Fosforiidijahu ja toomasjahu on tumehalli põhitooniga. Eesti fosforiidijahu on tihti pruunika või sinaka varjundiga, mujal aga toodetakse isegi kollast fosforiidijahu.

Varieeruv on ka lämmastikväetiste värvus. Ammooniumsalpeeter, naatriumsalpeeter ja karbamiid on tavaliselt valge värvusega, kuid granuleerimisel lisatavad ained võivad väetisele anda kollaka või isegi helelilla tooni. Kaltsiumsalpeeter on lisandite tõttu oranži värvusega. Kivisöe töötlemisel kõrvalsaadusena saadav ammooniumsulfaat on roheline, hall või mõne ebapuhta värvitooniga; sünteetiliselt saadav ammooniumsulfaat aga valge. Lubilämmastiku värvus võib sõltuvalt tootmisest olla kas must või valge.

Välisilme. Mineraalväetised jagatakse kristallilisteks ja amorfseteks.

Kristallilised on kõik lämmastikväetised peale lubilämmastiku ja kõik kaaliumväetised peale kaalimagneesiumi. Salpeeterväetised ja karbamiid saadetakse tarbijaile tavaliselt granuleeritult, kaltsiumsalpeeter aga õhukeste läätsjate liistakutena. Kaaliumkloriidi väljastatakse enamasti peenekristallilisena ja paakumisvastase lisandiga töödeldult, kuid on hakatud valmistama ka jämedakristallilist kaaliumkloriidi, mis väliselt sarnaneb sülviniidiga.

Fosforvæetised, nitrofoska ja lubivæetised on amorfsed. Nitrofoska, topeltsuperfosfaat ja suur osa lihtsuperfosfaadist tuleb müügile granuleeritud. Restpõlevkivituhk sisaldab mitmesuguse suurusega lagunemata tükke, tolmipõlevkivituhk ja klinkritolm on aga väga ühtlaselt peened materjalid.

Lõhn. Superfosfaadil on eralduva fluoriühendi tõttu iseloomulik terav lõhn. Kivisöest toodetud ammooniumsulfaat lõhnab karboolhappe järele. Musta lubilämmastiku lõhn meenutab atsetüleen või petrooleumi. Enamik mineraalvæetisi on aga spetsiifilise lõhnata.

Maik. Teatavail juhtudel, eriti muude vahendite puudumisel saab væetiste üle otsustada nende maigu järgi. Näiteks võivad karbamiid ja ammooniumsalpeeter väliselt väga sarnased olla, kuid maigult on karbamiid imal-läage, ammooniumsalpeeter aga kibe-külm. Üldiselt on maigu eristamine küll võrdlemisi subjektiivne ja veelgi ebatäpsem on erinevate maigunüansside kirjeldamine. Kindlamat abi saab tundmatu væetise maitsemisest sel juhul, kui tundmatut væetist proovitakse vaheldumisi nende kindlalt tuntud væetistega, milleks võiks tundmatut pidada.

Üldjoontes öeldes võib siiski ammooniumioonist põhjustatud maiku pidada mõruks või kibedaks, kuna nitraatide lahustumine keelel põhjustab külmatunnet. Kaalisoola ja kaaliumkloriidi maik meenutab keedu-soola, kuid on sellest mõrum. Superfosfaat on hapu. Need væetised aga, mis vees ei lahustu, ei põhjusta ka erilist maiku.

Lahustuvus. Kristallilised væetised lahustuvad vees tavaliselt hästi, amorfsed aga halvasti. Põrs üldine see reegel siiski ei ole. Näiteks kuulub superfosfaat küll amorfsete væetiste hulka, kuid lahustub vees võrdlemisi hästi: fosfor esineb superfosfaadis põhiliselt $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -na, mis on vees lahustuv, kips ja mõned muud superfosfaadis esinevad lisandid lahustuvad aga palju halvemini, mistõttu superfosfaat tavaliselt täielikult ei lahustu.

Eriti hästi lahustuvad karbamiid, kaltsium- ning ammooniumsalpeeter. Need væetised on hügrokoopse. Nad võivad niiskest õhust võtta endasse vett ja juba selles veekoguses lahustuda. Sellised væetised muutuvad niiskes õhus (eriti soojema ilmaga) märjaks ja kleepuvaks, halvemal juhul lahustuvad täielikult, kuivades aga paakuvad.

Vesilahuse reaktsioon. Tugevasti happelise reaktsiooniga on superfosfaadid, samuti on tavaliselt happeline ka ammooniumsulfaat.

Tugevasti aluseline on ammoniaagi vesilahus. Aluselise reaktsiooniga on ka lubilämmastik ja toomasjahu. Sageli on CaCO_3 -sisalduse tõttu nõrgalt aluseline veel fosforiidijahu. Kõik lubivæetised muudavad samuti vesileotise reaktsiooni aluseliseks, kuigi osa neist on kaunis raskesti vees lahustuvad.

Leegi värvus. Mõnel elemendil on omadus anda leekreaktsiooni, s. t. kõrgel temperatuuril leeki värvida. Leekreaktsiooni kontrollimisel võetakse

puhtale plaatinatraadist või elektripliidi spiraalist tehtud silmusele (leeknõelale) veidi tahket väetist ja asetatakse põleti leegi oksüdeerivasse ossa. Väetises sisalduv kaltsium annab tellispunase leegi, naatrium kollase, kaalium violetse leegi. Roheline leek tekib lenduvatest vase- või booriühenditest.

Selged leegi värvused ilmuvad ainult küllalt puhaste ainete korral. Väetiste puhul aga maskeerib tavaliselt naatriumist põhjustatud intensiivne õlgkollane värvus kaaliumiühendite poolt esilekutsutud nõrga violetse tooni. Sel juhul saab kaaliumi siiski tõestada, vaadates leeki läbi sinise klaasi või indigolahuse, mis absorbeerib kollaseid valguskiiri.

Tuleb märkida, et naatriumisoolade leeki värviv toime on väga tugev. Helekollase leegi annavad juba üliväikesed naatriumikogused, mis esinevad väetistes loomuliku lisandina. Et leekreaktsiooni põhjal pidada väetist naatriumi sisaldavaks, peab leegi tugev erekollane värvus olema püsiv mitme sekundi jooksul.

Enne järjekordse leekreaktsiooni tegemist tuleb leeknõel leegis põletamise teel eelnenud proovi jääkidest puhastada. Eelnevast määramisest säilinud värvus kaob kiiremini, kui leeknõel kasta katseklaasi valatud kontsentreeritud soolhappesse ja seejärel kuumutada.

Hapetega reageerimine. Karbonaate sisaldavad väetised (nõrglubi, klinkritolm jt.) lagunevad hapete toimel. Eralduv CO_2 tekitab intensiivse kihisemise, «keemise» (vt. CO_3^{2-} tõestamine lk. 145).

Ettevaatust happe valamisel! Väetisele valada lahjendatud hapet ja laiemas nõus — keeduklaasis või portselankausis! Katseklaasist võib hape eralduva CO_2 toimel välja paiskuda.

Kontsentreeritud väävelhape lagundab peale karbonaatide veel kloriide ja nitraate. Kui tahkele väetisele lisatud kontsentreeritud H_2SO_4 toimel tekib teravalõhnaline värvitu gaas HCl , mis moodustab NH_4OH -sse kastetud klaaspulga ümber valge NH_4Cl pilve, sisaldab väetis kloriidi. Nitraatidest aga eraldub kontsentreeritud H_2SO_4 toimel omapärase vastiku lõhnaga pruuni gaasi NO_2 .

Kuumutamiskatsed. Tahke väetise kuumutamisel portselantiiglis või-
vad tekkida mitmesugused muutused:

valge suits — väetis on ammoniumkloriid;

väetis sulab — naatrium- või kaltsiumsalpeeter;

väetis sulab ja eraldub ammoniaak — karbamiid;

tekib kõrbelõhn, väetis söestub — kondijahu, sarvejahu jt. orgaanilist ainet sisaldavad väetised.

Nitraadid eraldavad kuumutamisel hapnikku ja soodustavad põlemist. Seetõttu plahvataksid nad hõõguvatele sütele kantuna nagu heledalt põlema. Kõik ammoniumväetised ja karbamiid sulavad hõõguvatel sütel ja eraldavad ammoniaaki.

Määramise üldine tehnika. Tundmatu väetise määramise juurde asudes tuleb kõigepealt hinnata tema väliseid omadusi: värvust, lõhna, väliskuju jne. Seejärel jõutakse selgusele tema lahustuvuse, reaktsiooni, leegi värvuse ja kuumutamisel toimuvate muutuste suhtes. Need nn. eelkatset annavad analüüsitava väetise kohta tavaliselt ainult orienteerivaid andmeid.

Väetiste kvalitatiivsel analüüsil on asendamatu vajalik läbi viia väetistele iseloomulikke keemilisi reaktsioone. Alljärgnevalt selleks mõned üldised juhised.

Ainult mõned kvalitatiivsed reaktsioonid (ammooniumi, boori ja karbamiidi tõestamiseks) on ette nähtud teha tahke väetisega. Teistel juhtudel kasutatakse reaktsioonide läbiviimisel väetise lahust. Kui väetis on vees lahustuv, võetakse analüüsiks vesilahust. Kui aga väetis ei lahustu hästi vees, lahustatakse seda lahjendatud sool- või lämmastikhappes. Ettevaatust väetisele happe valamisel! Kui väetis ei lahustu hästi ka lahjendatud hapetes, loksutatakse ja soojendatakse seda või isegi keedetakse. Sel menetlusel läheb ka raskesti lahustuvast väetisest kvalitatiivseks analüüsiks piisav kogus ioone lahusesse.

Mineraalväetis lahustub harva jäägitult. Isegi hästi lahustuva väetise lahus on lisandite tõttu tihti hägune. Selline lahus tuleb filtreerida, sest reaktsioonide tarvis sobib ainult selge lahus. Filtreerimise kõrval saab paralleelselt teha muud tööd, näiteks pesta katseklaase või teha järjekordset analüüsi. Üheks analüüsiks piisab juba väikesest lahusekogusest (1...2 ml).

Kui väetise lahustamiseks lisatakse soolhapet, ei või saadavat lahust kasutada kloori tõestamiseks väetises, sest soolhappega viiakse lahusesse kloori. Samuti ei tohi lämmastikhappe kasutamisel tõestada nitraatioone. Nitraadid ja kloriidid on vees üldiselt hästi lahustuvad ja nad on seetõttu kergesti määratavad juba vesileotises, ka sel juhul, kui analüüsitakse väetiste segu, mille kõik komponendid vees ei lahustu.

Kvalitatiivsete reaktsioonide korraldamisel pööratagu tähelepanu vajaliku keskkonna loomisele. Mõnel juhul on reaktsiooni toimumiseks vaja lahust ka soojendada.

Järelduse tegemiseks ei piisa tihti ainult sademe ilmunisest, vaid on tarvis kontrollida ka selle lahustumist.

Määramisel kasutatavad nõud peavad olema puhtad. Näiteks võib katseklaaside hooletul pesemisel eelnenud määramisel reaktiivina kasutatud HCl põhjustada järgneval kloriidiooni määramisel küllaldast sadet ja viia analüüsija eksiteele.

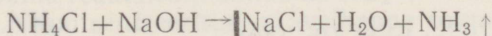
Iga järjekordse tõestamise jaoks tuleb võtta uus kogus filtraati või tahket väetist.

Kahtluse korral tuleb analüüsi korrata. Mõnel juhul tuleb võrdluseks teha pimekatse, s. o. analüüs ilma uuritava aineta. Reaktsiooni ebakindla

tulemuse korral aitab otsust langetada kontrollreaktsioon mõne kindlalt teadaoleva, meid huvitavat komponenti sisaldava väetise või reaktiiviga. **Kvalitatiivsed reaktsioonid.** Väetiste kvalitatiivsel analüüsil kasutavad tüüpilised reaktsioonid on järgmised.

NH_4^+ tõestamine.

1. Tahkele ammooniumväetisele või ka selle lahusele NaOH-lahuse lisamisel ja kuumutamisel eraldub ammoniaak NH_3 :



Eralduvat ammoniaaki saab kindlaks teha lõhna järgi või keemiliselt. Nii tekib kontsentreeritud soolhappega niisutatud klaaspulga ümber NH_3 toimel valge NH_4Cl pilv. Katseklaasi ava juurde asetatud (katseklaasi mitte puudutada!) veega niisutatud punane lakmuspaber värvub NH_3 toimel siniseks, sest NH_3 lahustub vees ja tekib aluseline NH_4OH .

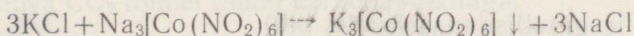
NaOH asemel võib kasutada ka teisi leeliseid (peale NH_4OH !), isegi tuhaleotist või CaCO_3 .

NH_3 eraldub ka karbamiidi kuumutamisel leeliselahusega.

2. Nõrgale ammooniumisoolalahusele (mõni tilk väetise vesilahust lahjendada veega poole katseklaasini) paari tilga Nessleri reaktiivi lisamisel moodustub punakaspruun sade, ammooniumioonide väga nõrga kontsentratsiooni korral tekib kollane värvus. Tekkiv sade on ammooniumioonide väga suure kontsentratsiooni juures lahustuv, seega ammooniumioonide liiga suure kontsentratsiooni korral sadet ei ilmu.

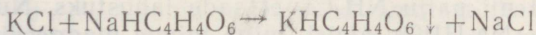
K^+ tõestamine.

1. Neutraalses keskkonnas annab naatriumheksanitrokobaltaat(III) kaaliumiga kollase sademe:



Sama värvi sademe annab naatriumheksanitrokobaltaat(III) ka NH_4^+ -ga. Seega ei sobi see reaktsioon kaaliumi tõestamiseks, kui lahus sisaldab ammooniumioone.

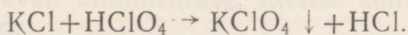
2. Neutraalses või nõrgalt äädikhappelises keskkonnas annab naatriumvesiniktartraat kaaliumisooladega valge kristalse sademe:



Sademe tekkimiseks tuleb klaaspulgaga lahuses vastu katseklaasi seina hõõruda. Sade lahustub tugevates alustes ja hapetes ning isegi kuumas

vees. Seetõttu tuleb reaktsioon teha külmalt ja neutraalses keskkonnas. Samade omadustega sademe annab naatriumvesiniktartraat ka NH_4^+ -ga.

3. Alkohoolses keskkonnas sadestub kaalium perkloorhappe toimetel valge kristalse sademena:



Sade on vees lahustuv.

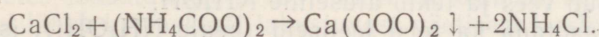
4. Kaalium värvib leegi kahvatuviolitseks (lk. 140).

Na^+ tõestamine.

Naatrium annab tugevalt õlgkollase leegi (lk. 140).

Ca^{2+} tõestamine.

1. Kaltsium sadestub ammooniumoksalaadi toimetel valge kristalse kaltsiumoksalaadi sademena:



Sade ilmub aluselises, neutraalses või nõrgalt happelises keskkonnas, magneesiumi kaasasadestumise vältimiseks tuleb aga reaktsioon teha nõrgalt äädikhappelises keskkonnas. Paremaks sadestumiseks tuleb katseklaasi soojendada.

Kaltsiumoksalaat lahustub tugevates hapetes. Seega on HCl või HNO_3 sisaldavat lahust enne kaltsiumi tõestamist vaja NH_4OH -ga neutraliseerida ja äädikhappega hapestada. Kui lahus sisaldab kaltsiumi väga rohkesti, tekib NH_4OH toimetel valge $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sade, mis äädikhappe lisamisel lahustub.

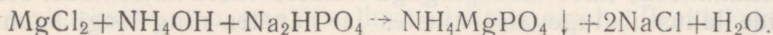
2. Kaltsium sadestub ammooniumkarbonaadi toimetel valge kaltsiumkarbonaadi sademena:



3. Kaltsium värvib leegi tellispunaseks (lk. 140).

Mg^{2+} tõestamine.

Magneesiumi tõestamiseks tuleb lahusele lisada NH_4Cl ja kõrvaldada kaltsium $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -ga sadestamise ja filtreerimise teel. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ mõjul võib sadestuda ka $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, kuid viimane on siiski ammooniumioonide toimetel lahustuv. Filtraadile lisatakse NH_4OH -d. Kui lahusesse tekib $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sade, lisatakse veel nii palju NH_4Cl , et sade lahustuks. Nüüd lisatakse tilkhaaval ja segades Na_2HPO_4 -lahust, mille toimetel magneesium sadestub valge kristalse NH_4MgPO_4 sademena:



NO_3^- tõestamine.

1. Katseklaasi valatud väetiselahusele tuleb lisada umbes sama suur kogus FeSO_4 -lahust, segada ja sellele valada ettevaatlikult mööda kallutatud katseklaasi seina kontsentreeritud H_2SO_4 , nii et see valguks katseklaasi põhja. Kui lahus sisaldab nitraatioone, ilmub H_2SO_4 ja uuritava lahuse kokkupuutepiirile pruun ring, mida põhjustab vähepeüsiv kompleksühend $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$. Selle tekkimiseks võib vajalik olla katseklaasi ettevaatlik loksutamine, et vedelikukihid osaliselt seguneksid.

Sama reaktsiooni annab ka NO_2^- .

2. Kontsentreeritud väävelhappe toimet tahketesse nitraatidesse eraldub punakaspruun mürgine gaas NO_2 .

3. Hõõguvatele sütele paigutamisel põhjustavad nitraadid järsu heleda leegitsemise: nitraatidest vabaneb hapnik, mis soodustab põlemist.

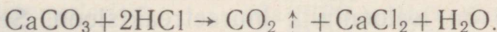
4. Katseklaasi valatud uuritavale lahusele lisatakse kontsentreeritud NaOH -lahust ja noaotsatäis tsiingipulbrit ning soojendatakse. Tsiingi ja NaOH reageerimisel vabaneb vesinik, mis taandab nitraadi ammoniaagiks. Haihtuv ammoniaak on määratav lõhna järgi või keemilisel teel (lk. 143).

Cl^- tõestamine.

Väetiselahusele lisatakse tilk või paar AgNO_3 -lahust. See annab klooriga valge sademe — AgCl , mis ei lahustu HNO_3 -s, lahustub aga NH_4OH -s (vrd. PO_4^{3-} tõestamine).

CO_3^{2-} tõestamine.

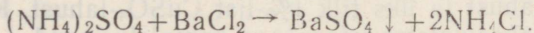
Lahjendatud soolhappe valamisel karbonaatidele (tahkele väetisele) tekib intensiivne kihisemine — CO_2 mullikeste eraldumine:



Et eralduv gaas on tõepoolest CO_2 , seda saab tõestada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - või $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -lahuse abil: CO_2 annab nende lahustega sademe — CaCO_3 või BaCO_3 . Klaaspulga otsa võetud $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - või $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -lahuse tilk kattub eralduva CO_2 toimet tuhmi karbonaadikihiga.

SO_4^{2-} tõestamine.

Baariumkloriidilahus annab sulfaatioonidega valge BaSO_4 sademe:



Baariumsulfaat ei lahustu lämmastikhappes (vrd. PO_4^{3-} tõestamine).

PO_4^{3-} (HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) tõestamine.

1. Fosfaatioonid sadestuvad lämmastikhappega hapestatud keskkonnas ammoniummolübdaadi — $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ — toimet kollase kompleksühendina. Sademe ilmumiseks tuleb katseklaasi soojendada. Sade lahustub alustes.

2. BaCl_2 annab fosfaatioonidega valge sademe — BaHPO_4 , mis lahustub hapetes. Selleks otstarbeks ei tohi aga kasutada väävelhapet, sest siis tekiks BaSO_4 sade (vrd. SO_4^{2-} tõestamine).

3. AgNO_3 -lahus sadestab fosfaatioonid kollase ühendina — Ag_3PO_4 , mis lahustub HNO_3 -s ja NH_4OH -s (vrd. Cl^- tõestamine).

B tõestamine.

Tahkele väetisele lisatakse portselantiiglis või -kausis kontsentreeritud H_2SO_4 ja segatakse. Hapet võetakse nii palju, et segamisel tekiks pasta-taoline mass. Seejärel lisatakse mõni milliliiter metüülalkoholi, segatakse veel kord ja süüdatakse põlema. Kui analüüsitav aine sisaldab boori, tekib kergesti lenduv boorhappe metüülester — $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, mis värvib leegi rohe-liseks. Katse õnnestub ka etüülalkoholi kasutamisel metüülalkoholi asemel.

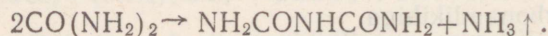
Mo tõestamine.

Uuritavale lahusele lisatakse veidi NH_4OH -d ja hapestatakse seejärel lämmastikhappega. Nüüd lisatakse mõnda fosfaadilahust, näit. Na_2HPO_4 , ja kuumutatakse. Molübdeenisisaldust tõestab kollase, alustes lahustuva sademe ilmumine (vrd. PO_4^{3-} tõestamine).

Karbamiidi — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — tõestamine.

1. Nagu ammooniumühenditest, nii ka karbamiidist eraldub hõõguvatel sütel ja NaOH toimet NH_3 .

2. Karbamiidile kui väetisele on iseloomulik biureetreaktsioon. Selle tekitamiseks asetatakse katseklaasi veidi (0,1...0,2 g) tahket uuritavat ainet ja kuumutatakse. Karbamiid sulab, peatselt algab NH_3 eraldumine ja vedelik katseklaasis tardub. Karbamiidist moodustub biureet:



Katseklaas jahutatakse, valatakse jäägile vett, loksutatakse ning lisatakse mõni tilk lahjendatud NaOH -lahust ja üks tilk 1%-list CuSO_4 -lahust. Kui väetis on karbamiid, tekib punakasviolette värvusega kompleksühend.

Biureetreaktsiooni annavad ka valgud.

Väetise nime andmine. Tundmatu väetise kvalitatiivse analüüsi tulemusena peab selguma, mis väetisega on tegemist. Alati ei ole see päris lihtne ülesanne ja enne lõpliku otsuse tegemist tuleb analüüsil saadud andmeid põhjalikult kaaluda ja kontrollida, sest pealiskaudne analüüs võib väärale tulemusele viia.

Uhtviisi tähtsateks tuleb väetiseliigi määramisel pidada nii kvalitatiiv-

seid keemilisi reaktsioone kui ka nn. eelkatseid. Tihti, näiteks fosforväetiste juures, on väga tähtsateks eristamise tunnusteks värvus ja lahustuvus.

Esimestest positiivsetest reaktsioonidest ei maksa vaimustusse sattuda ja näiteks kaltsium- ning sulfaatioonide kindlakstegemise järel kohe raporteerida, et analüüsivat väetist on kips. Samu ioone võib saada ka superfosfaadist, kaalisoolast, boordatoliidist ja veel mõnest muust väetisest. Ühes väetises on sama element põhikoostises, teises aga lisandina. Tuleb kindlaks teha väetise põhikoostis. Selle üle aitavad otsustada reaktsioonidel saadud positiivsete tulemuste (sademe, lõhna) intensiivsus.

Meil kasutatavamate väetiste keemilises koostises aitab orienteeruda tabel 15. Tuleb lisada, et mitte kõikidel juhtudel ei ole võimalik käesolevas raamatus toodud juhtnööride abil väetise täpset nimetust kindlaks määrata, igal juhul saab aga kindlaks teha, kas on tegemist fosfor-, kaalium-, boor- või mõne muu väetisega.

Tabel 15

Mineraalväetiste keemiline iseloomustus

Väetise nimetus	Põhiline keemiline ühend	Kvalitatiivsel analüüsil leitavad lisaioonid
Ammooniumsalpeeter	NH_4NO_3	—
Ammoniaagi vesilahus	H_2O , NH_3 , NH_4OH	—
Ammooniumsulfaat	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	—
Karbamiid	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	—
Naatriumsalpeeter	NaNO_3	—
Kaltsiumsalpeeter	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	NH_4^+
Lihtsuperfosfaat	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—
Topeltsuperfosfaat	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	SO_4^{2-}
Fosforiidijahu	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-}
Segafosfaat	superfosfaadi ja fosforiidijahu segu	
Kaaliumkloriid	KCl	Na^+
Kaalisool	KCl , NaCl	Ca^{2+} , SO_4^{2-}
Kaali-elektrolüüt	KCl	Ca^{2+} , SO_4^{2-}
Kaalimagneesium	K_2SO_4 , MgSO_4	Cl^- , Na^+ , Ca^{2+}
Nitrofoska	K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}	

REAKTIIVID

- H_2SO_4 , kontsentreeritud.
- HCl , kontsentreeritud.
- HCl 10%-line lahus.
- HNO_3 20%-line lahus.
- HClO_4 20%-line lahus.
- CH_3COOH 10%-line lahus.

- NaOH, kontsentreeritud.
- NaOH 10%-line lahus.
- NH_4OH , 1 : 1.
- Nessleri reaktiiv (lk. 89).
- $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 20%-line lahus.
- $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, küllastatud.
- $(\text{NH}_4\text{COO})_2$, küllastatud.
- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 10 %-line lahus.
- NH_4Cl , küllastatud.
- Na_2HPO_4 , küllastatud.
- FeSO_4 10 %-line lahus.
- $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ -lahus (lk. 160).
- AgNO_3 1%-line lahus.
- BaCl_2 10 %-line lahus.
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,15%-line lahus.
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
- CH_3OH .
- CuSO_4 1%-line lahus.
- Puusöed.
- Lakmuspaber, punane ja sinine.

Kordamisküsimusi

1. Selgitage väetiste kvalitatiivse analüüsi tähtsust.
2. Missugused väetised lahustuvad paremini, kas kristallilised või amorfised?
3. Missugune on superfosfaadi vesileotise reaktsioon?
4. Missuguseks värvivad leegi kaaliumiühendid?
5. Kuidas tehakse leekreaktsiooni?
6. Mis juhtub, kui nõrglubjale (CaCO_3) valada peale soolhapet?
7. Mis tekib, kui kontsentreeritud H_2SO_4 valada peale ammooniumsalpeetritele?
8. Mis toimub, kui põlevatele sütele raputada naatriumsalpeetrit?
9. Kui palju tuleb võtta kvalitatiivseks analüüsiks väetist (lahust)?
10. Kuidas saab ära tunda, kas eralduv gaas on: a) ammoniaak? b) CO_2 ?
11. Mida tuleb lisada ammooniumsulfaadile, et sellest eraldada ammoniaaki?
12. Kirjeldage kaaliumi kvalitatiivset tõestamist.
13. Missugused reaktiivid annavad kaltsiumioonidega sademe?
14. Missuguseid ioone saab tõestada «pruuni ringi» abil? Kuidas see toimub?
15. Kuidas saab tõestada kloriidiooni?
16. Missugune reaktiiv annab sademe sulfaatiooniga?
17. Missugused ioonid annavad sademe AgNO_3 -ga?
18. Kuidas saab vahet teha, kas BaCl_2 toimel tekkinud valge sade on BaHPO_4 või BaSO_4 ?
19. Kuidas tehakse biureetreaktsiooni?
20. Missuguses keskkonnas sadestub fosfor molübdeenlahuse toimel? Milles lahustub tekkinud kollane sade?
21. Missuguseid ioone sisaldab superfosfaadi vesileotis?

4.2.2. NIISKUSE MÄÄRAMINE

Niiskuse määramiseks kaalutakse analüütilistel kaaludel võimalikult täpselt 2...5 g peenestatud väetist, asetatakse see avatud klaas-topsis (kaaluklaasis) termostaati ja kuumutatakse 2...3 tunni vältel. Siis võetakse proov termostaadist välja, suletakse kaanega, jahutatakse eksi-kaatoris toatemperatuurini ja kaalutakse. Pärast kaalumist asetatakse proov avatud kaanega uuesti 0,5...1 tunniks termostaati ja kontrollitakse kaalu püsivust.

Niiskuse määramisel tuleb proov üldreeglina kuivatada püsiva kaaluni, s. o. praktiliselt täiesti kuivaks. Sõltuvalt proovi suurusest, kihi paksusest ja temperatuurist võib selleks kuluda ka ülalmärgitust vähem aega.

Väetisproovi massi kadu termostaadis näitab äraauranud vee hulka. Leitakse, mitu protsenti moodustab vesi proovi esialgselt massist:

$$\text{niiskuse } \% = \frac{(a-b) \cdot 100}{a},$$

kus a tähistab proovi esialgselt massi ja

b — täiesti kuiva proovi massi (topsi mass tingimata maha arvata!).

Kuivatamistemperatuur tuleb valida vastavalt sellele, kuidas väetised taluvad temperatuuri tõusu. Osa väetisi laguneb 100° juures, neid tuleb kuivatada madalamal temperatuuril. Ettenähtud kuivatamistemperatuur on nitrofoskal ja diammofossil 60...65°, ammoniseeritud superfosfaadil ja pretsipitaadil 70°, karbamiidil 70...75°, ammooniumkloriidil 80°, naatrium-, kaltsium- ja ammooniumsalpeetril ning ammooniumsulfaadil ja ammofossil 100°, superfosfaadil, fosforiidijahul, segafosfaadil, kaaliumsulfaadil ja lubiväetistel 100...105°, kaaliumkloriidil 105...110° ja kaaliumsalpeetril 120...130°.

4.2.3. LÄMMASTIKU MÄÄRAMINE

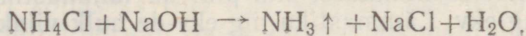
Lämmastikväetised jagunevad keemilise koostise järgi:

- 1) ammooniumlämmastikku sisaldavateks väetisteks,
- 2) nitraatlämmastikku sisaldavateks väetisteks,
- 3) amiidlämmastikku sisaldavateks väetisteks.

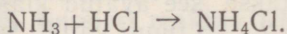
Sõltuvalt väetise keemilisest koostisest tuleb rakendada erinevaid analüüsimeetodeid.

4.2.3.1. Ammooniumlämmastiku määramine ammoniaagi üledestilleerimise teel

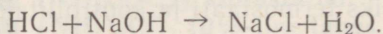
Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Ammooniumühendid lagunevad NaOH ja teiste leeliste toimel, kusjuures tekib ammoniaak:



Määramisel võetakse kindel kogus väetist, lagundatakse see NaOH-ga ja püütakse kogu eralduv NH_3 kinni täpselt mõõdetud happehulgas, mida võetakse ligikaudse arvestuse põhjal liiaga. Hape seob ammoniaagi:



Ammoniaagi sidumisest vabaks jäänud hape (happe liig) neutraliseeritakse 0,1 N NaOH-lahusega tiitrimise teel (tiitritakse tagasi):



Ammoniaagi poolt seotud happe mg-ekv-de hulga järgi arvutatakse ammoniumlämmastiku sisaldus väetises.

Kjeldahli makromeetodil üledestilleeritava lämmastiku hulk peaks olema umbes 1...4 mg-ekv. Et nii väikesele lämmastikuhulgale vastava kaalutise võtmisel võib suhteline viga olla võrdlemisi suur, siis võetakse suurem kaalutis, lahustatakse see mõõtekolvis kindla mahuni ja võetakse sealt pipetiga analüüsiks täpne kogus lahust.

Analüüsi käik. Kaalutakse 5 g väetist, pannakse see kvantitatiivselt (jäägitult, kadudeta) 500-milliliitrisse mõõtekolbi, valatakse juurde umbes paarsada milliliitrit destilleeritud vett, lahustatakse väetis loksutamise teel ja täidetakse mõõtekolb veega kriipsuni ning loksutatakse korralikult segi. Valmistatud lahust pipeteeritakse 20 ml destillatsioonikolbi, lisatakse umbes poole kolvi mahuni vett ja mõni pimsitükikene (tsinki ei tohi nitraate sisaldavatele väetistele lisada, sest eralduv vesinik taandab nitraadid ammoniaagiks). Mõõtesilindri abil lisatakse 20...30 ml 50%-list NaOH-lahust ning destilleeritakse eralduv ammoniaak vastuvõtjasse, millesse on büretist mõõdetud 50 ml 0,1 N H_2SO_4 või HCl. Happe liig tiitritakse tagasi 0,1 N NaOH-lahusega.

Üksikasjalikumad juhtnöörid ammoniaagi destilleerimiseks on toodud mulla üldlämmastiku määramise juures (lk. 82).

Vastuse leidmine. Olgu tähistused:

- a — vastuvõtjasse võetud happe hulk (ml);
- N_1 — „ „ „ „ täpne normaalsus;
- b — tiitrimisel kulunud aluse hulk (ml);
- N_2 — „ „ „ „ täpne normaalsus;
- 14 — lämmastiku ekvivalent,
- p — destilleerimiseks võetud väetise mass (g) (osakaalutis). Antud juhul $p = 5 : 500 \cdot 20 = 0,2$ g.

Vastuvõtjasse võeti hapet $a \cdot N_1$ mg-ekv. Sellest jäi ammoniaagi poolt sidumata $b \cdot N_2$ mg-ekv. Ammoniaak sidus $a \cdot N_1 - b \cdot N_2$ mg-ekv. hapet. Et ained reageerivad ekvivalentsetes hulkades, siis pidi ka lämmastikku üle destilleeruma sama palju mg-ekv. Lämmastiku mg-ekv-de hulk viiakse

üle kaaluliseks hulgaks (selleks tuleb see korrutada ekvivalendiga) ning avaldatakse lämmastiku % väetises.

Ammooniumlämmastikuisaldus väetises on:

$$\frac{(a \cdot N_1 - b \cdot N_2) \cdot 14 \cdot 100}{1000 \cdot 0,2}$$

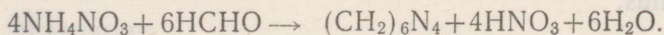
Vajaduse korral vt. täiendavaid selgitusi lk. 85.

REAKTIIVID

- H_2SO_4 või HCl 0,1 N lahus.
- NaOH 0,1 N lahus.
- NaOH 50 %-line lahus.
- Metüülpunane.

4.2.3.2. Ammooniumlämmastiku määramine formaliinmeetodil

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Tahkes mineraalväetises leiduv ammoonium seotakse formaliini poolt heksametüleentetramiiniks. Sellel protsessil vabaneb ekvivalentne kogus hapet, mis ammooniumi väetises sidus. Kui analüüsitavaks väetiseks on ammooniumsalmpeeter, toimub reaktsioon ülgarmisel kujul:



Tekkinud happe hulk tehakse kindlaks alusega tiitrimise teel.

Analüüsi käik. Kaalutakse 20 g väetist, viiakse see jäägitult 500 ml suurusesse mõõtekolbi, lahustatakse destilleeritud vees, täidetakse veega kriipsuni ja loksutatakse segi. Kui lahus ei ole selge, siis filtreeritakse. Esimene filtraadikogus (10...15 ml) visatakse minema, kui sellega on enne üle loputatud nõu, kuhu filtreeriti.

Filtraati pipeteeritakse 25 ml, viiakse see 250-milliliitrisse koonilisse kolbi ja lisatakse 2 tilka metüülpunast. Tavaliselt on väetiselahus happeline ja muutub indikaatori lisamisel punaseks. Selline lahus tuleb neutraliseerida 0,1 N NaOH -ga, mida lisame momendini, mil punane värvus kaob.

Teise kolbi võetakse 20 ml 25%-list formaliini, lisatakse paar tilka fenoolftaleiini ja neutraliseeritakse 0,1 N NaOH -lahusega. Seejärel valatakse neutraliseeritud formaliin neutraliseeritud uuritavale lahusele peale. Formaliini toimel muutub lahus ammooniumisoolast vabaneva happe tõttu kohe punaseks. Seejärel tiitritakse 0,5 N NaOH -lahusega. Esialgne metüülpunasest tingitud punane värvus muutub tiitrimisel (happesuse vähenemisel) kollaseks (pH 6,2), seejärel aga tekib pH 8,2 juures fenoolftaleiinist tingitud nõrgalt roosa värvus, mis määrabki tiitrimise lõpu. Fenoolftaleiini

asemel on soovitatav kasutada fenoolftaleiini ja tümoolftaleiini segu, mis aluselises keskkonnas on violetse värvusega.

Uhe indikaatoriga ei saa hakkama seepärast, et heksametüleentetramiini moodustumiseks on vajalik neutraalne või nõrgalt aluseline keskkond, uuritavat lahust ei või aga aluseliseks muuta, sest ammooniumiühendist võiks siis ammoniaak lenduda.

Vastuse leidmine. 1 mg-ekv. ammooniumi vabastab 1 mg-ekv. hapet, mille neutraliseerimiseks kulub 1 mg-ekv. alust. Lämmastiku ekvivalent analüüsil on 14. Kui tiitrimisel kulub N -normaalset NaOH-lahust a milliliitrit ehk $a \cdot N$ mg-ekv., siis saame ammooniumlämmastiku sisalduseks p grammi väetise (antud juhul $p=20:500 \cdot 25=1$ g) kohta $a \cdot N \cdot 14$ mg. Järelikult on analüüsitud väetises $a \cdot N \cdot 14 : 1000 : p \cdot 100\%$ ammooniumlämmastikku.

Kui analüüsitud väetis oli mõni puht-ammooniumväetis, nagu ammooniumsulfaat või ammooniumkloriid, siis on leitud vastus ühtlasi lämmastiku üldsisalduseks väetises. Ammooniumsalpeetris on aga ammooniumlämmastikuga võrdne kogus lämmastikku veel nitraatses osas.

REAKTIIVID

● **Formaliini 25%-line lahus.** 63 ml 40%-list formaliini täiendatakse destilleeritud veega 100 ml-ni.

● **NaOH 0,1 N lahus.**

● **NaOH 0,5 N lahus.**

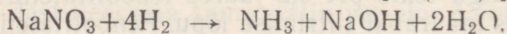
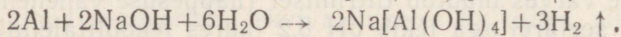
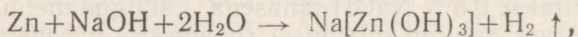
● **Metüülpunane.**

● **Fenoolftaleiin.** Selle asemel on parem kasutada fenoolftaleiini ja tümoolftaleiini segu: 100 ml etüülalkoholis lahustatakse 0,05 g fenoolftaleiini ja 0,05 g tümoolftaleiini.

4.2.3.3. Nitraatlämmastiku määramine Devarda järgi

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Nitraadid taandatakse vesiniku abil ammoniaagiks, mis Kjeldahli aparaadis üle destilleeritakse kindlasse happehulgasse. Viimane seob ammoniaagi. Happe liia tagasitiitrimise kaudu leitakse ammoniaagi poolt seotud happe hulk, ja selle põhjal väetise lämmastikuisaldus.

Vesinikku saadakse analüüsil NaOH toimel Devarda sulamisse, mis koosneb tsingist, alumiiniumist ja vasest. Destillatsioonikolvis toimuvaid reaktsioone võib kujutada järgmiselt:



Analüüsi käik. Kaalutakse 5 g väetist, viiakse see 500-milliliitrisse mõõtekolbi, lahustatakse destilleeritud vees, täidetakse kolb kriipsuni ja loksutatakse korralikult segi. Saadud lahusest pipeteeritakse 25 ml Kjeldahli destillatsioonikolbi ja lahjendatakse veega. Vastuvõtjasse võetakse 50 ml 0,1 N H₂SO₄ või HCl, lisatakse mõni tilk metüülpunast ja asetatakse kolb jahutaja alla, nii et jahutaja ots ulatuks happesse. Seejärel lisatakse mõõtesilindri abil destillatsioonikolbi 20...30 ml 50%-list NaOH-lahust ja 2...2,5 g Devarda sulami pulbrit. Nüüd ühendatakse destillatsioonikolb kohe aparaadiga ja jäetakse üheks tunniks seisma, et esialgne äge reaktsioon vaibuks. Seejärel alustatakse kolvi ettevaatlikku kuumutamist.

Edasine analüüsi käik ja samuti ka vastuse leidmine sarnaneb täiesti ammooniumlämmastiku määramisega (lk. 149).

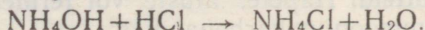
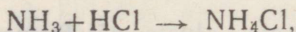
Nitraatlämmastiku määramisel Devarda järgi tuleb silmas pidada, et koos nitraatühendist tekkinud ammoniaagi üledestilleerimisega läheb samal ajal üle ka juba väetises leidunud ammoonium. Seetõttu saab seda meetodit kasutada ka ammoonium- ja nitraatlämmastiku summa määramiseks, milleks tekib vajadus ammooniumsalpeetri, lubiammooniumsalpeetri ja nitrofoskade juures. Kui aga nende väetiste juures tahetakse mõlema lämmastikuvormi sisaldust eraldi määrata, siis tuleb enne ammooniumlämmastik üle destilleerida, seejärel vastuvõtja uuega asendada, destillatsioonikolbi lisada Devarda pulbrit ja samast lahusest destilleerida üle väetise nitraatsest osast vabanev ammoniaak.

REAKTIIVID

- H₂SO₄ või HCl 0,1 N lahus.
- NaOH 0,1 N lahus.
- NaOH 50%-line lahus.
- Devarda sulam — Cu, Zn ja Al sulam vahekorras 50 : 5 : 45.

4.2.3.4. Lämmastiku määramine ammoniaakvees

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Mineraalväetisena kasutatav ammoniaakvesi on ammoniaagi tehniline vesilahus (ammooniumhüdrosiid). Kõige lihtsam on selle väetise lämmastikuisaldust määrata happega tiitrimise teel, sest happe ja ammoniaagi (ammooniumhüdrosiidi) vahel toimub neutraliseerimisreaktsioon:



Ammoniaakvee lahtisel käsitsemisel tekivad aga ammoniaagi lendu-

mise tagajärjel suured kaod. Neid tuleb igati vältida, piirates miinimumini ammoniaakvee kokkupuutumist lahtise õhuga. Et vältida ammoniaagi kadu tiitrimisel, tuleb määramiseks mõõdetud ammoniaakvee kogus valada kindlasse kogusesse liiaga võetud happesse ja ammoniaakvees sisaldunud ammoniaagi kogus määrata happe ülejäägi NaOH-ga tiitrimise kaudu.

Analüüsi käik. Kaitsepipetiga võetakse 5 ml ammoniaakvett (nõu avada vahetult enne pipeteerimist) ja viiakse see 250-milliliitrisse koonilisse kolbi, kuhu on eelnevalt valatud 80,0 ml 1 N HCl-lahust ja lisatud paar tilka metüülpunast. Happe ülejääk tiitritakse 0,5 N NaOH-ga.

Eraldi määratakse areomeetri abil sama ammoniaakvee tihedus. Kui vastav areomeeter puudub, saab tihedust määrata ka mõõtekolvi abil. Mõõtekolb kaalutakse algul tühjalt, täidetakse seejärel uuritava ammoniaakveega kriipsuni ja kaalutakse uuesti. Saadakse kindla ruumalaga lahuse mass. Tiheduse saamiseks jagatakse lahuse mass (g) ruumalaga (ml).

Vastuse leidmine. Olgu 1 N HCl-lahuse täpne normaalsus N_1 ja tiitrimisel kasutatud NaOH-lahuse kogus a milliliitrit ning täpne normaalsus N_2 . Kolbi võeti $80 \cdot N_1$ mg-ekv. HCl, sellest jäi ammoniaagi poolt sidumata $a \cdot N_2$ mg-ekvivalenti. Ammoniaaki ja vastavalt ka lämmastikku oli 5 ml ammoniaakvees $80 \cdot N_1 - a \cdot N_2$ mg-ekv. Kaaluühikutes väljendatult oli 5 ml ammoniaakvees $(80 \cdot N_1 - a \cdot N_2) \cdot 14$ mg lämmastikku.

Praktiliseks kasutamiseks on kõige otstarbekohasem leida, mitu kg lämmastikku on 100 liitris ammoniaakvees. Vastavalt sellele soovile tuleb juba leitud avaldist teisendada:

$$\frac{(80 \cdot N_1 - a \cdot N_2) \cdot 14 \cdot 1000 \cdot 100}{5 \cdot 1000 \cdot 1000} = \text{kg lämmastikku 100 liitris ammoniaakvees.}$$

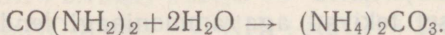
Kui lämmastiksisaldust ammoniaakvees on vaja saada protsentides, siis tuleb viimane avaldis jagada veel ammoniaakvee tihedusega, mis leiti määramisel. Ümmarguselt on ammoniaakvee tihedus 0,9, s. o. 100 liitrit ammoniaakvett kaalub ligilähedaselt 90 kg.

REAKTIIVID

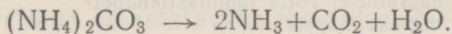
- HCl 1 N lahus.
- NaOH 0,5 N lahus.
- Metüülpunane.

4.2.3.5. Lämmastiku määramine karbamiidid

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Hapete, aluste või ferment ureaasi toimetel hüdrolüüsib karbamiid ammooniumkarbonaadiks:



Viimane laguneb, andes ammoniaagi, süsihappegaasi ja vee:



Tekkiv ammoniaak püütakse happega kinni ja määratakse mõne üldtuntud meetodi abil, näiteks formaliinmeetodil (lk. 151).

Analüüsi käik. Analüütilistel kaaludel kaalutakse 0,5...1 g karbamiidi ja viiakse see vähese vee abil (pesupudelist) jäägitult 250-milliliitrisse koonilisse kolbi. Kui ei ole võimalik täpselt kaaluda, tuleb kaalumisel tehtava suhtelise vea vähendamiseks võtta suurem kaalutis, näit. 10 g, lahustada see destilleeritud vees, viia maht mõõtekolvis 200 ml-ni ja pipeteerida sealt määramiseks 10 ml värskest valmistatud lahust (0,5 g väetist).

Väetisele lisatakse koonilisse kolbi 3...5 ml kontsentreeritud väävelhapet. Kolbi soojendatakse, kuni intensiivne CO_2 eraldumine lõpeb. Seejärel keedetakse tasasel tulel, kuni hakkab eralduma valget auru. Siis võetakse kolb tulelt, lastakse jahtuda, lisatakse umbes 50 ml destilleeritud vett ja paar tilka metüülpunast. Happe liig neutraliseeritakse 10...20%-lise NaOH-lahuse ettevaatlikul lisamisel. Kui värvus muutub kollaseks, lisatakse tilkhaaval 0,1 N hapet, kuni lahus muutub õrnalt roosaks. Neutraliseeritud lahusele lisatakse 20...40 ml 25%-list neutraliseeritud formaliini ja tiitritakse vabanenud väävelhappe 0,5 N NaOH-lahusega. Tiitrimine ja vastuse leidmine sarnaneb lk. 151 esitatuga.

REAKTIIVID

- H_2SO_4 (tihedus 1,84).
- NaOH 10...20%-line lahus.
- NaOH 0,5 N lahus.
- NaOH 0,1 N lahus.
- H_2SO_4 või HCl 0,1 N lahus.
- Formaliini 25%-line lahus (lk. 152).
- Metüülpunane.
- Fenooltaleiin või indikaatorite segu (lk. 152).

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Missuguste ühenditena esineb lämmastik mineraalväetistes?
2. Kirjeldage, mis juhtub, kui ammooniumsulfaadile valada peale NaOH-lahust?
3. Kirjeldage, kuidas toimub ammoniaagi destilleerimine Kjeldahli järgi.
4. Kas vastuvõtjasse vabaks jäänud happe tiitrimisel võib kasutada mõnda muud alust peale NaOH?
5. Miks kasutatakse väetise lahustamisel mõõtekolbi ja miks võetakse sellest edasiseks analüüsiks ainult väike osa lahust, kuna suurem osa visatakse minema?

6. Milline peab destilleerimisel olema lahuse reaktsioon destillatsioonikolvis?
7. Kas vastuvõtjasse võib lämmastiku määramisel võtta lämmastikhapet?
8. Mitu milligrammi ammoniaaki seob 1 mg-ekv. hapet?
9. Mitu milligrammi lämmastikku (ammoniaagi naol) seob 1 mg-ekv. hapet?
10. Selgitage ammoniumlämmastiku määramist formalinmeetodil.
11. Miks tuleb uuritavat lahust ja formaliini enne kokkuvalamist neutraliseerida?
12. Miks kasutatakse lämmastiku määramisel formalinmeetodil mitut indikaatorit?
13. Kuidas muudetakse Devarda järgi nitraadid ammoniaagiks?
14. Kuidas saab määrata lämmastiku üldsaldust ammoniumsalpeetris?
15. Kuidas saab ammoniaakvett pipeteerida kaitsepipetiga?
16. Miks ei tohi ammoniaakvett hoida lahtises nõus?
17. Kuidas saab määrata karbamiidi lämmastikusisaldust?
18. 0,1 g väetises on 2 mg-ekv. lämmastikku. Kui suur on lämmastiku protsent väetises?
19. 1 kg väetises on 15 g-ekv. lämmastikku. Leida lämmastiku protsent väetises.
20. Arvutada (aatommasside abil) lämmastikuprotsent $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -s.
21. Hektarile on vaja anda 50 kg N. Mitu tsentnerit ammoniumsulfaati tuleb hektarile anda?
22. Lämmastiku määramisel Devarda järgi pipeteeriti destilleerimiseks selline hulk lahust, mis sisaldas 0,1 g ammoniumnitraati. Vastuvõtjas oli täpselt 4 mg-ekv. H_2SO_4 . Mitu milliliitrit 0,100 N NaOH-lahust kulus vabaks jäänud happe neutraliseerimiseks?
23. Ammooniumlämmastiku destilleerimisel oli vastuvõtjas 5,06 mg-ekv. hapet. Tiitrimisel kulus 15,0 ml 0,124 N NaOH-lahust. Mitu grammi lämmastikku destilleerus üle?
24. Mitmes tsentneris ammoniumsulfaadis on sama palju lämmastikku kui ühes tsentneris ammoniumsalpeetris?
25. Hektarile külvati 3 ts ammoniumsalpeetrit. Mitu kilogrammi lämmastikku anti hektarile? Mitu kilogrammi sellest on ammoonium-, mitu kilogrammi nitraatlämmastikku?
26. Hektarile on vaja anda 125 kg lämmastikku. Kui palju tuleb anda veel ammoniumsalpeetrit (34% N), kui antud on juba ammoniaakvett (20% N, tihedus 0,9) 500 liitrit hektarile?
27. Kui palju kaalub 200 m³ ammoniaakvett (tihedus 0,9)?
28. Mitu m³ ammoniaakvett (20% N, tihedus 0,9) tuleb varuda 30 tonni ammoniumsalpeetri (34% N) asemel?
29. Mitu tonni karbamiidi (46% N) tuleb varuda 30 tonni ammoniumsulfaadi (20% N) asemel?

4.2.4. FOSFORI MÄÄRAMINE

4.2.4.1. Fosfori vormid mineraalväetistes ja fosforväetiste lahustamine

Põhilisteks fosforväetisteks Eesti NSV-s on superfosfaat ja fosforiidijahu ning nende segamisel saadav segafosfaat. Superfosfaadis esineb fosfor valdavalt kaltsiumdivesinikfosfaadina — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ja veel fosforhappena — H_3PO_4 . Need mõlemad lahustuvad vees. Vähem esineb superfosfaadis FePO_4 , AlPO_4 ja CaHPO_4 , mis vees ei lahustu, kuid on siiski paljude taimeliikide poolt omastatavad. On leitud, et taimedele kättesaadavad (omastatavad) fosforiühendid lahustuvad ammoniumtsitraadi- või sidrunhappelahuses. Vastavalt sellele ongi seda osa väetise fos-

forist, mis lahustub ammooniumtsitraadi- või sidrunhappelahuses, hakatud nimetama omastatavaks fosforiks. Peale ammooniumtsitraadis lahustuvate fosforiühendite on superfosfaadis mõningal määral veel raskesti lahustuvaid fosforiühendeid, mille fosfor mahub ainult üldfosfori mõiste alla.

Seega eraldatakse fosforvæetistes kolme fosforivormi: 1) vees lahustuv, 2) omastatav (tsitraatlahustuv või sidrunhappes lahustuv) ja 3) üldfosfor.

Fosforvæetiste fosforisisaldust ei väljendata mitte fosforina (P), vaid fosforpentoksiidina (P_2O_5) protsentides kasutatava væetise kohta, harvmini væetise kuivaine kohta. P_2O_5 -t nimetatakse ka væetise tegevaineaks ehk toimeaineaks. Vastavalt eeltoodule tuleb fosforvæetiste P_2O_5 -sisalduse arvu- lisi andmeid esitades või kasutades märkida, tähele panna ja arvestada seda, kas tegemist on vees lahustuva, omastatava või üld- P_2O_5 -ga.

Superfosfaadi kohta peetakse arvestust omastatava P_2O_5 sisalduse põhjal. Fosforiidijahus on aga tsitraatlahustuvat P_2O_5 vähe, mistõttu fosforiidijahu jaotamisel erinevateks sortideks on aluseks üld- P_2O_5 -sisaldus.

Vesileotise valmistamine. Korralikult segatud væetiseproovist võetakse mitmest kohast lusikaga umbes paarkümmend grammi væetist portselan- uhmrisse ja peenendatakse hoolikalt. Peenendatud proovist kaalutakse teh- nilistel kaaludel 10 g suurune kaalutis ja viiakse see 500-milliliitrisse mõõ- tekolbi, kuhu lisatakse umbes 400 ml destilleeritud vett. Kolb suletakse kor- giga ja loksutatakse 30 minutit. Seejärel täidetakse kolb destilleeritud veega täpselt 500 ml mahuni, loksutatakse korralikult segi ja filtreeritakse. Kui on võimalik kasutada rotaatorloksutajat, mis garanteerib kolvi sisu hea segamise, siis täidetakse kolb juba enne loksutamist kriipsuni.

Ammooniumtsitraatleotise valmistamine. Vt. lk. 160.

Mineraalhapete leotise valmistamine üld- P_2O_5 määramisel. Mineraal- hapete leotise valmistamiseks kaalutakse tehnilistel kaaludel 5 g væetist ja viiakse see 250-milliliitrisse koonilisse kolbi. Væetisele lisatakse tõmbe- kapis 50 ml 10%-list soolhapet või sama suur kogus soolhappe ja lämms- tikhappe segu (reaktiiv 2)*. Kolb suletakse uuriklaasiga ja pärast vahuta- mise lõppemist hakatakse lahust elektripliidil või gaasipõletil ettevaatlikult kuumutama, vältides liigset vahutamist. Keedetakse 10 minutit, seejärel võetakse tulelt, lastakse jahtuda, lisatakse umbes 50 ml destilleeritud vett ja kantakse kolvi sisu jäägitult 250-milliliitrisse mõõtekolbi. Kui kolvi sisu on jahtunud toatemperatuurini, täidetakse kolb destilleeritud veega kriip- suni, segatakse hoolikalt segi ja filtreeritakse.

* Kui væetises määratakse ainult fosforisisaldus, piisab 10%-lisest soolhapest. Kui aga peale fosfori tahetakse määrata veel teisi elemente, tuleb kasutada tugevamat lahus- tajat — reaktiivi 2 või kuningvett.

REAKTIIVID

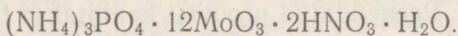
● HCl 10%-line lahus.

● HCl ja HNO₃ segu. Kolm osa HCl (tihedus 1,12) segatakse tarvita-mise eel kahe osa HNO₃-ga (tihedus 1,20). HCl (tihedus 1,12): 60,5 ml kontsentreeritud HCl (tihedus 1,19) valatakse destilleeritud vette ja täien-datakse 100 ml-ni. HNO₃ (tihedus 1,20): 42,5 ml kontsentreeritud HNO₃ (tihedus 1,41) valatakse destilleeritud vette ja täiendatakse 100 ml-ni. (Reaktiiv 2).

4.2.4.2. Fosfori määramine mahtanalüütilisel molübdaatmeetodil

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Kirjeldatav meetod on uni-versaalne: ta sobib fosfori määramiseks vesi- ja tsitraatleotisest, aga samuti ka tugevate hapetega valmistatud leotistest, kus võib rohkesti lei-duda teistel meetoditel fosfori määramist segavat räni.

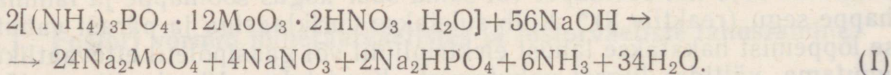
Fosfor sadestatakse tugevasti happelises keskkonnas ammooniummolüb-daadiga. Tekib kollase värvusega komplekside:



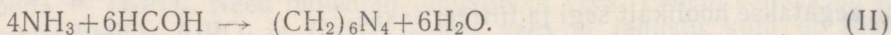
Sadestamiseks vajalik happeline keskkond luuakse lämmastik- ja vää-velhappe segu lisamisega. Väävelhape on vajalik veel selle poolest, et ta moodustab räniga kompleksühendeid ja takistab seda kaasa sadestumast. Lämmastikhappe väldib molübdeenhappe sadestumist, mis võib toimuda tugeval kuumutamisel. Sadestamisel ei tohi temperatuur tõusta üle 80°.

Sade ja filterpaber pestakse happest puhtaks. Et vältida sademe tulekut kolloidsena läbi filterpaberi, pestakse sadet elektrolüüdi — Na₂SO₄ — lisandit sisaldava külma veega. Puhas sade lahustatakse kindlas koguses NaOH-lahuses, mille ülejääk tiitritakse happega tagasi. Fosforisisaldus leitakse sademe lahustamiseks kulunud NaOH hulga järgi.

Sademele NaOH-lahuse lisamisel toimuvat reaktsiooni võib kujutada järgmiselt:



Et sademe lahustamisel tekkiiv ammoniaak ei saaks tiitrimisel reagee-rida happega, lisatakse enne tiitrimist formaliini, mis seob ammoniaagi heksametüleentetramiiniks:



Analüüsi käik. Fosfori sadestamiseks pipeteeritakse selline hulk lahust, mis ei sisalda orienteerivalt üle 50 mg P₂O₅. Kui lahustamine toimub ees-pool toodud viisil ja analüüsitav väetis on superfosfaat, segafosfaat või

fosforiidijahu, tuleb sadestamiseks võtta 10 ml leotist, mis pipeteeritakse 200-milliliitrisse keeduklaasi. Sinna lisatakse 15 ml destilleeritud vett ning 30 ml lämmastik- ja väävelhappe segu. Klaasi sisu kuumutatakse elektripliidil või gaasipõleti kohal asbestvõrgul kuni esimeste mullikeste ilmumiseni. Seejärel võetakse klaas tulelt ja asetatakse lahusesse klaaspulk, mis jäetakse sinna analüüsi lõpuni. Klaaspulgaga segades lisatakse lahusele 40 ml molübdeenlahust. Mõne minuti pärast segatakse lahust uuesti ja jäetakse järgmise päevani seisma. Siis filtreeritakse lahus läbi tiheda filterpaberi. Äärmisel juhul võib filtreerima hakata juba 2...3 tundi pärast sadestamist, kuid tingimusel, et lahus sademe kohal oleks juba täiesti selge.

Esialgu valatakse filtrile sademe kohal olev selge lahus. Sadet klaasis pestakse dekanteerimise teel 3...4 korda 1%-lise naatriumsulfaadi lahusega ja kantakse seejärel kogu sade filtrile. Klaasi loputatakse pesupudeli abil mitu korda, et kogu hapet sealt välja pesta ja filtrile kanda. Happed puhtaks pestud sadestamisklaas asetatakse koos klaaspulgaga seniks kõrvale, kuni ka sade on puhtaks pestud. Sademe pesemist 1%-lise Na_2SO_4 -lahusega jätkatakse seni, kuni puhtasse klaasi kogutud kaks filtritäit pesuvett ühe tilga fenoolftaleiini ja ühe tilga 0,2 N NaOH-lahuse lisamisel annab roosa värvuse. See näitab, et hape on küllaldase määraní sademest välja pestud.

Puhtakspestud sade viiakse koos filterpaberiga sadestamisklaasi, lisatakse büretist kindel kogus (50...100 ml) 0,2 N NaOH-lahust ja segatakse, kuni kogu sade on lahustunud. Kollase värvuse kadumine näitab sademe täielikku lahustumist. Kui kogu sade ei lahustu, tuleb NaOH-lahust veel lisada ja lisatud kogus üles märkida. Kui sadet tekkis analüüsil vähe, siis tuleb piirduda väiksema NaOH-kogusega.

3...5 minutit pärast sademe täielikku lahustumist lisatakse 3 ml 25%-list formaliini ja paar tilka fenooltaleiini ning tiitritakse NaOH liig 0,1 N HCl-lahusega tagasi (lahus muutub värvituks).

Vastuse leidmine. Olgu tähistused:

a — sademe lahustamisel lisatud NaOH-lahuse hulk (ml);

N_1 — " " " " tāpne normaalsus,

b — tiitrimisel kulunud HCl-lahuse hulk (ml),

N_2 — „ „ „ täpne normaalsus,

p — väetise hulk (g), mis vastab sadestamiseks pipeteeritud lahuse kogusele. Kui väetist kaaluti 5 g, leotist valmistati 250 ml ja sellest pipeteeriti sadestamiseks 10 ml, siis $p = 5 : 250 \cdot 10 = 0,2$ g.

Sademele lisati $a \cdot N_1$ mg-ekv. NaOH. Sellest jäi vabaks (ei reageerinud sademega) $b \cdot N_2$ mg-ekv. Sademe lahustamiseks kulus $a \cdot N_1 - b \cdot N_2$ mg-ekv. NaOH.

Sademe lahustumise reaktsioonil (1) reageeris 56 molekuli NaOH-ga

selline sademe kogus, mis sisaldas kaks fosforiaatomit, seega sama palju kui ühes P_2O_5 molekulis. Siit saame P_2O_5 ekvivalendi antud reaktsioonis, kui P_2O_5 molekulmassi jagame 56-ga: $141,95 : 56 = 2,535$. Seega oli analüüsil saadud sademes ja ühtlasi ka p grammis väetises $(a \cdot N_1 - b \cdot N_2) \cdot 2,535$ mg P_2O_5 . Selle põhjal avaldame P_2O_5 -protsendi väetises:

$$\frac{(a \cdot N_1 - b \cdot N_2) \cdot 2,535 \cdot 100}{1000 \cdot p} = \% P_2O_5.$$

REAKTIIVID

● **Lämmastik- ja väävelhappe segu.** 424 ml kontsentreeritud HNO_3 (tihedus 1,41) valatakse liitrisesse mõõtekolbi, kuhu on valatud 500 ml destilleeritud vett. Kolb täidetakse veega kriipsuni ja loksutatakse segi. Lahus valatakse suuremasse nõusse ja lisatakse 30 ml kontsentreeritud H_2SO_4 (tihedus 1,84).

● **Molübdeenlahus.** Kaheliitrisel mahutavusega klaasnõusse kaalutakse 100 g kuiva, keemiliselt puhast $(NH_4)_2SO_4$, mis lahustatakse ühe liitri HNO_3 (tihedus 1,36...1,37) pealevalamise teel.

300 g keemiliselt puhast ammoniummolübdaati lahustatakse ühes liitris kuumas destilleeritud vees. Jahtunult valatakse see lahus peene joana ja pidevalt segades lämmastikhappelisse ammoniumsulfaadilahusesse. Saadud lahus filtreeritakse pärast paaripäevalist seismist läbi tiheda filtri ja säilitatakse tihedalt suletud oranžist klaasist pudelis pimedas ja jahtunud kohas.

● **$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 1%-line vesilahus.**

● **$NaOH$ 0,2 N lahus.**

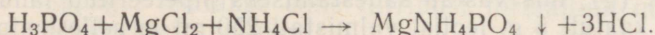
● **25%-line formaliin.** 63 ml 40%-list formaliini neutraliseeritakse fenoolftaleiini suhtes ja täiendatakse destilleeritud veega 100 ml-ni.

● **HCl 0,1 N lahus.**

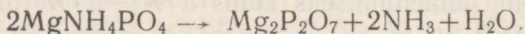
● **Fenoolftaleiin.**

4.2.4.3. Omastatava (tsitraatlahustuva) P_2O_5 määramine pürofosfaadina

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Kindlast tsitraatleotise kogusest sadestatakse fosfor välja aluselise magneesiaalsegu lisamise abil. Fosfor sadestub magneesiumammooniumfosfaadina:



Sade filtreeritakse, pestakse puhtaks ja muudetakse kuumutades magneesiumpürofosfaadiks:



Magneesiumpürofosfaat kaalutakse.

Lahuses leiduv sidrunhape takistab kaltsiumi, raua ja alumiiniumi sadestumist leeliseses keskkonnas*.

Leotise valmistamine. Portselanuhmris peenendatakse 2,5 g väetist, lisatakse 25 ml destilleeritud vett ja hõõrutakse jälle nuiaga. Selginenud vedelik filtreeritakse läbi tiheda filtri 250-milliliitrisse mõõtekolbi, kuhu eelnevalt valatakse 20...25 ml 10%-list HCl. Jääki uhmris hõõrutakse tugevasti veel kolm korda, lisades enne iga kord 20...25 ml destilleeritud vett ja dekanteerides hiljem vedeliku filtrile. Lõpuks viiakse jääk täielikult filtrile ja pestakse destilleeritud veega seni, kuni filtraati koguneb umbes 200 ml. Siis täidetakse mõõtekolb destilleeritud veega kriipsuni ja segatakse (kolb nr. 1).

Filter jäägiga viiakse teise 250-milliliitrisse mõõtekolbi (kolb nr. 2) ja valatakse juurde 100 ml spetsiaalselt valmistatud ammoniumtsitraadi-lahust (Petermanni reaktiivi), suletakse korgiga ja loksutatakse, kuni filter laguneb kiududeks. Seejärel pannakse kolb 30 minutiks veetermostaati või veevannile $60 \pm 1^\circ$ temperatuurile. Vahepeal loksutatakse kolbi. Pärast veevannil hoidmist lastakse kolb jahtuda, täidetakse destilleeritud veega kriipsuni, loksutatakse segi ja filtreeritakse läbi kuiva filtri kolbi nr. 3.

Omastatava fosfori sadestamiseks pipeteeritakse kolvist nr. 1 ja kolvist nr. 3 võrdsed kogused filtraati kokku. Vees lahustuva P_2O_5 määramiseks tuleb leotist pipeteerida ainult kolvist nr. 1.

Leotisest P_2O_5 määramise käik. 200...250-milliliitrisse keeduklaasi pipeteeritakse kolbidest nr. 1 ja nr. 3 kummastki 50 ml lahust (topeltsuperfosfaadi analüüsimisel pipeteerida 25 ml), lisatakse 25 ml Petermanni reaktiivi, 8...10 ml 50%-list ammoniumtsitraadi lahust ja paar tilka fenoolftaleiini. Lahus neutraliseeritakse ammoniaagi lahjendatud vesilahuse (1:1) lisamise abil. Seejärel lisatakse pidevalt segades sadestajat — 30...35 ml magnesiaalsegu — ning 20 ml 25%-list ammoniaagilahust. Kolvi sisu segatakse 30 minutit, jäetakse 30...40 minutiks seisma ja filtreeritakse läbi tiheda tuhata filtri. 30-minutilise segamise asemel võib jätta ka seisma, kuid seismise aeg ei tohi olla mitte alla 4 ega üle 16 tunni.

Filtrile kantakse kogu sade. Sadet pestakse 2,5%-lise ammoniaagilahusega, mida kulutatakse 100...120 ml. Puhtaks pestud sade kantakse koos filtriga varem kuumutatud ja kaalutud portselantiiglisse, kuivatatakse, tuhastatakse ja kuumutatakse muhvelahjus 1000...1050° juures, kuni sade muutub valgeks ja kaal püsivaks.

* Räni segab määramist. Seetõttu tuleb juhul, kui seda meetodit rakendatakse mineraalhapete leotiste analüüsimisel, pipeteeritud leotisekogus portselankaussi viia, kontsenteeritud HCl lisada ja veevannil kuivaks aurutada. Soolhappe lisamist ja kuivaks aurutamist korratakse 2...3 korda. Seejärel eemaldatakse väljasadestunud SiO_2 filtreerimise teel ja filtraadist sadestatakse fosfor magneesiumammooniumfosfaadina välja.

Vastuse leidmine. Olgu analüüsil saadud a grammi $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ p grammist väetisest. Kui analüüsil on kaalutud väetist 2,5 g ja leotist 250-milliliitristest mõõtekolbidest pipeteeritud 50 ml, siis $p = 2,5 : 250 \cdot 50 = 0,5$ g.

Üks $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ molekul sisaldab ühe P_2O_5 . Nende molekulmassid on vastavalt 222,57 ja 141,95. Järelikult 222,57 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sisaldab 141,95 g P_2O_5 . Arvutuse lihtsustamiseks leiame jagamise teel, et 1 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ vastab 0,6377 grammile P_2O_5 -le. Seega a grammi $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sisaldab $a \cdot 0,6377$ g P_2O_5 . Nende andmete põhjal on juba lihtne avaldada omastatava P_2O_5 protsenti väetises: $\frac{a \cdot 0,6377 \cdot 100}{p}$.

REAKTIIVID

- HCl 10%-line lahus.
- NH_4OH 25%-line, 1 : 1 ja 2,5%-line lahus.
- Fenooltaleiin.

● **Spetsiaalne ammooniumtsitraadi ammoniakaalne lahus** (Petermanni reaktiiv). Üks liiter lahust peab sisaldama 173 g sidrunhapet ja 42 g ammooniumlämmastikku. Lahus valmistatakse ammooniumhüdrosiidi ja sidrunhappe lahuste kokkuvalamise teel.

Valmistatakse 10...12%-line NH_3 -lahus (lahus A). Selleks lahjendatakse 25%-list NH_3 -lahust destilleeritud veega 1 : 1 ja segatakse. Saadud lahuse lämmastikuisaldus määratakse happega tiitrimise teel. Selleks pipeteeritakse 10 ml valmistatud lahust 500-milliliitrisse mõõtekolbi, kuhu on eelnevalt valatud 400...450 ml destilleeritud vett. Mõõtekolb täidetakse destilleeritud veega kriipsuni ja segatakse. Mõõtekolvist pipeteeritakse 25 ml lahust 200 või 250-milliliitrisse koonilisse kolbi, millesse on eelnevalt valatud 25...30 ml destilleeritud vett, lisatakse paar tilka metüülpunast ja tiitritakse 0,1 N H_2SO_4 - või HCl-lahusega roosa värvuse ilmuniseni. Tiitrimist korratakse ja võetakse kahe määramise keskmine. Kui tiitrimisel kulus a ml hapet, mille täpne normaalsus oli N, siis sisaldab 1 liiter valmistatud lahust (lahus A) $\frac{a \cdot N \cdot 14 \cdot 500 \cdot 1000}{1000 \cdot 10 \cdot 25} = a \cdot N \cdot 28$ g ammooniumlämmastikku.

Ühe liitri Petermanni reaktiivi valmistamiseks tuleb võtta $42 : (a \cdot N \cdot 28)$ liitrit lahust A. Vajaliku reaktiivikoguse valmistamiseks valitakse sobiv pudel, tehakse sellele reaktiivi üldkogust tähistav märk, mõõdetakse pudelisse vastav kogus lahust A ja suletakse pudel korgiga.

Valmistatava lahuse iga liitri kohta kaalutakse 173 g sidrunhapet — $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ja lahustatakse see soojas vees, mida võetakse 200...250 ml 173 g sidrunhappe kohta. Sidrunhape peab olema kristalliline, murenemata. Murenenud sidrunhape kasutamisel tuleb enne mää-

rata selle kontsentratsiooni lahjendatud sidrunhappe lahuse tiitrimise teel NaOH-ga fenoolftaleiini manulusel.

Mõlemad lahused jahutatakse. Pideval jahutamisel valatakse sidrunhappelahuse väikeste osade kaupa läbi lehtri NH_4OH -lahusesse, takistades võimalikult NH_3 lendumist. Neutraliseerimisel ei tohi lahuse temperatuur tõusta üle 20° . Kui lahused on kokku valatud, uhitakse lehter destilleeritud veega üle, nii et uhteväed läheksid pudelisse. Toatemperatuuril täidetakse pudel destilleeritud veega märgini, segatakse segi ja jäetakse enne tarvitamist kaheks ööpäevaks seisma.

● **Ammooniumtsitraadi 50%-line lahus.** 500 g sidrunhappet lahustatakse umbes 600 ml 25%-lises ammooniaagi vesilahuses (konts. NH_4OH), mida tuleb lisada nii palju, et lahus muutuks neutraalseks (proovida lakmuspaberiga). Lahust täiendatakse destilleeritud veega 1 liitri mahuni, segatakse ja filtreeritakse.

● **Magnesiaalsegu.** 55 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ja 70 g NH_4Cl lahustatakse destilleeritud vees, lisatakse 250 ml 10%-list NH_3 -lahust (tihedus 0,96), täiendatakse destilleeritud veega 1 liitri mahuni, segatakse ja filtreeritakse.

4.2.4.4. Väetiste P_2O_5 -sisalduse määramine kolorimeetriliselt

Väetiste P_2O_5 -sisaldust saab määrata ka kolorimeetriliste meetodite abil (lk. 205). Sel juhul peab aga lahjendusaste olema küllalt suur.

Kui näiteks 10 g superfosfaadist valmistati 500 ml vesileotist, siis tuleks seda pipeteerida 10 ml, täiendada destilleeritud veega 100-milliliitrisel mõõtekolvis kriipsuni ja pärast segamist pipeteerida sealt 5 ml lahust P_2O_5 määramiseks molübdaat-vanadaatmeetodil valmistatava 100 ml kollase lahuse jaoks. 100 ml kolorimeetreeritavat lahust vastaks sel juhul $10 : 500 \cdot 10 : 100 \cdot 5 = 0,01$ g väetisele. 100 ml värvilises lahuses leitav P_2O_5 hulk pärineb seega 0,01 g ehk 10 mg väetisest. Siit edasi on juba üpris lihtne leida P_2O_5 protsenti väetises: 100 ml värvilises uuritavas lahuses leiduv P_2O_5 mg-de arv tuleb korrutada 10-ga, saame P_2O_5 mg-de arvu 100 mg väetises, mis ongi $\text{P}_2\text{O}_5\%$ väetises.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Missuguseid fosforivorme eristatakse fosforväetistes?
2. Missuguste ühenditena esineb fosfor superfosfaadis?
3. Mitu protsenti on P_2O_5 -s fosforit?
4. Missuguses keskkonnas sadestub fosfor ammooniummolübdaadi toimel?
5. Milles lahustub kollane sade?
6. Miks on sadet vaja pesta?
7. Kuidas toimub fosfori määramine magneesiumpürofosfaadina?
8. Missugust põhimõtet rakendatakse fosfori kolorimeetrilisel määramisel?

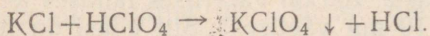
9. Mitu protsenti P_2O_5 on $Mg_2P_2O_7$ -s?
10. Mitu mg $MgNH_4PO_4$ tekib 0,5 g-le superfosfaadile vastavast vesileotisest, kui superfosfaadis on omastatavat P_2O_5 20% ja kui 80% omastatavast fosforist lahustub vees?
11. 0,4 g fosforväärtisest tekkis 170 mg $Mg_2P_2O_7$. Kui suur on P_2O_5 % väärtises?
12. Fosfori mahtanalüütilisel määramisel molübdaatmeetodil kulus 0,2 g väärtisest saadud sademe lahustamiseks täpselt 15 mg-ekv. NaOH-d. Kui suur on P_2O_5 % väärtises?
13. Superfosfaat sisaldab omastatavat P_2O_5 19% ja vett 12%. Kui suur on omastatava P_2O_5 sisaldus superfosfaadi kuivaines?
14. Superfosfaadis on 20% P_2O_5 . Mitu % on superfosfaadis P?
15. Hektarile on vaja anda 50 kg P_2O_5 . Mitu tsentnerit superfosfaati (20% P_2O_5) tuleb hektarile külvata?
16. 5 ha suurusele põllutükile külvati 2 t fosforiidijahu, mis sisaldas 24% P_2O_5 . Mitu kilogrammi P_2O_5 tuli keskmiselt hektari kohta?
17. Mitu tsentnerit topeltsuperfosfaati (46% P_2O_5) tuleb anda 3 ts lihtsuperfosfaadi (19% P_2O_5) asemel?

4.2.5. KAALIUMI MÄÄRAMINE

Väetiste kaaliumisisalduse määramise vajadust suurendab asjaolu, et erineva K_2O -sisaldusega kaaliumväetised on väliselt sageli raskesti eristatavad. Nii on väliselt üsna sarnased sülviniit ja jämedateraline kaaliumkloriid, samuti ei erine kainiit kuigi palju mõningatest kaalisoolapartiidest, kuigi erinevus nende väetiste K_2O -sisalduses on umbes neljakordne. Teisest küljest erinevad jälle sama väetise eri partiid väliselt tihti väga suurel määral. K_2O -sisaldus võib sama väetise eri partiides kõikuda samuti üsnagi suurel määral.

4.2.5.1. Kaaliumi määramine perklooraadina

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Kaalium sadestatakse kindlast väetisehulgast perkloorhappega:



Tekkinud kaaliumperklooraadi kaalu põhjal arvutatakse K_2O -sisaldus väärtises. Kaaliumperklooraat lahustub vees, ei lahustu aga kuigi olulisel määral alkoholis. Seetõttu kasutatakse $KClO_4$ sademe ülekandmisel ja pesemisel 96°-list etüülalkoholi (piiritust), millele on lisatud väike kogus perkloorhapet, et täielikult vältida sademe lahustumist.

Enne kaaliumi sadestamist tuleb sulfaatioonid lahusest sadestada $BaCl_2$ -ga, mille liig lahuses ei ole aga kaaliumi määramisel soovitatav.

Kui analüüsitakse kompleksväetisi, tuleb lahusest kõrvaldada ka fosfaatioonid. Selleks lisatakse $FeCl_3$ ja viimase liia eemaldamiseks NH_3 ja $(NH_4)_2CO_3$. Pärast tekkinud sademe filtreerimist ja kaaliumi väljapesemist tuleb filtraat kuivaks aurutada ja jääki nõrgal tulel kuumutada ammoooniumsoolade eraldamiseks, sest ka ammooonium annaks perkloorhappe lisamisel piirituses raskesti lahustuva sademe.

Joon. 58. Seade sademe filtreerimiseks:

1 — Bunseni kolb (impudel); 2 — tuubus, mis ühendatakse veejoapumbaga hõõrduuse tekitamiseks kolvis; 3 — kummitihend (avaga kork); 4 — klaasfilterlehter.



Naatriumi ja leelismuldmetallide perklooraadid lahustuvad alkoholis, mistõttu neid elemente ei ole vaja enne sadestamist eemaldada.

Antud meetod on kaaliväetiste analüüsimisel standardne.

Analüüsi käik. Portselanuhmris peenestatud väetiseproovist võetakse 5 g suurune kaalutis ja lahustatakse see 600-milliliitris keskeklakaasis umbes 300 ml destilleeritud vees. Kui väetis lahustub raskesti, lisatakse 20...30 ml 10%-list soolhapet ja keedetakse 15 minutit. Keevast lahusest sadestatakse sulfaatioonid välja 10%-lise baariumkloriidilahusega, mida lisatakse pipetist vähehaaval vastavalt vajadusele. Sadestamise täielikkust saab kontrollida selginenud lahusele ühe tilga BaCl_2 -lahuse lisamisega: kui valget BaSO_4 sadet enam ei teki, tuleb BaCl_2 lisamine lõpetada. Kui analüüsitav väetis sulfaate ei sisalda, ei teki üldse sadet ja baariumkloriidilahuse lisamine tuleb juba esimese tilga järel lõpetada. Kaalitoorsooladele võib aga kuluda isegi kuni mitukümmend milliliitrit BaCl_2 -lahust.

Jahtunud lahust kantakse 500-milliliitrisse mõõtekolbi, täidetakse kriipsuni, loksutatakse segi ja filtreeritakse. 50 ml filtraati (kaalitoorsoola lahusest 100 ml) pipeteeritakse portselankaussi, lisatakse 7...10 ml 20%-list perkloorhapet ja aurutatakse veevannil kuni vesi ja HCl on kausist lendunud ja hakkab ilmuma valget perkloorhappeauru. Siis võetakse kauss veevannilt ära, lastakse jahtuda, lisatakse 15 ml piiritust, hõõrutakse sade klaaspulgaga peeneks ja filtreeritakse läbi puhta, 120...130° temperatuuril kuivatatud ja analüütilistel kaaludel kaalutud tiheda klaasfiltertiigli (joonis 58) või läbi tiheda filterpaberi, mida on piiritusega pestud, kuivatatud 120° juures ja kaalutud analüütilistel kaaludel. Kogu sade kantakse pesupudeli abil filtrile ja pestakse seda mitu korda, kasutades selleks piiritust, mis sisaldab 0,2% HClO_4 . Lõpuks pestakse sadet väikese koguse puhta piiritusega. Et garanteerida naatriumperklooraadi jt. lisandina esineda võivate perklooraatide täielikku lahustumist, peab filtraadi maht ulatuma umbes 75 ml-ni.

Filter koos sademega kuivatatakse 120...130° juures püsiva kaaluni (ca 1 tund), jahutatakse eksikaatoris ja kaalutakse.

Vastuse leidmine. Olgu p grammist väetisest tekkinud a mg KClO_4 sadet. Kui 5 g väetisest valmistati 500 ml lahust ja pipeteeriti sellest sadestamiseks 50 ml, siis $p = 5 : 500 \cdot 50 = 0,5$ g.

Kahele KClO_4 molekulile vastab üks K_2O . Sellest lähtudes leiame K_2O hulga a mg sademes (x mg) järgmise võrduse abil:

$$\begin{array}{rcl} 2\text{KClO}_4 & \text{---} & \text{K}_2\text{O} \\ 2 \cdot 138,55 & \text{---} & 94,20 \\ a & \text{---} & x \end{array}$$

$$x = \frac{a \cdot 94,20}{2 \cdot 138,55} = 0,3399 \cdot a$$

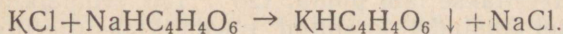
$$\text{K}_2\text{O} \% \text{ väetises on: } \frac{0,3399 \cdot a \cdot 100}{1000 \cdot p}$$

REAKTIIVID

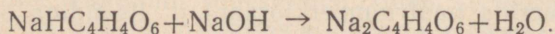
- HCl 10%-line lahus.
- BaCl_2 10%-line lahus.
- HClO_4 20%-line lahus.
- Etüülalkohol, 96° (piiritus).
- Etüülalkohol, 96° + 0,2% HClO_4 .

4.2.5.2. Kaaliumi määramine naatriumvesiniktartraadi abil

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Kõrgeprotsendiliste hästilahustuvate kaaliumväetiste (kaaliumkloriid, kaalisool, kaaliumsulfaat, kaalielektrolüüt) K_2O -sisaldust saab kiiresti ja rahuldava täpsusega määrata naatriumvesiniktartraadi abil. Viimase toimel sadestub kaalium valge kristalse sademena — kaaliumvesiniktartraadina:



Väetiselahuse kindlale kogusele lisatakse liiaga, kuid täpselt mõõdetud hulk naatriumvesiniktartraati, mille ülejääk tehakse hiljem kindlaks NaOH-lahusega tiitrimise teel:



Kaaliumvesiniktartraadi sade lahustub leelistes ja tugevates hapetes, samuti kuumas vees. Seetõttu tuleb kaaliumvesiniktartraati sadestada neutraalses ja külmas keskkonnas, kus tema lahustuvus on võrdlemisi väike. Sademe tekkimiseks on vaja keeduklaasi sisu segada ja hõõruda klaaspulgaga lahuses vastu klaasi seina.

Naatriumvesiniktartraat annab valge sademe ka ammooniumioonidega

ning moodustab kompleksühendeid kahe- ja kolmevalentsete katioonidega, missugune asjaolu tunduvalt piirab käesoleva meetodi rakendamist.

Analüüsi käik. Kaalutakse 5 g uhmris peenestatud väetist, viiakse see 300-milliliitrisse keeduklaasi ja lahustatakse destilleeritud vees, vajaduse korral kiiremaks lahustamiseks lahust soojendades. Lahus valatakse 250-milliliitrisse mõõtekolbi, täidetakse kriipsuni, loksutatakse segi ja filtreeritakse. 10 ml filtraati pipeteeritakse 100-milliliitrisse keeduklaasi, lisatakse büretist või pipetiga 20 ml $\frac{1}{3}$ N naatriumvesiniktarttraadilahust ja segatakse klaaspulgaga 15–20 minuti jooksul. Seejärel filtreeritakse.

Filtraati pipeteeritakse 15 ml väikesesse (100 ml) koonilisse kolbi, lisatakse 2 tilka fenoolftaleiini ja tiitritakse 0,1 N NaOH-lahusega püsiva õrnroosa värvuse tekkimiseni. Samamoodi tiitritakse 20 ml naatriumvesiniktarttraadilahust.

Vastuse leidmine. Olgu 20 ml naatriumvesiniktarttraadilahuse tiitrimiseks kulunud a ml, 10 ml filtraadi tiitrimiseks aga b ml NaOH-lahust, mille täpne normaalsus oli N . Antud juhul sisaldas 20 ml naatriumvesiniktarttraadilahust $a \cdot N$ mg-ekv. naatriumvesiniktarttraati. Sellest jäi sadestumata $b \cdot N \cdot 2$ mg-ekv. Kahega tuleb korrutada seepärast, et tiitriti 30 ml-st (10 ml väetiselahust + 20 ml sadestajat) poole väiksemat, s. o. 10 ml-le sadestajale vastavat lahusekogust. Kaaliumi sadestus $a \cdot N - b \cdot N \cdot 2$ mg-ekv., s. o. $(a \cdot N - b \cdot N \cdot 2) \cdot 47,1 = (a - 2b) \cdot N \cdot 47,1$ mg K_2O . Arv 47,1 on K_2O ekvivalent.

Avaldis kehtib kogu osakaalutise, s. o. 0,2 g väetise ($5 : 250 \cdot 10 = 0,2$ g) kohta. Järelikult

$$K_2O\% \text{ väetises} = \frac{(a - 2b) \cdot N \cdot 47,1 \cdot 100}{1000 \cdot 0,2}$$

REAKTIIVID

● **Naatriumvesiniktarttraadi $\frac{1}{3}$ N lahus.** 15 g $NaHC_4H_4O_6 \cdot H_2O$ lahustatakse destilleeritud vees 250-milliliitrises mõõtekolvis ja täidetakse kriipsuni. Lahus ei säili kehtvalt.

● **Fenoolftaleiin.**

● **NaOH 0,1 N lahus.**

4.2.5.3. Väetiste K_2O -sisalduse määramine leekfotomeetriliselt

Et saada leekfotomeetriliseks määramiseks sobivat lahendust (umbes 10...100 mg K_2O liitris lahuses), selleks tuleb uhmris peenestatud väetiseproovist võtta 5 g suurune kaalutis ja lahustada see keeduklaasis umbes 300 ml destilleeritud vees, lisades vajaduse korral väetise kiiremaks

lahustamiseks 20...30 ml 10%-list HCl ja keeta 15 minutit. Jahtunult kantakse lahus 1000-milliliitrisse mõõtekolbi, täidetakse destilleeritud veega kriipsuni, loksutatakse segi ja filtreeritakse, kui see on vajalik. 20 ml lahust täiendatakse uuesti mõõtekolvis 1000 ml mahuni. Saadud lahuses määratakse kaalium leekfotomeetri abil (lk. 73).

Määramiseks võetud lahuse ühes liitris on $5 : 1000 \cdot 20 = 0,1 \text{ g} = 100 \text{ mg}$ väetist. Kui määramisel leitakse ühes liitris lahuses $a \text{ mg K}_2\text{O}$ -d, siis sisaldub selline K_2O kogus 100 mg väetises ja on seega ühtlasi $\text{K}_2\text{O} \%$ väetises.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Miks kasutatakse KClO_4 pesemisel etüülalkoholi?
2. Kuidas eraldatakse sulfaatioonid enne kaaliumi sadestamist perkloorhappega?
3. Mitu protsenti on KClO_4 -s K_2O -d?
4. Mitu protsenti on kaaliumoksiidis kaaliumi?
5. Väljendage KCl-s sisalduv kaalium K_2O -na protsentides.
6. Kui palju tuleb hektarile anda kaaliumkloriidi, kui K_2O -tarve on 150 kg/ha?
7. Mitu tonni kaaliumkloriidi (60% K_2O) kulub 20 tonni kaalisoola (40% K_2O) asendamiseks väetisena?

4.2.6. LUBIVÄETISTE ANALÜÜS

Lubiväetiste kohta rakendatakse kolme väga olulist kvaliteedinäitajat. Need on:

- 1) granulomeetriline koosseis (osakeste suurus);
- 2) niiskusesisaldus;
- 3) neutraliseerimisvõime.

Suurem osa lubiväetisi toodetakse Nõukogude Liidus looduslike kivimite jahvatamise teel, kusjuures tehniliste raskuste tõttu ei saavutata sageli vajalikku peenuseastet. Meie tolmjad lubiväetised (tolmpõlevkivituuhk ja klinkritolm) on ideaalselt peened. Ka respõlevkivituuhk on lubiväetisena kasutamiseks küllalt peen ja temas sisalduvad suured tükid on tavaliselt pudedad.

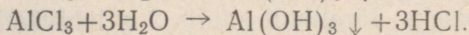
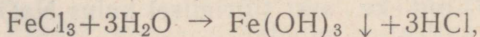
Niiskusesisalduse kontroll on tähtis selle poolest, et vältida suurte veekoguste asjatut vedu põllule. Meie tolmjad lubiväetised jõuavad põllule täiesti kuivana. Niiskusesisalduse määramine osutub vajalikuks ainult respõlevkivituhas ja ka nõrglubjas ning järvelubjas, kui neid lupjamiseks kasutatakse. Niiskusesisalduse määramiseks peenestatakse väetiseproov, võetakse sellest kindel kaalutis (5, 10 või 20 g) ja kuivatatakse see termostaadis püsiva kaaluni (lk. 176).

4.2.6.1. Lubiväetise neutraliseerimisvõime ehk leelisuse määramine

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Neutraliseerimisvõime määramisel lisatakse lubiväetise kaalutisele kindel kogus hapet ja selgitatakse, kui palju suudab lubiväetis sellest neutraliseerida. Selleks lisatakse hapet liiaga ja tiitritakse happe ülejääk NaOH-lahusega tagasi. Neutraliseerimiseks kulunud happe hulk annabki lubiväetise neutraliseerimisvõime. Vastus väljendatakse CaO- või CaCO_3 -protsentides lubiväetise kuivaine või niiske lubiväetise kohta.

Nõrg- ja järvelubi sisaldavad põhilise happeid neutraliseeriva ühendina CaCO_3 . Suur on CaCO_3 osatähtsus ka klinkritolmus ja kaua seisnud respõlevkivituhas. Värske tolmõlevkivituhek sisaldab karbonaate vähe; tema neutraliseerimisvõime on valdavas osas põhjustatud silikaatidest ja oksiididest, eeskätt CaO-st.

Soolhappe toimetel läheb rauda ja alumiiniumi sisaldavatest lubiväetistest (põlevkivituhek, klinkritolm) lahusesse ka nende elementide kloriide. Viimased hüdrolüüsuivad tiitrimisel lahuse happesuse vähenedes, kusjuures sadestuvad raud- ja alumiiniumhüdroksiidid ja seotud hape vabaneb:



Lubiväetistes esinevatel raua- ja alumiiniumiühenditel ei ole tähtsust mulla happesuse neutraliseerijatena, küll aga segavad nad tiitrimist, sest sadestuvad hüdroksiidid takistavad indikaatori värvuse jälgimist, pealegi toimub tiitrimisel reaktsiooni muutus vabaneva happe tõttu aeglaselt. Sademe tekkimist tiitrimisel aitab vältida naatriumtartraadi lisamine, sest tekkivad raud- ja alumiiniumhüdroksiidid moodustavad naatriumtartraadiga vees lahustuvad komplekssoolad.

Analüüsi käik. Kaalutakse 2 g hoolikalt peenestatud lubiväetist, viiakse see 250-milliliitrisse keeduklaasi või kolbi ja lisatakse büretist või pipetist 50 ml 1 N HCl-lahust. Kui lubiväetis on CaO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ või sisaldab rohkesti neid ühendeid, siis ei jätku 50 ml soolhapest 2 g väetise neutraliseerimiseks. Sel juhul tuleb võtta väiksem kaalutis (1 g) või lisada rohkem soolhapet (80 ml). Karbonaatsetele lubiväetistele soolhappe lisamisel tuleb vältida liigset vahutamist. Selleks on parem lisada väetisele enne soolhappe valamist 10...20 ml destilleeritud vett.

Kui äge CO_2 eraldumine on lakanud, kaetakse nõu uuriklaasi või leht-riga, kuumutatakse keemiseni ja hoitakse 5 minutit keevana, loksutades sageli. Seejärel lastakse aeglaselt toatemperatuurini jahtuda ja kantakse siis kogu vedelik kvantitatiivselt 200- või 250-milliliitrisse mõõtekolbi. Kolb täidetakse kriipsuni, lahus loksutatakse segi ja filtreeritakse. Vabaks jäänud happe tiitrimiseks pipeteeritakse umbes 100 ml suurusesse koonilisse kolbi 20 või 25 ml filtraati, lisatakse 2 ml 10%-list naatriumtartraadi-

lahust ja paar tilka fenoolftaleiini. Tiitritakse 0,1 N NaOH-lahusega püsiva roosa värvuse ilmumiseni.

Naatriumtartraadi asemel saab kasutada ka Seignette'i soola, kuid seejuures tuleb arvestada kaaliumvesiniktartraadi sadestumise võimalikkust. Kui lubiväetis rauda ega alumiiniumi ei sisalda, ei ole tartraati vaja lisada. Isegi põlevkivituha neutraliseerimisvõime määramisel võib üsna rahuldavalt tiitrida ka ilma tartraadita, kui juhinduda neeldunud aluste määramise kirjeldamisel tiitrimise kohta antud juhistest (lk. 117).

Vastuse leidmine. Olgu määramisel kaalutud 2 g lubiväetist, lisatud sellele 50 ml N_1 -normaalset HCl ja saadud lahus täiendatud hiljem 250 ml mahuni. Olgu 20 ml filtraadi tiitrimiseks kulunud a ml N_2 -normaalset NaOH-lahust.

Kui 20 ml filtraadi tiitrimiseks kulus a ml, siis kogu mõõtekolvi sisu (250 ml) neutraliseerimiseks kulub $\frac{a \cdot 250}{20}$ ml NaOH-lahust, mis sisaldab $\frac{a \cdot 250}{20} \cdot N_2$ mg-ekv. NaOH-d. Seega jäi 2 g lubiväetisele lisatud $50 \cdot N_1$ mg-ekv-st HCl-st vabaks $\frac{a \cdot 250}{20} \cdot N_2$ mg-ekv., sest tiitrimisel kulus NaOH vabaks jäänud happe neutraliseerimiseks. Järelikult suutis 2 g lubiväetist neutraliseerida $50 \cdot N_1 - \frac{a \cdot 250}{20} \cdot N_2$ mg-ekv. hapet. Nii suur ongi analüüsitava lubiväetise neutraliseerimisvõime. Vastus tuleb aga veel üle viia praktiliseks kasutamiseks sobivasse vormi — väljendada CaCO_3 -protsentides. Selleks tuleb juba avaldatud mg-ekv-de hulk korrutada CaCO_3 -ekvivalendiga (E_{CaCO_3}), saame 2 g lubiväetise neutraliseerimisvõime CaCO_3 mg-des, millest edasi avaldatakse vastus protsentides:

$$\frac{(50 \cdot N_1 - \frac{a \cdot 250}{20} \cdot N_2) \cdot E_{\text{CaCO}_3} \cdot 100}{1000 \cdot 2} = \% \text{CaCO}_3.$$

Kui analüüsitakse niisket lubiväetist ja vastust on vaja väljendada kuivaine kohta, siis tuleb esitatud avaldis jagada veel kuivaine protsendiga ja korrutada 100-ga. Kui vastust soovitakse saada CaO-protsentides, tuleb CaCO_3 -ekvivalendi asemel kasutada CaO-ekvivalenti.

REAKTIIVID

- HCl 1 N lahus.
- Naatriumtartraat — $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ — 10%-line lahus, neutraliseeritud fenoolftaleiini suhtes.
- NaOH 0,1 N lahus.
- Fenoolftaleiin.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Kuidas saab kindlaks teha lubiväetise neutraliseerimisvõimet?
2. Millest võib liigse happe naatriumhüdroksiidiga tagasitiitrimisel tekkida lahusesse sade? Kuidas seda vältida?
3. Kui palju kaalub 1 mg-ekv. CaCO_3 ?
4. Mitu protsenti CaO -d on CaCO_3 -s?
5. Väljendage puhta CaO neutraliseerimisvõime CaCO_3 -na (%-des).
6. Lubiväetise kuivaine neutraliseerimisvõime vastab 45%-le CaO -le. Kui suur on 20%-lise niiskusesisaldusega lubiväetise leelisus CaCO_3 -na väljendatult?
7. Hektarile on vaja anda 3 tonnile CaCO_3 -le vastav kogus lubiväetist. Mitu tonni tuleb hektarile anda lubiväetist, mis sisaldab niiskust 10% ja mille kuivaine neutraliseerimisvõime vastab 70%-lisele CaCO_3 -sisaldusele.
8. Hektarile külvati 10 t restpõlevkivituhka, mille kuivaine neutraliseerimisvõime oli 35% CaO . Mitmele tonnile CaCO_3 -le vastab hektarile külvatud põlevkivituhk, kui see sisaldas kuivainet 85%?

4.2.7. KALTSIUMI MÄÄRAMINE

Kaltsiumväetisi meil ei kasutata, sest nende järele ei ole otsest vajadust. Mineraalväetistes ballastina esinev kaltsium on aga siiski soovitud lisand, eriti happelistel muldadel, kus väetistega mulda viidud kaltsium on tähtis vesinikioonide antagonistina. Mineraalväetiste doseerimisel on nende kaltsiumisisaldusel teisejärguline tähtsus. Kaltsiumisisaldust arvestatakse väetise valikul, mitte aga väetisannuse määramisel.

Lubiväetiste neutraliseerimisvõime on suuremalt jaolt tingitud kaltsiumiühenditest. Siiski ei iseloomusta lubiväetise kaltsiumisisaldus kuigi hästi tema neutraliseerimisvõimet, sest peale kaltsiumiühendite võivad neutraliseerimisvõimet põhjustada veel muud ühendid (MgCO_3 , MgO jt.), samuti võib kaltsiumi lubiväetistes esineda veel selliste ühendite koosseisus, mis happeid ei neutraliseeri (näit. CaSO_4). Seetõttu ei tohi lubiväetiste neutraliseerimisvõimet ja kaltsiumisisaldust segi ajada, kuigi mõlemat võidakse väljendada CaO -protsentides. Samuti ei ole õige lubiväetiste neutraliseerimisvõimet samastada CaCO_3 -sisaldusega.

Kui osutub vajalikuks määrata kaltsiumisisaldust mineraal- või lubiväetistes, siis pipeteeritakse 0,1 ... 0,5 grammile väetisele (1 ... 4 mg-ekv. Ca) vastav kogus väetiselahust või leotist, sadestatakse sellest kaltsium välja oksalaadina ja määratakse mahtanalüütiliselt (lk. 201). Vastus väljendatakse CaO -protsentides.

4.3. ORGAANILISED VÄETISED

4.3.1. SÖNNIKU ANALÜÜS

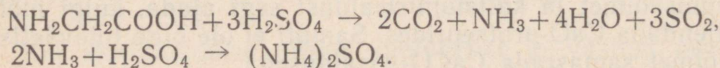
Sõnniku kui kõige tähtsama orgaanilise väetise kvaliteedi määramisel on väga oluline kõigi kolme väetamisel üldkasutatava elemendi — lämmastiku, fosfori ja kaaliumi sisaldus. Sõnnikus leiduv kaalium on kergeti lahustuv ja taimedele hästi kättesaadav. Suhteliselt hästi on taimede poolt omastatav ka sõnniku fosfor. Sõnniku lämmastik on aga esimesel aastal taimedele halvemini kättesaadav kui mineraalväetiste lämmastik. Seetõttu määratakse sõnnikus üldlämmastiku kõrval tihtipeale ka ammoooniumlämmastik, mis on taimedele hästi omastatav ja mida on vähekaärinud sõnnikus ligikaudu $\frac{1}{3}$ üldlämmastikust. Sõnniku säilitamisel tihendamata kujul on ammoniaagi kaod suured ja ammoniumlämmastiku sisaldus seetõttu madalam.

Sõnniku käärimise intensiivsus ja väetusväärtus sõltuvad suuresti niiskusesisaldusest. Viimast on vaja määrata ka sel juhul, kui sõnnikuproov mineraalainetesisalduse analüüsimiseks kuivatatakse. Sõnniku niiskusesisaldus määratakse samamoodi nagu turba niiskusesisaldus (lk. 176).

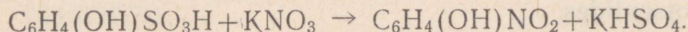
Sõnniku analüüsi tulemused väljendatakse tavaliselt naturaalse sõnniku, harvemini kuivaine kohta.

4.3.1.1. Üldlämmastiku määramine Jodlbaueri meetodil

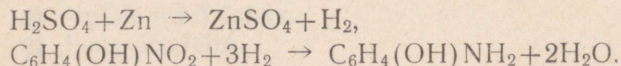
Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Kogu orgaanilises aines olev lämmastik muudetakse kontsentreeritud väävelhappega põletamise teel ammoniaagiks, mis seotakse väävelhappe poolt ammoniumsulfaadiks. Toimuvaid reaktsioone võib skemaatiliselt kujutada järgmiselt:



Käärinud sõnnik võib sisaldada ka nitraate, mille ammoniaagiks muutmisel on vajalik fenooli juuresolek. Sellisele sõnnikule tuleb lisada fenool-sulfoonhapet, mis muudab nitraadid nitrofenooliks:



Nitrofenool taandatakse tsingi lisamisel eralduva vesiniku toimel aminofenooliks:



Edasisel põletamisel muutub aminorühm ammoniaagiks, mis seotakse väävelhappe poolt. Tekkinud ammooniumsulfaat lagundatakse NaOH-ga ja eralduv ammoniaak määratakse Kjeldahli järgi (lk. 82). Jodlbaueri meetod üldlämmastiku määramiseks erineb Kjeldahli meetodist ainult selle poolest, et fenoolsulfoonhappe ja tsingi lisamisega garanteeritakse ka nitraatide üleminek ammooniumiühendiks.

Analüüsi käik. Värskest võetud ja hoolikalt peenestatud sõnnikuproovist kaalutakse 10 g ainet ja viiakse see 250-milliliitrisse Kjeldahli kolbi, nii et väetis selle kaela ära ei määriks. Selleks võib väetise viia kolbi ka väiksesse filterpaberitükikesse keeratult. Väetisele valatakse mõõtesilindrist 25...30 ml fenoolsulfoonhapet. Pärast jahtumist segatakse väetis loksutamise teel happega ja lisatakse 2...3 g tsingipulbrit. Seejärel alustatakse ettevaatlikku kuumutamist ja keedetakse hiljem kolvi sisu valastumiseni. Alates keetmisest toimub määramine nii nagu üldlämmastiku määramine Kjeldahli järgi (lk. 82). Kui sõnnikuproovile lisatud fenoolsulfoonhappe kogus ulatus üle 25 ml, tuleks destillatsioonikolbi lisatava 50% -lise NaOH-lahuse kogust suurendada 70 ml-ni. Vastuvõtjasse võtta 50 ml 0,1 N hapet.

Vastuse leidmine. Vt. lk. 85.

REAKTIIVID

● **Fenoolsulfoonhappe:** 40 g puhast fenooli (C_6H_5OH) lahustatakse kontsentreeritud väävelhappes (tihedus 1,84) ja täiendatakse lahuse maht sama happega ühe liitrini.

● **Tsingipulber.**

Ülejäänud reaktiivid vt. lk. 86.

4.3.1.2. Ammooniumlämmastiku määramine kolorimeetriliselt Romaškevitši järgi

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Ammooniumlämmastik esineb sõnnikus osaliselt vaba ammoniaagina ja kergesti laguneva ammooniumkarbonaadina, peale selle veel mitmesuguste sooladena ning kolloidide poolt neelatud kujul. I. Romaškevitši ettepanekul tõrjutakse ammoonium sõnnikust välja 0,05 N soolhappega, mis ühtlasi seob ammooniumioonid. Valmistatud leotises määratakse ammooniumisisaldus Nessleri reaktiivi abil (lk. 87), kusjuures muld- ja leelismuldmetallide hüdroksiidide sadestumise vältimiseks tuleb enne Nessleri reaktiivi lisada veidi Seignette'i soola lahust.

Analüüsi käik. Värskest võetud ja peenestatud sõnnikuproovist kaalutakse 25 g ja viiakse see liitrisse kolbi või pudelisse. Peale valatakse 500 ml 0,05 N HCl-lahust ja loksutatakse 30 minutit. Seejärel filtreeritakse.

Esimeste filtraadikogustega loputatakse filtraadi kogumiseks võetud kolb ja valatakse siis minema. Selget filtraati pipeteeritakse 10 ml 200-milliliitrisse mõõtekolbi ja täidetakse destilleeritud veega kriipsuni. Pärast segamist pipeteeritakse sealt 20 ml lahust 100-milliliitrisse mõõtekolbi, täiendatakse destilleeritud veega 80...90 ml-ni, lisatakse 4 ml 25%-list Seignette'i soola lahust ja loksutatakse segi. Alles seejärel lisatakse 4 ml Nessleri reaktiivi ning kolvetatakse mõõtekolb destilleeritud veega kriipsuni. Edasi loksutatakse kolvi sisu segi, jäetakse 15 minutiks seisma ja kolorimeetreeritakse (lk. 69).

Vastuse leidmine. Olgu 100 ml värvilises lahuses leitud a mg lämmastikku (N). See on saadud $\frac{25 \cdot 10 \cdot 20}{500 \cdot 200} = 0,05 \text{ g} = 50 \text{ mg}$ sõnnikust. Ammooniumlämmastiku % sõnnikus $= \frac{a \cdot 100}{50} = 2 \cdot a$.

REAKTIIVID

- HCl 0,05 N lahus.
- Seignette'i soola 25%-line lahus.
- Nessleri reaktiiv (lk. 89).

4.3.1.3. Fosfori ja kaaliumi määramine

Fosfor ja kaalium määratakse tavaliselt ühes ja samas kaalutises, mille orgaaniline aine tuhastatakse Kjeldahli kolvis märjalt (tugevate hapete toimele) või portselantiiglis kuivalt. Viimasel ajal rakendatakse laialdasemalt kuivtuhastamist muhvelahjus. Seejuures peab aga arvestama kaaliumi ja fosfori lendumise võimalust kõrgematel temperatuuridel. Tunduv kadu esineb siiski alles 800° temperatuuril.

Tuhastamiseks kaalutakse hoolikalt peenestatud ja segatud värskest sõnnikuproovist 5 g suurune kaalutis või sellele vastav kogus õhukuiva ainet.

Kuivtuhastamisel viiakse kaalutis portselantiiglisse ja asetatakse liivavannile, mida hakatakse aeglaselt soojendama. Alguses proov kuivab, seejärel aga hakkab eraldama gaase, söestub ja tuhastub aeglaselt hõõgudes. Hõõgumine lastakse liivavannil lõppeda. Seejärel jätkatakse kuumutamist muhvelahjus, viies temperatuuri tumepunase hõõgeni (500...550°). Pärast tuhastumise lõppemist ja proovi mahajahutamist lisatakse tuhale ettevaatlikult 5 ml 25%-list soolhapet, segatakse klaaspulgaga ja kantakse tiigli sisu kvantitatiivselt 500-milliliitrisse mõõtekolbi. Kolb täidetakse mõõtekriipsuni ja lahus segatakse ning filtreeritakse või lastakse selgineda.

Märgtuhastamisel Lebedjantsevi järgi viiakse kaalutis 250-milliliitrisse Kjeldahli kolbi, lisatakse mõõtesilindri abil 15...20 ml kontsentreeritud lämmastikhapet ja soojendatakse tõmbekapis nõrgal tulel. Parem on aga pärast happe lisamist jätta proov 12...15 tunniks (üle öö) tõmbekappi seisma ja soojendamist alustada järgmisel päeval.

Pärast vahutamise lakkamist võib tuld kolvi all suurendada, kuid pidevalt tuleb jälgida, et hape kolvist otsa ei saaks. Kui happe hulk kolvis on vähenenud mõne milliliitriini, katkestatakse soojendamine, lastakse kolvil jahtuda ja lisatakse 3 ml kontsentreeritud väävelhapet. Seejärel soojendatakse uuesti. Kui pruunide aurude (NO_2) eraldumine lakkab ja lahuse kohale hakkab ilmuma valget auru ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), katkestatakse soojendamine ja lisatakse veidi jahtunud kolbi tilkpipeti abil 10...15 tilka kontsentreeritud lämmastikhapet. Vastasel korral söestuvad orgaanilise aine osakesed väävelhappe toimel ja tuhumise aeg pikeneb.

Pärast lämmastikhappe lisamist jätkatakse soojendamist. Vastavalt vajadusele (vähemalt 3...4 korda) korratakse lämmastikhappe lisamist, kuni orgaaniline aine on täielikult lagunenenud ja kolvi sisu valastunud. Siis lõpetatakse kuumutamine, lastakse kolvil jahtuda, lisatakse jahtunud happele kolbi 50...100 ml destilleeritud vett ja eraldatakse lämmastikhappe jääk kolvist keetmise teel.

Lämmastikhappe asemel võib keetmisel lisada vesinikperoksiidi (H_2O_2), mis tunduvalt kiirendab tuhumist. Tihti sisaldab aga vesinikperoksiid ise tunduvalt hulgal fosforit, mistõttu teda ei saa kasutada fosfori määramisel. Kui kontrollanalüüsiga (pimekatsega) on kindlaks tehtud, et vesinikperoksiidis fosforit segavas koguses ei ole, võib proovile juba töö alguses lisada 10 ml kontsentreeritud väävelhapet ja 2 ml 30%-list vesinikperoksiidi. Hiljem, kui kolvi sisu hakkab kuumutamisel tumedaks muutuma, lisatakse vesinikperoksiidi mõne tilga kaupa juurde.

Võimaluse korral saab märgtuhastamisel edukalt kasutada ka perkloorhapet (HClO_4), mille toimel orgaanilise aine lagunemine toimub veelgi kiiremini. Sel juhul lisatakse kaalutisele Kjeldahli kolvis 10 ml kontsentreeritud väävelhapet ja 0,8 ml 50...60%-list perkloorhapet. Pärast 30...60-minutilist seismist võib alustada ettevaatlikku kuumutamist. Kui kogu perkloorhape on lagunenenud ja kolvi sisu hakkab tumenema, lisatakse ettevaatlikult tilkhaaval perkloorhapet juurde.

Kui tuhumine on lõppenud, katkestatakse kuumutamine ja lastakse kolb täielikult jahtuda. Siis lisatakse väga ettevaatlikult (kolvis on kontsentreeritud väävelhapet!) destilleeritud vett, kantakse Kjeldahli kolvi sisu kvantitatiivselt 500-milliliitrisse mõõtekolbi, täidetakse kolb destilleeritud veega mõõtekriipsuni, loksutatakse segi ja filtreeritakse või lastakse lahuse selgineda.

Saadud lahusest määratakse fosfor kolorimeetriliselt (lk. 205). Kolorimeetreeritava lahuse valmistamisel molübdaat-vanadaatmeetodil on sobiv

pipeteerida 5 ml uuritavat lahust 100-milliliitrisse mõõtekolbi. Osakaalutis on sel puhul $5000 : 500 \cdot 5 = 50$ mg. $P_2O_5\%$ sõnnikus $= a : 50 \cdot 100 = 2a$, kus a on määramisel 100 ml värvilises lahuses leitud P_2O_5 mg-de hulk.

Kaalium määratakse 500-milliliitrisse mõõtekolbi täidetud lahusest vahetult (lahjendamata) leekfotomeetriliselt (lk. 73). Kui selles lahuses leitakse a mg/l K_2O -d, siis $K_2O\%$ sõnnikus $= a : 10 \cdot 100$, sest 1000 ml lahust vastab 10 g sõnnikule.

4.3.2. TURBA ANALÜÜS

Nii alus- kui väetusturba üheks tähtsamaks kvaliteedinäitajaks on niiskusesisaldus. Kuiv alusturvas täidab oma otstarvet hästi. Niiske turvas ei taga loomadele hügieenilist aset, ei seo kuigi palju vedelaid väljaheiteid ja külmub pankadesse. Märja turba juures tuleb teha liigseid kulutusi vee vedamisele. Märjas väetusturbas ei intensiivistu mikrobioloogilised protsessid. Kompostide valmistamisel on turba optimaalseks niiskusesisalduseks 50...60%.

Väetusturba kasutamisel, eriti selle komposteerimiseks sobiva komponendi (fosforiidijahu, tuhk, virts jne.) valimisel on peale niiskusesisalduse väga tähtis teada veel turba happesust.

Peale orgaanilise aine on oluline tähtsus turbas sisalduvatel taimetoitainetel. Sageli määratakse nendest aga ainult üldlämmastikuisaldus, sest kaaliumi ja fosforit ning ammoniumi- ja nitraatühendeid on hiljuti üleslöötatud komposteerimata turbas enamasti vähe. Vähesel määral leidub siiski ka fosforirikkaid, hoopis ulatuslikumalt aga lubjarikkaid turbaid.

Turba analüüsi tulemused väljendatakse protsentides kuivaine kohta, sest turba niiskusesisaldus on kergesti muutuv suurus. Tuhaelementide ja lämmastikuisalduse määramisel võetakse kaalutis tavaliselt õhukuivaks kuivatatud ja veskis peeneks jahvatatud või uhmris peenestatud turba-proovist. Samaaegselt võetakse kaalutis ka kuivainesisalduse määramiseks, et analüüsitulemusi kuivaine kohta väljendada.

Kui turba-proov võetakse niiskusesisalduse määramise eesmärgil, tuleb pakend valida selline (kindlalt suletav purk, plastikaatkott), et oleks tagatud naturaalse niiskusesisalduse säilimine. Kuid ka sel juhul tuleb niiskusesisaldus määrata esimesel võimalusel.

4.3.2.1. Niiskusesisalduse määramine

Niiskusesisaldus määratakse kaanega suletavas metalltopsis, mis eelnevalt kuivatatakse 100...105° temperatuuril, jahutatakse ja kaalutakse. Määramiseks kaalutakse hoolikalt segatud ja peenestatud turba-proovist tehnilistel kaaludel 10, 20, 25 või 50 g suurune kaalutis. Kuigi

ümarmguse grammiide arvuga kaalutise korral on hiljem protsenti kergem arvutada, ei saa sellest alati kinni pidada, sest mõningate turbaproovide mahumass võib olla väga väike. Sel juhul on õigem kaalutud tops täita umbes poole kuni $\frac{3}{4}$ mahuni uuritava turbaga ja kaaluda seejärel tops koos turbaga, missugusest massist topsi massi lahutamisel saadakse kuivatamiseks võetud turba mass. Märja proovi korral jätkub kaalumisel 0,01 g täpsusest, kuivema proovi ja väikese kaalutise korral tuleb kaaluda analüütilistel kaaludeil.

Avatud metalltops (kaas pannakse põhja alla) asetatakse kuivatuskappi ja kuivatatakse märga proovi algul paar tundi 60...80°, hiljem aga 100...105° juures kuni püsiva kaaluni. Selleks kulub 5...6 tundi või isegi kauem. Kuivatatud proov võetakse termostaadist välja, suletakse tops kaanega, jahutatakse eksikaatoris toatemperatuurini ja kaalutakse. Kuivamise täielikkuse (kaalu püsivuse) kontrollimiseks asetatakse kaalutud proov lahtises topsis uuesti tunniks ajaks termostaati 100...105° juurde ja seejärel jahutatakse ning kaalutakse.

Vastuse leidmine. Niiskuseprotsendi turba saame, kui kuivatamisel esineva massi kao jagame kuivama pandud proovi massiga ja korrutame 100-ga. Kui proovi mass enne kuivatamist oli p grammi ja pärast kuivatamist k grammi (mõlemad massid tingimata topsita!), siis niiskuse

$$\% = \frac{(p-k) \cdot 100}{p}.$$

Kuivaine $\% = 100 -$ niiskuse $\%$. Ehk teisiti: kuivaine $\% = \frac{k \cdot 100}{p}$.

4.3.2.2. Happesuse määramine

Turba happesuse määramisel piirdatakse tavaliselt pH kindlaks tegemisega välioludes (lk. 100), Aljamovski järgi (lk. 96) või elektro-meetriliselt (lk. 102). Vahekord turba ja kaaliumkloriidilahuse vahel võetakse aga laiem kui mulla puhul — 1 : 25, s. o. 4 g õhukuivale või vastavale kogusele niiskele turbale valatakse 100 ml 1 N KCl-lahust.

Vajaduse korral määratakse ka turba potentsiaalne happesus. Asendus-happesus ja liikuva alumiiniumi sisaldus määratakse Sokolovi meetodil (lk. 109), kuid suhe turba ja KCl-lahuse vahel võetakse 1 : 50. Sobiv on näiteks 5 grammile turbale lisada 250 ml KCl-lahust.

Hüdrolüütilise happesuse määramisel (lk. 112) võetakse vahekord veelgi laiem — 1 : 300, s. o. 1,5 g hästi peenestatud õhukuivale turbale lisatakse 450 ml kaltsium- või naatriumatsetaadilahust. Tiitritakse 100 ml filtraati, mis vastab $\frac{1}{3}$ grammile turbale. Et vahekord turba ja atsetaadilahuse vahel on lai, ei kasutata arvutamisel koefitsienti 1,75, nagu seda tehakse mineraalmulla hüdrolüütilise happesuse määramisel (lk. 113).

4.3.2.3. Üldlämmastiku määramine

Turba lämmastikusisaldus määratakse Kjeldahli meetodil (lk. 82), kui aga turvas on ülestöötatult juba kaua seisnud ja võib sisaldada nitraate, siis määratakse lämmastik Jodlbaueri järgi (lk. 172). Kaaluks peaks sisaldama umbes 20...60 mg N. Seega tuleks rabaturvast kaaluda umbes 2...4 grammile, hästi lagunenud madalsooturvast aga 1...2 grammile kuivainele vastav kogus. Samaaegselt võetakse kaalutis niiskusesisalduse määramiseks, et vastust hiljem väljendada kuivaine kohta.

Suuremale kaalutisele tuleks väävelhapet lisada kuni 30 ml. Destillatsioonil lisada NaOH-lahust nii suur kogus (kuni 70 ml), et see tunduva liiaga neutraliseeriks vabaks jäänud väävelhappe. Vastuvõtjasse võtta 50 ml 0,1 N hapet.

4.3.2.4. Tähtsamate tuhaelementide määramine

Tuhaprotsent turbas iseloomustab tuhaelementide ja mulla mineraalosakeste — liiva, deluviaalsete setete jne. üldsisaldust. Selle määramiseks kuumutatakse tühja portselantiiglit muhvelahjus või gaasileegil, jahutatakse ja kaalutakse analüütilistel kaaludel. Tiigel täidetakse poole kuni $\frac{3}{4}$ mahuni uuritava turbaga, kaalutakse uuesti ja määratakse tuhasisaldus samuti nagu söödaprooviski (lk. 188).

Kaltsiumi määramisel kaalutakse madalsooturvast umbes 1...2 grammile, rabaturvast aga kuni 10 grammile kuivainele vastav kogus, tuhastatakse see kuivalt (lk. 174), lisatakse jahtunud tuhale 5 ml 25%-list soolhapet, segatakse klaaspulgaga hoolikalt segi ja filtreeritakse tuhalahus 250-milliliitrisse keeduklaasi. Filtrist ja filtrile jäänud jäägist pestakse kaltsium destilleeritud veega korralikult välja. Filtraati peaks keeduklaasi kogunema umbes 80...100 ml. Kogu sellest lahusest määratakse kaltsium oksalaatmeetodil (lk. 201).

Kaalium ja fosfor määratakse 2...3 g kuivainele vastavast turbakaalutisest, mis tuhastatakse kas kuivalt või märjalt (lk. 174). Tuhastatud proov jahutatakse. Kuivtuhastatud proovile lisatakse 5 ml 25%-list soolhapet. Tuhalahus (tiiglist või Kjeldahli kolvist) kantakse 200-milliliitrisse mõõtekolbi. Lahust täiendatakse destilleeritud veega mõõtekriipsuni, segatakse ja filtreeritakse.

Fosfor määratakse kolorimeetriliselt (lk. 205). Selleks pipeteeritakse 25 või 50 ml saadud filtraati 100-milliliitrisse mõõtekolbi, millesse valmistatakse kolorimeetreeritav lahus. Mõõtekolvis leitud a mg P_2O_5 vastab $\frac{p \cdot 25}{200}$

või $\frac{p \cdot 50}{200}$ g turbale, kui tuhastamiseks võetud kaalutis grammides tähistada

p-ga. Kui kaalutud turbas oli kuivainet (see tuli määrata samal ajal eraldi) *k* protsenti, siis — juhul kui pipeteeriti 25 ml filtraati — on

$$\text{P}_2\text{O}_5\text{-protsent turba kuivaines} = \frac{a \cdot 100 \cdot 100}{1000 \cdot \frac{p \cdot 25}{200} \cdot k}.$$

Kaalium määratakse mõõtekolbi valmistatud lahusest otseselt (lahjendamata) leekfotomeetriliselt (lk. 73). Kui määramisel leitakse liitris lahuses *a* mg K_2O -d, siis on see saadud $5 \cdot p$ grammist turbast, sest võetud kaalutisest (*p* grammi) saadi 200 ml lahust, s. o. 5 korda vähem kui liiter. Kui kaalutud turvas sisaldas *k* protsenti kuivainet, siis K_2O -protsent turba

$$\text{kuivaines on} = \frac{a \cdot 100 \cdot 100}{1000 \cdot 5 \cdot p \cdot k}.$$

Lubjarikas madalsooturvas sisaldab kaltsiumi nii suurel hulgal, et see võib segada kaaliumi leekfotomeetrilist määramist. Sel juhul tuleb kaaliumi määramiseks võtta eraldi 2 ... 3 g kuivainele vastav kaalutis, tuhas-tada see, lahustada tuh� soolhappes, kanda lahus 200-milliliitrisse mõõte-kolbi ja sadestada kaltsium välja. Selleks lisatakse otse mõõtekolbi 1 ... 2 tilka metüülpunast ja neutraliseeritakse hape NH_4OH -ga (1 : 1) ning lisa-takse 10 ... 20 ml ammooniumoksalaadi küllastatud lahust. Kolb täide-takse destilleeritud veega kriipsuni, loksutatakse segi ja jäetakse seisma. Järgmisel päeval määratakse selgenenud lahuses (võib ka samal päeval, kuid siis tuleb filtreerida) kaaliumisisaldus leekfotomeetri abil.

4.3.3. KOMPOSTIDE ANALÜÜS

Kompostide analüüsimisel tuleb juhinduda samadest näpunäide-test, mis jagati sõnniku ja turba analüüsimiseks. Sõltuvalt lähtematerja-list ja komposteerumise ajast võib kompostide keemilises koostises olla väga suuri erinevusi. Seda tuleb võimaluse piirides arvestada juba kaalu-tise võtmisel ja lahjenduste tegemisel. Eriti tuleb arvestada seda, kas ja kui palju on kompostisse lisatud mineraalväetisi.

Kompostid võivad sisaldada rohkesti nitraate, seetõttu tuleb üldläm-mastiku määramisel kasutada tingimata fenoolsulfoonhapet.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Missugune oluline erinevus on Kjeldahli ja Jodlbaueri meetodil, mida rakenda-takse üldlämmastiku sisalduse määramiseks? Missugusel juhul tuleb rakendada üht, mis-sugusel juhul teist meetodit?

2. Mis tähtsus on soolhappe lisamisel sõnnikule ammooniumlämmastiku mää-ramisel?

3. Miks tuleb ammooniumlämmastiku määramisel enne Nessleri reaktiivi lisada Seignette'i soola lahust?

4. Kuidas tuleb teostada kuivtuhastamine?
5. Missugustes piirides peaks kõikuma lahuse K_2O -sisaldus, mida on lahjendamata võimalik määrata leekfotomeetri abil?
6. Missuguse taimetoitelemendi allikana on turba peamine tähtsus?
7. Mis tähtsus on üldlämmastiku määramisel enne destillatsiooni lisataval $NaOH$ -l? Kui palju seda tuleb lisada?
8. Hektarile anti 30 t sõnnikut, mis sisaldas 0,5% N, 0,2% P_2O_5 ja 0,6% K_2O . Mitu kilogrammi N, P_2O_5 ja K_2O -d anti sõnnikuga hektarile? Mitu kilogrammi sellest saavad taimed esimesel aastal kätte, kui nad omastavad esimesel aastal sõnniku üldlämmastikust 25%, P_2O_5 -st 40% ja K_2O -st 70%? Mitmele tsentnerile ammooniumsulfaadile, superfosfaadile ja kaaliumkloriidile see vastab?
9. Hektarile anti 40 t sõnnikut, milles oli lämmastikku 0,5%. Lämmastiku üldsaldusest oli 30% ammooniumlämmastikku. Enne sissekündmist lendus 60% ammooniumlämmastikust. Mitu kilogrammi lämmastikku läks hektarile antud sõnnikust seeläbi kaduma? Mitmele kilogrammile ammooniumsulpeetile see vastab?
10. Väetamisel anti madalsooturvast 50 t/ha. Turba kuivaines oli lämmastikku 3%. Niiskust oli turbas 60%. Mitu kilogrammi lämmastikku anti turbaga hektarile? Mitu kilogrammi hüdroliüsusvat (taimede suhteliselt kergesti omastatavat) lämmastikku anti hektarile, kui 1 kg turba kuivaines oli 0,5 g hüdroliüsusvat lämmastikku? Mitmele tsentnerile ammooniumsulfaadile need lämmastikukogused vastavad?
11. Hektarile anti 80 t turvast, mis sisaldas 75% niiskust. Mitu tonni vett veeti hektarile?

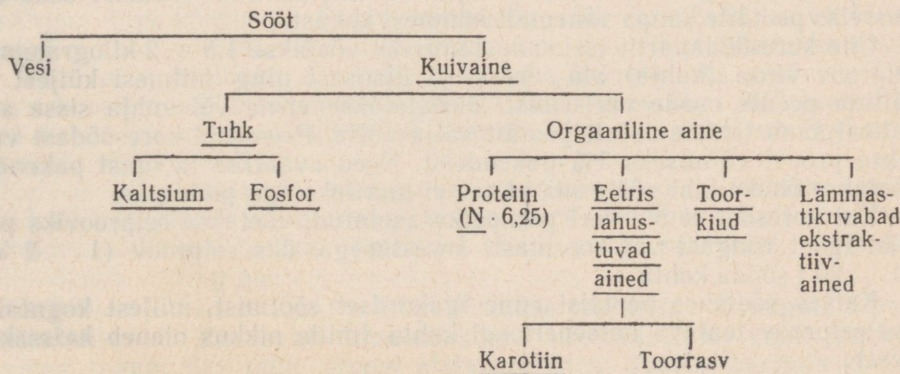
5. SÖÖTADE ZOOTEHNILINE ANALÜÜS

Kõik söödad ei ole ühesuguse toiteväärtusega. Näiteks üks kilogramm teravilja on loomade söötmisel hinnatavam kui sama kogus põhku või juurvilja. Selline erinevus tuleneb peamiselt nende erinevast keemilisest koostisest. Teravili on põhust parem seetõttu, et temas on süsivesikud (tähtlik) loomadele kergesti kättesaadavad, põhus on need (ligniin, tseluloos) aga raskesti seduvad. Juurviljades on toitained küll hästi omastatavad, kuid neid on seal suhteliselt vähe kõrge veesisalduse (80 ... 90%) tõttu.

Suuresti varieerub ka söötade proteiini-, rasva-, mineraalelementide ja vitamiinide sisaldus. Kõiki nimetatud aineid on aga loomadele vaja, mistõttu peab nendega söötade hindamisel arvestama.

Kasutatav söötade zootehnilise analüüsi põhiskeem kujundati välja Saksamaal Weende katsejaamas enam kui sada aastat tagasi, hiljem on seda mõnes osas täiendatud.

Söötade zootehnilisest analüüsist annab ülevaate alljärgnev skeem.



Skeemis on alla kriipsutatud need koostisosad, mida analüüsil määratakse; alla kriipsutamata koostisosad (vesi, lämmastikuvabad ekstraktiivained) arvutatakse välja.

Erijuhtudel kasutatakse täielikumat analüüsiskeemi. Näiteks peale kaltsiumi ja fosfori võidakse huvi tunda ka teiste mineraalelementide sisalduse vastu, mõnikord on vaja teada proteiini aminohappelist koostist, kuid need määramised ei mahu käesoleva praktikumi raamidesse.

5.1. SÖÖDAPROOVIDE VÕTMINE JA ANALÜÜSIKS ETTEVALMISTAMINE

Söötasid söödetakse loomadele suurtes kogustes, analüüsida saab aga sellest väga väikest osa. Näiteks sööb lehm päevas 60 kg karjamaarohtu, analüüsiks saab aga kasutada vaid mõnegrammist kaalutist. Veel enam, harilikult pole võimalik iga päev söödetavat sööta analüüsida, mistõttu üks analüüs peab iseloomustama palju suuremat kogust sööta. Seepärast on äärmiselt tähtis, et analüüsiks võetud proov iseloomustaks võimalikult hästi kogu söödapartiid.

Üldreeglina koosneb söödaproovi võtmine ja selle analüüsiks ettevalmistamine kolmest etapist, kusjuures kogutud materjal kannab vastavalt eel-, keskmise ja analüüsiproovi nimetust. Eelproov võetakse põllult, küünist, laost, laudast jm. ning toimetatakse kiiresti laboratooriumi või mõnda teise tööruumi. Kas otseselt või pärast esialgset peenestamist (hekseldamist) võetakse ühtlaselt segatud eelproovist keskmine proov. Keskmine proov kuivatatakse 60...65° juures ja jahvatatakse. Pärast hoolikat segamist võetakse saadud peenest materjalist osa analüüsiprooviks.

Analüüsipraktikas on välja kujunenud allpool toodud põhimõtted, millest juhindutakse söödaproovide võtmisel.

Koresöödad. Kui hein asub kuhjas või küünis, siis võetakse seda eelprooviks peotäite kaupa vähemalt kümnest kohast.

Uhe koresöödapartii iseloomustamiseks võetakse 1,5...2-kilogrammiline eelproov virna (kuhja) ala-, kesk- ja ülaosast ning mitmest küljest. Et vältida peente osade varisemist, uuristatakse virna või kuhja sisse auk, millest saab takistamatult peotäit välja võtta. Pressitud koresöödast valitakse proovi võtmiseks 3% pakendeist. Need avatakse ja igast pakendist võetakse õhuke kiht sööta nii, et see ei murduks ega pudeneks.

Kui koresööt ei ole veel panipaika asetatud, võetakse eelprooviks peotäisi igast rõugust või koormast, arvestusega üks eelproov (1...2 kg) 10...20 t sööda kohta.

Katses võetakse peotäisi enne igakordset söötmist, millest kogutakse üks eelproov teatava katseperioodi kohta (mille pikkus oleneb katseskeemist).

Eelproovid peenestatakse hekslimasinas või kääridega, laotatakse pressidile laiali, segatakse hoolikalt ning võetakse sellest tehnilistel kaaludel kaaludes 0,5...1-kilogrammiline keskmine proov.

Nii saadud keskmist proovi kuivatatakse 60...65° juures 2...3 tundi. Pärast jahutamist, mis vältab vähemalt 2 tundi, kaalutakse õhukuivad proovid uuesti ning jahvatatakse laboratooriumiveskis. Jahvatamist korratakse niikaua, kuni osakeste suurus ei ületa 1 mm. Jahvatatud materjal raputatakse õhukese korrana siledale lauale või jõupaberile ruudukujuliselt. Ruut jaotatakse joonlaua või puuliistu abil diagonaalselt ja külgi poolitavalt 8 võrdseks täisnurkseks kolmnurgaks. Igast kolmnurgast võetakse lusika või kihnikuga enam-vähem võrdne kogus materjali analüüsiprooviks, mille mass on 50...100 g (võib ka rohkem olla).

Analüüsiproove säilitatakse nii, et nende niiskus ei muutuks. Seepärast on kõige kohasem paigutada proovid õhukindlalt suletavasse klaaspurkidesse, pudelitesse või plastikaatkottidesse. Kui laboratooriumi temperatuur ja õhuniiskus ei muutu, võib proove hoida ka paberkottides.

Haljassöödad. Haljassööda eelproov (kuni 5 kg) võetakse vahetult niitmise järel. Karjamaal kasvava rohu iseloomustamiseks niidetakse see enne karjatamist mitmest kohast ca 1 m² suurustelt lappidelt 1...2 tundi pärast kaste kuivamist, kuid enne päevase kuumuse saabumist. Rohi hekseldatakse kiiresti ning osa sellest kaalutakse keskmiseks prooviks (ligikaudu 1 kg). Keskmine proov kuivatatakse 60...65° juures kuni õhukuiva seisundini. Edasi talitatakse nagu koresööda keskmiste proovidega.

Kui haljassööta niidetakse katseloomade söötmisel neile ette, siis võetakse eelproov (ca 1 kg) vahetult enne söötmist. Igas võetud eelproovis määratakse õhukuiva aine sisaldus, pärast seda võib aga mitme söötmiskorra eelproovid ühiseks keskmiseks prooviks kokku segada.

Silo. Silo eelproovid võetakse kas enne selle söötmist või siloaugust (resp. tranšeest) vähemalt kolmest sügavusest: 1 m sügavuselt, keskelt ja põhjast 1 m kõrguselt. Proovi võtmiseks võib kasutada ka vastavat puuri. Eelproov võetakse 2...3-kilogrammiline. Kui silost tahetakse määrata silohapete sisaldust, siis tuleb seda teha kuivatamata proovist, ülejäänud koostisosade määramiseks kuivatatakse proov 60...65° juures ja käsitletakse siis nii nagu kõrssöödaproove. Viimasel juhul on keskmise proovi kaaluks 1...1,5 kg.

Kui on vaja säilitada siloproove värsketena, siis lisatakse neile 2...3 ml toluooli või kloroformi ja konserveeritakse õhukindlalt suletavates purkides. Proovi suurus oleneb sel puhul purgi suuruselt, piirdudes harilikult 0,5...1 kg-ga.

Juurviljad ja kartul. Igast partiist võetakse juurikaid või mugulaid paljudest kohtadest. Kasvavate taimede korral võetakse igalt vaolt teatava vahemaa tagant üks taim proovi otstarbel üles. Suurte partiide korral

kogutakse eelprooviks 150...200 juurikat või mugulat. Need jaotatakse suuruse alusel kolme rühma.

Nüüd alustatakse igas suurusrühmas valikut, kusjuures igast analoogide paarist (kahest enam-vähem ühetaolisest juurikast) üks juurikas või mugul kõrvaldatakse proovist. Selline valik kestab seni, kuni eelproovi raskuseks jääb ligikaudu 15...20 kg (kõik suurusrühmad kokku). Seejärel lõigatakse iga juurikas või mugul pikitelge mööda pooleks, kõrvaldades proovist ühe poole. Nõndaviisi neli korda talitades jääb alles igast juurikast või mugulast $\frac{1}{16}$, mis kogusummas annabki ligikaudu kilogrammise keskmise proovi. Kartulite puhul võib eelproovi esialgne valik olla põhjalikum, nõnda et alles jääks 4...5 kg mugulaid, millest kahekordsel noaga pooleks lõikamisel saame 1...1,25 kg suuruse keskmise proovi. Enne proovi kaalumist tuleb juurikad ja mugulad täielikult lehtedest ja mullast puhastada. Mäletsejaliste söötmiseks kasutatavat juurvilja ja kartuleid tihti ei pesta, seepärast jäetakse ka vastavad proovid pesemata. Kaalutud proov peenestatakse (lõigatakse õhukesteks viiludeks) ja kuivatatakse 60...65° juures õhukuivaks (seda võib teha nõõrile aetuna), jahvatatakse ja võetakse analüüsiproov. Et vähendada keskmise proovi kaalu, võib iga juurika või mugula peenestamisel saadud viiludest osa kõrvaldada, kuid nii, et seeläbi ei rikutaks ühtlase analüüsimaterjali saamise printsiipi.

Söödakapsas, mais, päevalill. Nendest taimedest kogutakse eelproov samuti kui juurviljadest ja kartulist üksiktaimede kaupa. Väljavalitud taimedel on soovitatav eraldi kaaluda lehed ja varred, mõlemad eraldi hekseldada ja kuivatada. Alles pärast jahvatamist võib lehed ja varred ühiseks prooviks segada, vastavalt proportsionaalsele kaalulisele vahekorrale õhukuivas olekus.

Vedelad söödad (praak, pulp, melass). Keskmiseks prooviks valatakse pudelisse 2...3 liitrit hoolikalt segatud sööta ning lisatakse konservanti. Kui sööt on ühtlaselt vedel, võib seda otseselt analüüsiks (näit. proteiini määramiseks) kasutada. Tihti on otstarbekam aga keskmine proov kuivatada suures portselankausis 60...65° juures.

Jõusöödad. Jõusöödapartiist võetakse 15...20 erinevast kohast mõnekilogrammiline eelproov. Söötmissatsetes kogutakse eelproov väikeste koguste kaupa (lusikaga) igapäevastest jõusöödakogustest. Vajaduse korral kasutatakse proovi võtmiseks vastavat puuri. Eelproov laotatakse paberile laiali ja lõigatakse kolmnurkadeks. Igast kolmnurgast võetakse lusikaga osa keskmiseks prooviks nii, et selle raskuseks saaks ligikaudu 100...200 g. Keskmine proov kuivatatakse õhukuiva seisundini, kaalutakse ning vajaduse korral ka jahvatatakse.

Õlikookide puhul valitakse eri kohtadest vähemalt 20 kooki, mis seejärel purustatakse koogipurustajas, ja peenest materjalist võetakse pärast

selle hoolikat segamist umbes 2-kilogrammiline eelproov. Edasi talitatakse eespool näidatud viisil.

Loomsed söödad. Vedelatest loomsetest söötadest (täispiim, lõss, vadak) võetakse keskmine proov pärast nende hoolikat segamist. Kui proovi on vaja võtta paljudest nõudest, siis tehakse seda pipeti või mõne muu mahuõuduga iga nõu suurust (mahtu) arvestades. Näiteks kui ühes nõus on 30 liitrit ja teises 50 liitrit piima, siis võib prooviks võtta esimesest nõust 90 ja teisest 150 ml (arvestusega 3 ml iga liitri kohta). Proovid konserveeritakse kaaliumdikromaadi, formaliini, toluuoli või mõne muu konservandi abil. Kaaliumdikromaati lisatakse 10%-lise lahusega 1 ml 100 ml piima kohta; formaliinilahust (40%-line) kulub 100 ml piima konserveerimiseks 1...2 tilka.

Kui vedelaid loomseid söötasid on vaja kuivatada, siis aurustatakse need veevannil ettevaatlikult poolkuivaks. Edasine kuivatamine toimugu aeglaselt, et vältida piimsuhkru karamelliseerumist.

Kala- ja lihahupproove võetakse nii nagu jõusöödaproovegi. Toore kala ja liha proovide saamiseks tuleb algmaterjal lihamasinast läbi ajada. Seda tehakse vähemalt kaks korda.

5.2. KUIVAINE MÄÄRAMINE

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Söödad koosnevad kuivainest ja veest. Nende omavaheline vahekord võib olla aga väga erinev. Lõssi, vadaku, praaga, naeri veesisaldus võib olla 90% ja enam, õlikookides on aga kuivainet 90%. Suur veekogus ei ole söödas vajalik, sest loom saab oma veetarvet rahuldada joogiveega. Viimase asjaolu tõttu ei peetagi vett toitaineks ning sööta hinnatakse kuivainesisalduse alusel. Siit on arusaadav, miks kuivaine määramine on sööda analüüsimisel esmajärgulise tähtsusega.

Enamiku söötade analüüsil jaguneb kuivaine määramine kahte ossa: 1) keskmine proov kuivatatakse õhukuivaks ja arvutatakse õhukuiva sööda protsent (esialgne kuivainesisaldus). 2) analüüsiproovist võetakse kaalutis, kuivatatakse see täiesti kuivaks ning arvutatakse analüüsiproovi (õhukuiva sööda) kuivainesisaldus. Kui need mõlemad leitud kuivaine-protsendid omavahel korrutada ja 100-ga jagada, saadakse uuritava sööda kuivainesisaldus.

Analüüsi käik. 1. *Söödaproovi õhukuivaks kuivatamine.* Analüüs algab nõu (suurte taldrikute, protselankausside, savikausside, plekkpannide) kaalumise. Kaalutakse tehnilistel kaaludel. Keskmine proov puistatakse õhukese kihina kaalutud ja nummerdatud nõudesse, kaalutakse uuesti ning asetatakse kuivama kuivatuskappi või termostaati, milles hoitakse 60...65°-st temperatuuri. Kuivatamine kestab, olenevalt proovi niiskuse-

sisaldusest, 2...10 tundi, vedelate söötade puhul aga veelgi kauem. Haljassööda-, juurvilja- ning kartuliproovide kuivatamist alustatakse kõrgemal temperatuuril, et inaktiveerida fermentide tegevust. Selleks asetatakse keskmine proov 110...120°-ni kuumutatud kuivatuskappi. Temperatuur langeb seejuures 100° piiridesse, mille juures hoitakse proovi 15...20 minuti jooksul. Edasine kuivatamine toimub 60...65° juures.

Kui proov tundub käega katsudes täiesti kuivana, võetakse see termostaadist või kuivatuskapist välja ja lastakse jahtuda vähemalt kahe tunni jooksul. Selle aja jooksul ühtlustub proovi niiskusesisaldus laboratooriumiõhu niiskusesisaldusega. Nüüd kaalutakse sööt koos nõuga. Pärast nõu massi lahutamist saadakse õhukuiva proovi mass. Selle suhe keskmise proovi esialgsesse massi annab õhukuiva aine sisalduse söödas ehk lühemalt — esialgse (tingelise) kuivainesisalduse.

Näide. Söödaproov koos nõuga kaalus enne kuivatamist 1298 g, pärast kuivatamist 795 g. Tühi nõu kaalus 567 g. Kui suur on sööda esialgne kuivainesisaldus?

Söödaproovi mass enne kuivatamist	1298—567=731 g
Söödaproovi mass pärast kuivatamist	795—567=228 g
Söödaproovi esialgne kuivainesisaldus	$\frac{228 \cdot 100}{731} = 31,2\%$

2. *Kuivaine määramine õhukuivas söödas (analüüsiproovis).* Metall- või klaastopsid (kaalukaunid) kuivatatakse avatud kaanega ligikaudu tunni aja jooksul 100...105° juures. Pärast seda võetakse topsid tiiglitangidega kuivatuskapist või termostaadist välja, suletakse kaanega ja pannakse eksikaatorisse jahtuma. Jahutatakse seni, kuni nad ei tundu käega katsudes enam soojad (20...25 minutit). Seejärel kaalutakse topsid analüütilistel kaaludel, täidetakse ligikaudu poole mahu ulatuses (5...10 g) analüüsitava söödaga, kaanetatakse ja kaalutakse uuesti.

Pärast seda asetatakse topsid avatud kaanega uuesti termostaati. Kuue tunni möödudes võetakse nad sealt välja, jahutatakse eksikaatoris ja kaalutakse.

Harilikult piisab ühekordsest kaalumisest, kuigi kasutatavates metoodikates nõutakse kuivatamise kordamist seni, kuni kahe teineteisele järgneva kaalumise vahe ei ületa 2...3 mg. Tegelikult ei saa söödaproovi kuivatada n.-õ. konstantse kaaluni, sest 105° temperatuuril toimuvad orgaanilise ainega kahesugused muutused: hapendumine ja lagunemine.

Järgnevas tabelis 16 on näidatud, missuguseks kujuneb õhukuiva sööda kuivainesisaldus pärast 4-, 20- ja 24-tunnist kuivatamist.

Analüüs tehakse kahes korduses. Kui paralleelproovide kuivainesisalduse vahe ei ületa 0,5%, võib kuivatamise pärast 6 tunni möödumist lõpetada.

Kuivainesisalduse (%) sõltuvus kuivatamise kestusest

Sööt	Kuivatusaeg tundides		
	4	20	24
Ristik	88,75	88,28	88,18
Timut	88,30	87,63	87,53
Mais	87,73	87,10	87,04
Linaseemned	89,39	89,51	89,55
Nisukliid	91,20	90,93	90,92
Päevalille ekstraktsioonijahu	88,99	88,79	88,82

Analüüsiproovi kuivainesisalduse leidmiseks arvutatakse kuivatatud kaalutise protsentuaalne suhe kuivatamiseks võetud kaalutisse.

Näide. Kuivatatud ja jahutatud kaaluklaas kaalus 18,6242 g. Koos söödaga kaalus sama kaaluklaas enne kuivatamist 24,0062 g ja pärast 6-tunnist kuivatamist 105° juures 23,3264 g. Kui suur on õhukuiva söödaproovi kuivainesisaldus?

Kaalutis enne kuivatamist	24,0062 – 18,6242 = 5,3820 g
Kaalutis pärast kuivatamist	23,3264 – 18,6242 = 4,7022 g
Kuivainesisaldus	$\frac{4,7022 \cdot 100}{5,3820} = 87,70\%$

3. *Sööda kuivaine- ja niiskusesisalduse arvutamine.* Nii sööda esialgne kuivainesisaldus kui ka õhukuiva sööda kuivainesisaldus on vaid laboratoorse töö vaheandmed, mida läheb vaja samas proovis teiste koostisosade sisalduse väljaarvutamisel, mitte aga sööda enda iseloomustamiseks. Sööda kuivainesisaldus saadakse kahe eespool leitud kuivainesisalduse korrutisena (jagades tulemuse 100-ga).

Näide. Eelmises kahes näites saadi sööda esialgseks kuivainesisalduseks 31,2% ja õhukuiva sööda kuivainesisalduseks 87,70%. Kui suur on sööda kuivainesisaldus?

$$\text{Kuivainesisaldus} = \frac{31,2 \cdot 87,70}{100} = 27,36\%.$$

Kui analüüsijat huvitab ka sööda niiskus (veesisaldus), siis leiab ta selle 100%-st kuivaineprotsendi äralahutamise teel. Antud näite puhul on söödas seega $100 - 27,36 = 72,64\%$ vett.

Märkus. Mõningate söötade kuivatamisel 100–105° juures esinevad olulised kaod. Märgime selliste söötadena silo, millest lendub vaba aädik- ja võihape. Seetõttu on leitud kuivainesisaldus tegelikust madalam (heas silos võib olla lenduvat aädikhapet üle 0,5%). Järelikult talitame õigesti, kui eespool kirjeldatud viisil leitud silo kuivainesisaldusele liidame veel vabade hapete sisalduse (vt. lk. 212).

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Kartulipõllult otsustati valida eelprooviks 0,1% kartuleist. Kui raskeks võib kujuneda ühelt hektarilt kogutud eelproov?
2. Kontrollige, kui palju kaalub üks peo- (resp. kamalu-) täis jahu, heinajahu, peenestatud kartuleid või juurvilja.
3. Kirjeldage analüüsiviga, mis tekib siis, kui kartuliproovi satub keskmisest rohkem koori.
4. Missugune on analüüsiviga siis, kui heinaproovi võtmisel lastakse peened osad maha variseda?
5. Kui rasket heinaproovi saab maksimaalselt tehnilistel kaaludel kaaluda, et kaalumise tõttu ei kannataks oluliselt töö korrektsus ja intensiivsus?
6. Kui suur on maksimaalne viga, kui 2-kilogrammist eelproovi kaalutakse tehnilistel kaaludel milligramm-kaaluvihte kasutamata? Missuguses ulatuses võib sel puhul varieeruda tegelik kuivainesisaldus, kui määramisel saadakse proovi kuivainesisalduseks 20%?
7. Keskmine proov kaalus koos nõuga enne kuivatamist 988,2 g, pärast kuivatamist 65° juures 850,6 g. Nõu kaalus 336,6 g. Õhukuivast proovist võetud kaalutis kaalus koos metalltopsiaga 30,2652 g, pärast 6-tunnist kuivatamist 105° juures aga 29,5346 g. Tops kaalus 25,1716 g. Kui suur on sööda kuivainesisaldus?

5.3. TUHA MÄÄRAMINE

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Sööda kuivaine koosneb orgaanilisest ja mineraalainest. Orgaaniline aine on organismile energiaallikaks. Et söötade söötühikulist toiteväärtust hinnatakse omastatava energiasisalduse alusel, siis peab eelkõige teadma, kui suur on nende orgaanilise aine sisaldus.

Kahjuks puuduvad sobivad meetodid sööda orgaanilise aine ja mineraalse koostisosa määramiseks. Asjasse süvenedes selgub, et neid ei saagi olla, sest looduses puudub terav piir orgaanilise ja mineraalaine vahel. Näiteks fosfor, mida me peame mineraalseks elemendiks, kuulub valkude, süsivesikute jt. orgaaniliste ainete molekuli koostisse. Teatav osa kaltsiumist on organismis seotud valgumolekulidega. Magneesium esineb taimede tähtsaima orgaanilise aine — klorofüllil — molekulis, raud aga loomade vere hemoglobiini molekulis.

Et orgaanilise aine täpne määramine pole võimalik, siis loeb laboratoorne praktika orgaaniliseks aineks selle osa sööda kuivainest, mis tuhas-tamisel lendub. Selle põhimõtte järgi talitades asetatakse võrdsusmärk söödatuha ja sööda mineraalaine vahele.

Ühelt poolt, nagu nägime, on see tinglik selle tõttu, et tuhka satuvad ka ained, mis söödas on orgaanilise aine koostises. Seetõttu arvestame näiteks valkudes esinevat fosforit ja väävlit kahekordselt: tuha määramisel satuvad nad tuha hulka, valgu määramisel aga kuuluvad orgaanilise aine hulka. Teiselt poolt lisandub tuhas tumisel sööda mineraalainetele hapnik, mida võetakse õhust. Selle asjaolu tõttu on tuha mass suurem sööda tõelise mineraalaine massist.

Analüüsi käik. Tuha määramine, mida sageli ka söödasse juhuslikult sattunud lisandite (liiv, savi jne.) tõttu toortuhaks nimetatakse, algab tühjade tiiglite kuumutamise muhvelahjus. See kestab ligikaudu 30 minutit. Pärast ahjust väljavõtmist jahutatakse tiiglid eksikaatoris. Eksikaatori kaant ei või kohe algul tihkelt peale asetada, sest sel puhul võib õhu jahtudes tekkida eksikaatoris tugev vaakuum ja kaant on pärast raske avada. Eksikaatoris mahajahutatud tiiglid kaalutakse analüütilistel kaaludel, tõstetakse neisse 1...2 g sööta ja kaalutakse siis tiigel koos söödaga. Seejärel pannakse tiiglid ahju tagasi. Tuhastamist tuleb alustada madalama temperatuuri juures (hoiame muhvelahju ukse lahti), nõnda et sööt söestuks hõõgudes, kuid ei hakkaks leegiga põlema. Kui sööt põleb leegiga, võivad peened osakesed lenduda.

Tuhastamist soovitatakse alustada ka tõmbekapis gaasileegil, kasutades tiigli hoidmiseks statiivi ja kolmnurga abi. Sel puhul ei või leek vahele haarata tiiglit, vaid peab jääma tiigli põhjast veidi allapoole. Ka liivavann on tuhastamise alustamiseks sobiv.

Tuhastamise algul toimub sööda kuivatamine, mille juures eralduvad gaasid, nende seas ka vingugaas. Seepärast alustatagu tuhastamist tõmbekapis olevas muhvelahjus. Tiigli seina ülaservadele tekib must pigitaoline aine, mis võib kõrge temperatuuri tõttu ka üle tiigli äärte tõusta. Kui gaase enam ei eraldu, pannakse ahju üks kinni ja tõstetakse temperatuur 500...550°, s. o. kuni tumepunase hõõgni.

Sageli võivad utmisel tekkinud söeosakesed lõplikult oksüdeerumata jääda selle tõttu, et neid ümbritseb tihedalt tuhaelementide sulamisest tekkinud kiht. Niisugused söeosakesed taandavad fosforpentoksiidi vabaks fosforiks, mis seejärel kergesti lendub. Samuti toimub ka väävlit taandamine kergesti lenduvaks väävelvesinikgaasiks. Selle ärahoidmiseks jahutatakse vahepeal tiiglid maha ning lisatakse tilkhaaval 3...6%-list vesinikperoksiidi või ka lämmastikhapet (10%), mis on tugevad hapendajad.

Mõnikord võib tuhk tiiglis sulama hakata. See juhtub kergesti räni- ja fosforirikka tuha puhul. Siis tuleb tiiglisse natuke vett valada ning klaaspulgaga hõõrudes suuremad tuhatükid purustada. Edasi filtreeritakse tiiglis olev suspensioon läbi tuhavaba filtri. Filter koos sademega asetatakse tagasi endisesse tiiglis ja tuhastatakse uuesti. Veidi aja pärast valatakse ka filtraat väikeste portsjonite kaupa samasse tiiglis, aurutatakse veevannil kuivaks ja tuhastatakse edasi.

Tuhastamine kestab seni, kuni tuhk on peaaegu valgeks muutunud. Alati ei saa valget tuhka, sest näiteks rauasoolade tõttu on tuhk pruunikas, mangaanisoolad annavad talle roheka värvuse.

Tuhastamine vältab harilikult vähemalt 6 tundi. Pärast tiiglite ahjust väljavõtmist jahutatakse nad eksikaatoris ja kaalutakse analüütilistel kaaludel. Siis asetatakse tiiglid veel üheks tunniks ahju tagasi ja seejärel

kaalutakse teist korda. Kui kahe kaalumise vahe ei ületa 3 mg, võib tuhas-
tamise lõpetada. Samuti lõpetatakse tuhasdamine, kui tuha mass hakkab
suurenema.

Vastuse leidmine. Ohukuiva sööda tuhasisaldus saadakse, kui jagatakse
tuha mass analüüsiks võetud sööda massiga ja korrutatakse jagatis 100-ga.

N ä i d e. Tiigel kaalus 18,2462 g. Koos söödaga kaalus tiigel 19,8756 g. Pärast tuhas-
tamist saadi kaalul lugem 18,4244 g. Kui suur on ohukuiva sööda tuhasisaldus?

Kaalutis	19,8756 - 18,2462 = 1,6294 g
Tuha mass	18,4244 - 18,2462 = 0,1782 g
Tuhasisaldus	$\frac{0,1782 \cdot 100}{1,6294} = 10,94\%$

Nii nagu kõiki analüüse, nii tehakse ka tuha määramist kahes korduses.
Kui paralleelproovide tuhasisalduse erinevus on üle 0,5% (10%-se tuha-
sisalduse korral) korratakse analüüsi.

N ä i d e. Kasutades eespool (lk. 187) saadud kuivainesisalduse andmeid, arvutame
tuhasisalduse sööda ning selle kuivaine kohta.

Tuhasisaldus ohukuivas söödas	10,94%
Tuhasisaldus sööda kuivaines	$\frac{10,94 \cdot 100}{87,70} = 12,47\%$
Tuhasisaldus söödas	$\frac{10,94 \cdot 31,2}{100} = 3,41\%$

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Missugune erinevus on sööda tuha- ja mineraalainetesisalduse vahel?
2. Kui kõrge temperatuuri juures tuhasatakse sööta?
3. Missugused proovid tuhasuvad hästi, missugused raskesti?
4. Kuidas teada muhvelahju temperatuuri, kui sellel puudub termomeeter?
5. Missugune oht valitseb muhvelahju temperatuuri liiga kõrgele tõusmisel?
6. Kuidas nummerdada tiigleid?
7. Tuhasdamiseks võeti 1,8222 g sööta. Tiigel kaalus 12,2436 g. Pärast tuhasdamist
kaalus tuh� koos tiigliga 12,4114 g. Leidke sööda ja selle kuivaine tuhasisaldus, kui öhu-
kuiva proovi kuivainesisaldus oli 89,76% ja sööda esialgne kuivainesisaldus 20,24%.

5.4. PROTEIINI MÄÄRAMINE

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Söötade puhul mõistetakse
proteiini all kõiki lämmastikku sisaldavaid aineid, millest enamiku moo-
dustavad harilikult valgud. Valgud on toitumisel asendamatud, mistõttu
nende tähtsust ei või alahinnata. Loomad, eriti täiskasvanud mäletsejali-
sed, kasutavad rakkude protoplasma sünteesiks, piimavalgu moodustami-
seks jm. otstarbeks ka mittevalgulist proteiini.

Et proteiini hulka loetakse erineva keemilise koostisega aineid, siis pole võimalik neid ka ühe meetodi järgi määrata. Söödade zootehnoloogilisel analüüsil on omaks võetud põhimõte, mille kohaselt määratakse sööda lämmastiksisaldus, mida 6,25-ga korrutades saadakse sööda proteiini-sisaldus. Kordaja 6,25 tuleneb 100 jagamisest 16-ga (s. o. valgu keskmine lämmastiksisaldus protsentides). Piima puhul kasutatakse kordajat 6,38.

Analüüsi käik. Kjeldahli kolbi kaalutakse 1...1,5 g õhukuiva sööta. Kolb olgu kuiv, sest muidu jäävad söödaosakesed selle kaela külge ega põle hiljem ära. Kaalutisele lisatakse 15...20 ml kontsentreeritud väävelhapet ja mahumõõduga veidi (ca 0,1 g) seleenipulbrit. Kui seleeni ei ole, siis kasutatakse selle asemel katalüsaatorina vaskvitrioli ja kaaliumsulfaati (vt. lk. 83). Sobivateks katalüsaatoriteks on veel elavhõbe ja elavhõbeoksiid, kuid neid harilikult ei kasutata. Pärast seda asetatakse Kjeldahli kolvid tõmbekappi kolvisoojendajatele või gaasitulele, kus toimub märgtuhastamine. Edasine analüüsi käik on kirjeldatud lk. 83 («Üld-lämmastiku määramine Kjeldahli järgi»).

Vastuse leidmine. Arvutus koosneb järgmistest tehetest:

- a) kaalutise väljaarvutamine;
- b) tiitrimisarvutus (N-koguse leidmine mg-ekv-des);
- c) proteiinikoguse (N · 6,25) leidmine kaalutises;
- d) proteiinisalduse leidmine õhukuivas söödas;
- e) proteiinisalduse leidmine naturaalses söödas ja sööda kuivaines.

Näide. Kaalutis koos paberiga kaalus 1,8252 g. Paberitükk kaalus 0,6246 g. Ammoniaagi üledestilleerimiseks võeti vastuvõtjasse 50 ml 0,1 N väävelhapet, tagasitiitrimiseks kulus 25,2 ml 0,1084 N naatriumhüdrosiidi. Õhukuivas söödas oli 88,25% kuivainet, sööda õhukuivaks kuivatamisel saadi esialgseks kuivainesalduseks 15,22%. Kui suur on sööda ja selle kuivaine proteiinisaldus?

1. Leiame kaalutise raskuse:

$$1,8252 - 0,6246 = 1,2006 \text{ g}$$

$$1,2006 \text{ g} = 1200,6 \text{ mg.}$$

2. Leiame lämmastikukoguse kaalutises mg-ekv-des:

$$50 \cdot 0,1 - 25,2 \cdot 0,1084 = 2,268 \text{ mg-ekv.}$$

3. Leiame proteiinikoguse kaalutises:

$$2,268 \cdot 14 \cdot 6,25 = 198,45 \text{ mg.}$$

Et nii lämmastiku ekvivalent kui ka kordaja 6,25 on muutumatud suurused, siis võib neid asendada nende korrutisega. Korrutades lämmastiku mg-ekv. hulga 87,5-ga, saame proteiinikoguse mg-des.

4. Leiame õhukuiva sööda proteiinisalduse:

$$\frac{198,45 \cdot 100}{1200,6} = 16,53\%.$$

5. Leiame naturaalse sööda ja selle kuivaine proteiinisalduse:

$$\text{naturaalses söödas} \dots \dots \dots \frac{16,53 \cdot 15,22}{100} = 2,52\%,$$

$$\text{sööda kuivaines} \dots \dots \dots \frac{16,53 \cdot 100}{88,25} = 18,73\%.$$

Analüüsi võib pidada õnnestunuks, kui paralleelproovides leitud proteiinisalduse erinevus ei ületa 2% paralleelproovide proteiinisalduse keskväärtusest.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Mida nimetatakse märgtuhastamiseks?
2. Miks kasutatakse lämmastiku (resp. proteiini) määramisel märgtuhastamist?
3. Mis ülesanne on katalüsaatoril märgtuhastamisel?
4. Mis toimub sööda proteiiniga märgtuhastamisel?
5. Kui kaua kestab märgtuhastamine?
6. Mida teha, kui ammoniaagi üledestilleerimisel vastuvõtjas olev hape tõuseb klaastoru pidi üles? Mispärast toimub selline torusse «sisseimemine»?
7. Miks ei või kustutada tuld enne, kui destillaatori toru on vastuvõtja vedelikust välja võetud?
8. Mille järgi otsustada, et ammoniaagi üledestilleerimine on lõppenud?
9. Vastuvõtjasse võeti 50 ml 0,1 N hapet. Hiljem lisati sinna veel 50 ml 0,05 N hapet. Tagasitiitrimiseks kulus 24,1 ml 0,0898 N alust. Mitu milligrammi proteiini oli kaalutises?
10. Proteiinisalduse määramiseks võeti 1,2482 g sööta. 100 ml 0,1 N vastuvõtjasse võetud happe tagasitiitrimiseks kulus 26,2 ml 0,1203 N alust. Sööda esialgne kuivainesaldus oli 80,88% ja õhukuiva sööda kuivainesaldus 90,26%. Kui suur on sööda ja selle kuivaine proteiinisaldus?
11. Proteiini määramiseks pipeteeriti 10 ml piima. Vastuvõtjasse võetud 50 ml 0,1 N happet saadi pärast destillatsiooni tagasi tiitrida 1,4 mg-ekv. Kui suur on piima proteiinisaldus?
12. Proteiini määramiseks kavatakse võtta ligikaudu 1 g päevalille ekstraktsiooni-jahu. Mitu milliliitrit 0,1 N hapet peab võtma vastuvõtjasse, et sellest piisaks üledestilleeruva ammoniaagi sidumiseks? (Orjenteerumiseks vt. lisa 13.)

5.5. TOORKIU MÄÄRAMINE

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Harilikult on sööda toiteväärtus tema toorkiusisaldusega negatiivses korrelatsioonis: mida rohkem on söödas toorkiudu, seda väiksem on sööda toiteväärtus. Loomsetes söötades puudub toorkiud üldse, seetõttu on nad ka loomade poolt hästi omastatavad ning nende toiteväärtus on suur.

Toorkiud on samuti kui teised sööda zootehnilisel analüüsil määratavad orgaanilised koostisosad (proteiin ja toorrasv) kompleksne: siia hulka kuulub ligniin, tselluloos ja mitmesugusel määral mõningaid teisi süsivesikuid. Nende üksikute keemiliste ainete eraldi määramine on tülikas, mistõttu zootehnilisel analüüsil seda ka tavaliselt ei tehta.

Analüüsi käik Hennebergi ja Stohmanni järgi. W. Hennebergilt ja F. Stohmannilt pärineb toorkiu mõiste ja selle määramise etaloonmeetod. Nad nimetasid toorkiuks sööda orgaanilise aine osa, mis jääb lahustumatuks söödaproovi keetmisel 30 min. jooksul 1,25%-lise väävelhappega ja seejärel sama kaua 1,25%-lise kaaliumhüdrokksiidiga.

Analüüsiks kaalutakse 3...5 g sööta 400-milliliitrisse keeduklaasi, kuhu seejärel valatakse 200 ml 1,25%-list väävelhapet. Vedeliku nivoo fikseeritakse keeduklaasil vahapliiatsi abil. Keedetakse pool tundi.

Et vältida väävelhappe kontsentratsiooni tõusu keetmisel, lisatakse iga natukese aja (umbes 5 minuti) tagant keeduklaasi kuuma vett juurde, kuni varem tehtud kriipsuni.

Kui analüüsitav sööt kipub põhja külge kinni jääma, peab keeduklaasi sisu klaaspulgaga segama.

Pärast poole tunni möödumist lahus filtreeritakse. Filtreerimiseks kasutatakse (veejoa- või vaakuumpumba poolt tekitatud) vaakuumi, mille abil hape keeduklaasist välja imetakse. Et tahked osakesed kaasa ei tuleks, kasutatakse portselanist valmistatud imemislehtrit, mille põhjale asetatakse tihedalt niisutatud filterpaber. Portselanlehter lastakse parajale alusele asetatud keeduklaasi, nii et selle suu jääb allapoole ja tekib vaakuum. Vedelik hakkab läbi filtri, lehtri ning klaastoru Woulfe kolbi imbuma, mis on asetatud vaakuumi tekitaja ja keeduklaasi vahele. Väljaimetud vedeliku asemele valatakse keeduklaasi jäänud söodaosiste pesemiseks vett kuni märgini ja jätkatakse filtreerimist. Pesemist korratakse veel kord. Seejärel täidetakse keeduklaas kriipsuni (200 ml) 1,25%-lise kaaliumhüdrokksiidiga ja keedetakse uuesti pool tundi. Pärast keetmist eemaldatakse kaaliumhüdroksiid samuti kui väävelhappegi.

Kui filter ummistub, tõstetakse lehter vedelikust välja ning pestakse pesupudelil lastava peenikese kuuma vee joaga filtrilt toorkiu osakesed keeduklaasi tagasi. Kui see ei aita, tuleb filterpaberit vahetada, jälgides seejuures, et nähtavaid aineosakesi filtri külge ei jääks.

Pärast kaaliumhüdrokksiidist puhtaks pesemist kantakse lahustumatu jääk pesupudelil lastava veejoa abil ettevaaflikult varem ettevalmistatud filtrile. Filter valmistatakse ette enne töö algust või proovide keetmise ajal. Selleks asetatakse 10...12-sentimeetrise läbimõõduga tuhavaba filterpaber metall- või klaastopsis tunniks ajaks termostaati. Pärast eksikaatoris mahajahutamist kaalutakse filterpaber koos topsiga analüütilistel kaaludel. Tpsi number kirjutatakse protokolli selle proovi numbri juurde, mille filtreerimiseks temas kuumutatud filterpaberit kasutatakse.

Lahustumatut jääki pestakse esmalt piiritusega, seejärel eetriga, kulu-tades kumbagi 20...30 ml. Läbi filtri valgunud piiritus ja eeter kogutakse eraldi nõusse, sest neid on hiljem võimalik üledestilleerimisega puhastada ja edaspidi uuesti analüüsideks kasutada. Piiritus seob sademes oleva vee,

eeter lahustab aga toorrasva, mis jäi osaliselt happe ja aluse poolt lahustamata.

Nüüd asetatakse filterpaber samasse metalltopsi, millega koos see kaalutakse ja pannakse termostaati kuivama. Kahe-kolme tunni möödudes võetakse tops termostaadist välja, jahutatakse eksikaatoris ja kaalutakse analüütilistel kaaludel. Saadud tulemusest topsi ja filterpaberi massi mahaarvutamisel leitakse lahustumatu jäägi mass.

Et selles jäägis sisalduvad ka lahustamata jäänud mineraalained, siis tuleb see veel tuhastada. Jäägi massist lahutatakse tuha mass. Tuhastamise käiku vt. lk. 189.

Analüüsi käik Kürschneri ja Hanaki järgi (Lenkeiti ja Beckeri modifikatsioon).* Kõigepealt pannakse tuhavaba filterpaber metall- või klaastopis termostaati tunniks ajaks kuivama (105°). Sel ajal kui tops kuivab, kaalutakse analüütilistel kaaludel ligilähedaselt 1 g sööta 100-milliliitrisse Erlenmeyeri kolbi. Reaktiivina kasutatakse 80%-lise äädikhappe ja kontsentreeritud lämmastikhappe segu, vahekorras 10 : 1, mida lisatakse mõõtesilindri abil 16,5 ml.

Laboratooriumistatiivi külge kinnitatakse kohakuti kaks rõngast ning nende alla elektripliit asbestvõrguga. Siis suletakse Erlenmeyeri kolb korgiga, mida läbib pikk õhkjahuti, ja asetatakse pliidile. Statiivi rõngad hoiavad õhkjahutit kinni. Kolvi sisu hakkab varsti keema, äädikhappeaurud kondenseeruvad õhkjahutis ja langevad kolbi tagasi. Peab jälgima, et keemine ei oleks liiga tugev, sest siis võib äädikhappe ära auruda ja sööt kõrbe kolvi põhja külge kinni. Keeta tuleb 20 minutit. Kui kolb on jahtunud, võetakse sellelt õhkjahuti ja alustatakse filtreerimist. Enne tuleb aga analüütilistel kaaludel ära kaaluda termostaadis kuivatatud tops koos filterpaberiga.

Filtreerimiseks võetakse seisukolb või keeduklaas (viimasel juhul läheb vaja ka portselankolmnurka), klaaspulk, lehter ning topsist kuivatatud filterpaber. Et filterpaber koos jäägiga tuleb pärast filtreerimist samasse topsi tagasi panna, millega ta algul koos kaaluti, ei tohi topse segi ajada.

Lahustumatu jääk kantakse filtrile ja pestakse Erlenmeyeri kolb kuuma veega korralikult puhtaks. Pärast seda pestakse lahustumatut jääki filtril kuuma veega äädikhappe lõhna kadumiseni. Pesemine lõpetatakse nii, et jääk oleks paigutatud ühtlaselt filtri koonusjasse põhja. Filtraat visatakse

* 1930. a. hakkasid Kürschner ja Hanak toorkiu määramisel kasutama kindla kontsentratsiooniga äädik- ja lämmastikhappe segu, mis mõjub söödale nii hüdroolüüsivalt kui ka oksüdeerivalt. Hiljem on Kürschneri ja Hanaki analüüsi käiku mitmete autorite poolt modifitseeritud. Et eristada hüdroolüütilis-oksüdatiivsel toimel põhinevat meetodit Hennebergi ja Stohmanni meetodist, soovitakse nii määratavat jääkainet nimetada toortselluloosiks. Paljude söötade puhul langevad toortselluloosi ja toorkiusisalduse arvud enam-vähem kokku.

ära. Edasine analüüsi käik ühtib Hennebergi ja Stohmanni analüüsi käiguga.

Vastuse leidmine. Sööda toorkiusisalduse leidmiseks tuleb teada kaalutise suurust ning lahustumatu jäägi ja tuha massi. Kõiki neid kaalutakse koos taaraga (topsi või tiigliga), mistõttu iga kaalumine on kahekordne: fikseeritakse 1) taara ja 2) taara + selle sisu (sööda, jäägi, tuha) mass.

N ä i d e. Kaalumisel registreeriti järgmised andmed:

a) metalltops koos filterpaberiga	50,2224 g
b) kaalutis koos taaraga	2,8288 g
c) sellest taara (paber)	1,9226 g
d) lahustumatu jääk+metalltops ja filterpaber	50,4826 g
e) tiigel	36,1244 g
f) tiigel ja tuhk	36,2036 g

Siit leiame:

kaalutis	2,8288—1,9226=0,9062 g
lahustumatu jääk	50,4826—50,2224=0,2602 g
tuhk	36,2036—36,1244=0,0792 g
toorkiud	0,2602—0,0792=0,1810 g
toorkiusisaldus õhukuivas proovis	$\frac{0,1810 \cdot 100}{0,9062} = 19,97\%$

Edasi arvutatakse naturaalse sööda ja selle kuivaine toorkiusisaldus, arvesse võttes sööda esialgset kuivainesisaldust ning kuivainesisaldust õhukuivas söödas.

Analüüs ei ole eriti täpne. Kui paralleelproovide erinevus ei ületa $\pm 3\%$ nende keskvaertusest, võib tulemust lõplikuks lugeda.

REAKTIIVID

Hennebergi ja Stohmanni analüüsi käigu puhul.

- Väävelhappe 1,25%-line lahus.
- Kaaliumhüdrosiidi 1,25 %-line lahus.
- Etüüleeter, veevaba.
- Etüülalkohol.

Kürschneri ja Hanaki analüüsi käigu puhul.

- Äädikhape (80%-line).
- Lämmastikhape, kontsentreeritud.
- Etüüleeter, veevaba.
- Etüülalkohol.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Mida nimetatakse toorkiuks? Mispärast kasutatakse siin eesliidet «toor-»?
2. Missugused süsivesikud kuuluvad toorkiuu alla? Kas täielikult?

3. Miks ei ole piir toorkiu ja lämmastikuvabade ekstraktiivainete vahel keemiliselt täpselt fikseeritav?

4. Missugune on toorkiu väärtus loomade söötmisel?

5. Kas loomi saab sööta söödadega, milles toorkiud puudub?

6. Kuidas toorkiud seedub?

7. Kuidas muutub haljassööda toorkiusisaldus seoses selle vananemisega?

8. Mis toimub sööda süsivesikutega, kui sööta keedetakse lahjade hapetega?

9. Mis on öhkjahuti? Kui pikad ja kui suure läbimõõduga klaastorud on selleks vajalikud?

10. Miks pestakse lahustumatut jääki kuuma veega?

11. Analüüsil registreeriti järgmised andmed: sööda esialgne kuivainesisaldus 33,22%, õhukuiva sööda kuivainesisaldus 90,28%, kaalutis 0,7218 g, lahustumatu jäägi mass 0,3114 g, tuha mass 0,1120 g. Kui suur on sööda ja selle kuivaine toorkiuisaldus?

12. Ühelt põllult koguti põldheina 50 ts, teiselt teravilja 20 ts + põhku 20 ts ha-lt. Kasutades tabeliandmeid, võrrelge neid hektarisaake toorkiu koguse alusel.

5.6. TOORRASVA MÄÄRAMINE

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Rasv on kõige energiarikam aine söödas. Seepärast on rasvarikkad söödad kõrge energeetilise (söötühikulise) toiteväärtusega. Üldiselt on aga enamik söötasid rasva-vaesed (alla 5%), ainult mõnedes loomsetes söötades (täispiima kuivaines, rasvarikkas kalajahus) ja õlitaime seedemetes on rasva rohkesti.

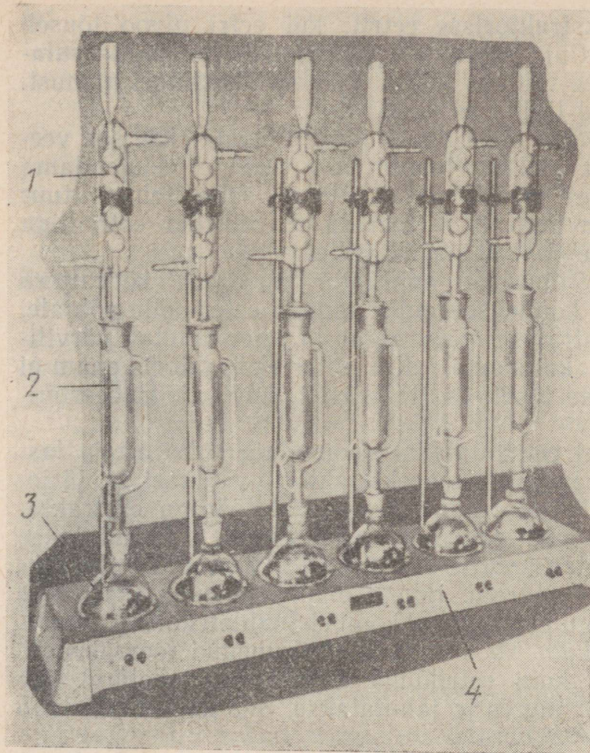
Söötade zootehnilisel analüüsil ei määrata siiski keemiliselt puhta (neutraalse) rasva sisaldust söötades, vaid üheskoos kõiki niisuguseid aineid, mis nagu rasvgi lahustuvad etüüleetris. Et seda erinevust toonitada, räägitakse söötade analüüsil toorrasvast; viimasel ajal on hakatud kasutama ka terminit «eetris lahustuvad ained». Peale neutraalse rasva kuuluvad toorrasva hulka veel vahad, taime värvained (klorofüll, karotiin), steriinid ja orgaanilised happed.

Analüüsi käik Soxhleti järgi. Määramist alustatakse 5...10-grammise proovi kaalumise ja ekstraheerimishülssi. Hülss kaetakse pealt (eelnevalt eetris leotatud) rasvavaba vatiga ja kuivatatakse termostaadis 4...6 tunni jooksul 100...105° juures.

Sel ajal kui proovid kuivavad, seatakse töökorda Soxhleti aparaat (joonis 59).

Aparaat koosneb kolmest osast: 1) ümmargusest lamedapõhjalisest (Soxhleti) kolvist, milles eeter keeb; 2) ekstraktorist, kuhu paigutatakse analüüsitava materjal; 3) püstjahutist, kus eetriaurud kondenseeruvad ja allapoole tagasi langevad. Kõik need kolm osa on asetatud üksteise peale ja neid ühendavad klaasosad on hästi lihvitud.

Ekstraktor on kahe külgtoruga klaassilinder. Ekstraktori põhjaalune osa (kael) on peenem ja selle lihvitud osa on Soxhleti kolvile korgiks. Jämedam külgtoru algab ekstraktori kaelast ja suubub ekstraktori ülaossa.



Joon. 59. Soxhlet'i aparaadid:

1 — püstjahuti; 2 — ekstraktor;
3 — Soxhlet'i kolb; 4 — veevann.

Selle kaudu liiguvad eetriaaurud kolvist ekstraktorisse. Siin või püstjahutis nad kondenseeruvad ja vedel eeter laskub ekstraktori põhjale. Peenem külgtoru algab ekstraktori põhja ligidalt, tõuseb siis umbes $\frac{2}{3}$ ekstraktori kõrguseni ning pöörab sealt tagasi allapoole. Läbides ekstraktori kaela, lõpeb ta kaela korki moodustavas osas. Selle toru kaudu voolab eeter koos temas lahustunud toorrasvaga ekstraktorist eetrikolbi tagasi niipea, kui eetri nivoo ekstraktoris jõuab toru pöördepunkti kõrguseni.

Püstjahuti alumine külgjätke ühendatakse kummivooliku abil veekraaniga. Ülemisele külgjätkele kinnitatakse aga vee ärajuhtimiseks teine kummivoolik. Kraani avatakse nii palju, et vesi aeglaselt jookseks.

Enne aparaaadi ülesseadmist kuivatatakse Soxhlet'i kolbi termostaadis poole tunni jooksul, jahutatakse ja kaalutakse. Kaalutakse ka hülss ning hülss koos söödaga, kuivatatakse termostaadis ning asetatakse see ekstraktorisse nii, et see jääks natuke madalamale peenema külgtoru pöörde-

punktist. Seejärel valatakse ekstraktorisse eetrit; kui eetri nivoo tõuseb peenema külgtoru pöördepunktini, voolab see Soxhleti kolbi. Nüüd valatakse veel niipalju eetrit, et see täidaks ligikaudu pool ekstraktori mahust. Eetri valamisel olgu kõik tuled ligiduses kustutatud.

Ekstraktorile asetatakse peale püstjahuti ning ühendatakse see vee-kraaniga. Kui vesi on ühtlaselt voolama lastud, võib veevanni soojendama hakata. Veevanni soojendatakse nõrgal tulel, nii et selle temperatuur püsiks 40...50° piires (eeter keeb 34,5° juures). Et vältida eetri liiga intensiivset keemist, lülitatakse vool aeg-ajalt välja.

Kolvis keeva eetri aurud tõusevad aparaadi jämedama kõrvaltoru kaudu ekstraktorisse ja pärast kondenseerumist langeb eeter selle põhjale, kattes kord-korralt hülssi. Ekstraheerimine algab ja eeter muutub värviliseks (tavaliselt rohekaks või kollakaks). Kui eeter ekstraktoris enam ei värvu, siis võib ekstraheerimise lõpetada. Tavaliselt kulub ekstraheerimiseks vähemalt 12 tundi.

Ekstraheerimise lõpetamisel eemaldatakse soojendaja kolvi alt ja lastakse aparaadil jahtuda. Siis kallutatakse ekstraktorit veidi, et ta järjekordselt tühjeneks. Seejärel võetakse hülss koos söödajäägiga ekstraktorst välja (ettevaatust, eetriaurud on plahvatusohtlikud!), ühendatakse aparaat uuesti ja asutakse eetrit kolvist ära destilleerima. Enne ekstraktori tühjendamist jahutatakse aparaat jällegi maha ja valatakse eeter ekstraktorst pudelisse. Kui kogu eeter on sel kombel Soxhleti kolvist eemaldatud, eraldatakse Soxhleti kolb koos sellesse kogunenud toorrasvaga, kuivatatakse toatemperatuuril kuni eetrilõhna kadumiseni, seejärel ühe tunni jooksul termostaadis 100° juures ja jahutatakse. Siis kaalutakse kolb analüütilistel kaaludel.

Analüüsi käik Lebedjantsevi ja Dmitrijeva järgi. Analüüsi käik erineb Soxhleti omast sellega, et siin ei kaaluta kolbi koos ekstraheerunud rasvaga, vaid proovi pärast selle rasvast vabastamist. Rasva massi saamiseks lahutatakse proovi esialgsest massist proovi mass pärast ekstraheerimist. Eeliseks on asjaolu, et kui kasutada hülsside asemel filterpaberist valmistatud väikesi pakette, saab ühes aparaadis korraga palju proove ekstraheerida.

Analüüsi käik algab filterpaberist pakettide valmistamisega. Selleks lõigatakse ligikaudu 10 cm pikkune ja 8 cm laiune filterpaberitükk ning murtakse see pikuti kokku. Seejärel murtakse paberi pikitelje lahtine serv korralikult kaks korda ca 3 mm laiuks mansetiks. Võttes nüüd kokku-murtud filterpaberi vasakusse kätte, nii et mansett jääks alla ja paremale poole, murtakse paremast ülaservast kolmnurk, nii et ülemine lahtine serv kattuks täielikult paberi vasaku servaga ja et murdumisel tuleks nähtavale mansett. Edasi murtakse tekkinud kolmnurga tipp hästi tihedasti manseti alla. Seega on paketi üks ots valmis, teine ots valmistatakse alles pärast sööda sissepanemist. Enne tuleb aga tühi kuivatatud pakett kaaluda. Pake-

tid asetatakse portselankausiga üheks tunniks 100...105° juurde termostaati, siis eksikaatorisse ja kaalutakse need pärast jahtumist analüütilistel kaaludel. Nüüd kirjutatakse paketiile harilikult pliatsiga number ning pannakse neisse umbes 1 g sööta. Sööta ei kaaluta, vaid sulgenud paketi, asetatakse uuesti termostaati ja kuivatatakse kuivaks (vt. kuivaine määramist). Alles siis kaalutakse pakett koos söödaga.

Kuivatatud ja kaalutud paketid asetatakse ekstraktorisse, kus neid ekstraheeritakse nii nagu eespool kirjeldatud (vt. analüüsi käiku Soxhleti järgi). Pärast ekstraheerimist kuivatatakse rasvavabu pakette algul toatemperatuuril, siis termostaadis 100...105° juures, jahutatakse ja kaalutakse.

Vastuse leidmine. 1. Soxhleti analüüsi käiku kasutades saadakse järgmised andmed:

a) kaalutis=hülsi mass koos söödaga — hülsi mass,

b) toorrasva mass=Soxhleti kolvi mass pärast ekstraheerimist — Soxhleti kolvi mass enne ekstraheerimist.

Võttes toorrasva massi protsentuaalsesse suhtesse kaalutisega, saadakse õhukuiva sööda toorrasvasisaldus. Teades õhukuiva sööda kuivainesisaldust, arvutatakse välja sööda kuivaine toorrasvasisaldus ja leitakse vajaduse korral ka naturaalse sööda toorrasvasisaldus.

2. Lebedjantsevi ja Dmitrijeva analüüsi käigu puhul registreeritakse:

a) täiesti kuiva sööda kaalutis=paketi mass söödaga täidetult — tühja paketi mass,

b) kaalutise mass pärast ekstraheerimist.

Toorrasva massi leidmiseks lahutatakse esimesest (a) teine (b). Jagades toorrasva koguse kaalutise raskusega ja korrutades tulemust 100-ga, saadakse sööda kuivaine toorrasvasisaldus. Kui sööda kuivainesisaldus on teada, leitakse ka sööda toorrasvasisaldus. Selleks korrutatakse kuivaine toorrasvasisaldust sööda kuivainesisaldusega ja jagatakse korrutis 100-ga.

Näide. Toorrasva määramisel kasutati analüüsi käiku, mis on antud Lebedjantsevi ja Dmitrijeva poolt. Selleks valmistati filterpaberist pakett, mis kuivatatult kaalus 0,9820 g, söödaga täidetult ja kuivatatult 2,0112 g ning pärast ekstraheerimist ja kuivatamist 1,9428 g.

Missugune on sööda ja selle kuivaine toorrasvasisaldus, kui sööda kuivainesisaldus oli 22,47%?

1. Leiame täiesti kuiva sööda kaalutise raskuse:

$$2,0112 - 0,9820 = 1,0292 \text{ g.}$$

2. Leiame rasvavaba kaalutise raskuse:

$$1,9428 - 0,9820 = 0,9608 \text{ g.}$$

3. Leiame kaalutisest ekstraheerunud toorrasva koguse:

$$1,0292 - 0,9608 = 0,0684 \text{ g, või ka } 2,0112 - 1,9428 = 0,0684 \text{ g.}$$

4. Leiame sööda kuivaine toorrasvasisalduse:

$$\frac{0,0684 \cdot 100}{1,0292} = 6,64\%.$$

5. Leiame sööda toorrasvasisalduse:

$$\frac{6,64 \cdot 22,47}{100} = 1,49\%.$$

REAKTIIVID

● Etüüleeter, veevaba.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Missugune tähtsus on rasval loomade söödas?
2. Missugune erinevus on rasva ja toorrasva vahel?
3. Missuguste söötade analüüsil värvub eeter roheliseks või kollaseks?
4. Väikesesse filterpaberist tehtud paketti, mis kaalus 0,8242 g, kaaluti sööta. Pärast termostaadis kuivatamist kaalus pakett 1,6322 g, pärast ekstraheerimist ja kuivatamist 1,5938 g. Leidke sööda toorrasvasisaldus, kui selles oli 82,42% kuivainet.

5.7. LÄMMASTIKUVABADE EKSTRAKTIIVAINETE ARVUTAMINE

Kasutusel oleva söötade zootehnilise analüüsi skeemi kohaselt määratakse süsivesikutest üksnes toorkiud. Kergemini omastatavaid süsivesikuid (suhkrud, tärklis jms.) harilikult ei määrata, vaid nende üldkogus arvutatakse orgaanilise aine (kuivaine — tuhk) sisaldusest toorproteiini-, toorrasva- ja toorkiusisalduse äralahutamise teel. Zootehnilise analüüsi rajajad (Henneberg ja Stohmann) nimetasid selliselt leitud jääki lämmastikuvabadeks ekstraktiivaineteks, millena nad on tuntud tänaseni.

Näide. Söödas oli 5,21% tuhka, 18,24% toorproteiini, 26,05% toorkiudu ja 3,12% toorrasva. Leidke lämmastikuvabade ekstraktiivainete sisaldus, kui söödas oli 86,22% kuivainet.

Lahendus:

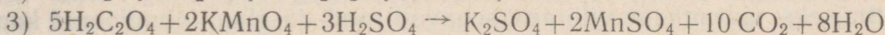
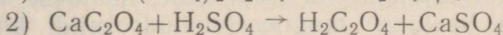
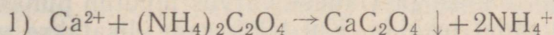
$$86,22 - (5,21 + 18,24 + 26,05 + 3,12) = 33,60\%.$$

Lämmastikuvabadel ekstraktiivainetel on loomade söötisel suur tähtsus, sest neist on energia kergesti kättesaadav. Teraviljade ja kartuli kuivaines on lämmastikuvabu ekstraktiivaineid palju.

5.8. KALTSIUMI MÄÄRAMINE

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Kaltsium on universaalne toitefaktor nii taimedele, loomadele kui ka inimesele. Loomade kaltsiumitarve on suhteliselt suur ning alati ei suuda söödad seda rahuldada. Seepärast võivad tekkida puudushaigused (osteomalaatsia, rahhiit). Et kaltsiumivaegust õigeaegselt ära hoida, selgitataksegi söötade zootehnilise analüüsi raamides ka nende kaltsiumisisaldust.

Söötades sisalduva kaltsiumi määramiseks kasutatakse peamiselt mahtanalüüsi. Esialgu sadestatakse tuhalahusest kaltsium oksalaadina, sade lahustatakse ning seejuures tekkinud oblikhappe tiitritakse kaaliumpermanganaadiga. Määramist iseloomustavad järgmised reaktsioonid:



Mahtanalüüsi kõrval on levima hakanud ka mõned teised määramismeetodid (leekfotomeetriline määramine), kuid teiste elementide segava mõju tõttu ei saa nendega sageli rahuldavaid tulemusi.

Analüüsi käik. Kaltsiumi määramiseks tuleb proov kõigepealt tuhas-tada. Harilikult kasutatakse aga toortuha määramisel saadavat tuhka. Tuhk lahustatakse 25%-lise soolhappega (võib kasutada ka kontsentreeritud hapet), mida lisatakse ettevaatlikult 5 ml. Ettevaatus on nõutav selle tõttu, et tuha lahustamisel tekib süsihappegaas. Et seejuures ei läheks analüüsimaterjali kaduma, niisutatakse tuhka enne happe lisamist destilleeritud veega. Destilleeritud veega üleloputatud klaaspulgaga segatakse tuhka niikaua, kuni enamik sellest lahustub. Lahustamise kiirendamiseks võib tiiglit ka tõmbekapis elektripliidil kuumutada. Seejärel tühjendatakse klaaspulga abil tiigli sisu 100-milliliitrisse mõõtekolbi (võib kasutada ka väiksemaid mõõtekolbe). Tiiglit pestakse mitu korda destilleeritud veega, valades selle jällegi mõõtekolbi. Lõpetanud tiigli pesemise, täidetakse mõõtekolb destilleeritud veega kriipsuni. Nüüd võetakse teine sama suur puhas mõõtekolb, asetatakse sellele lehter koos filterpaberiga ja filtreeritakse esimeses kolvis olev tuhalahus sinna. Filtreeritakse seni, kuni kogu lahus on filtrist läbi läinud. Sadet ei tohi pesta, vaid see visatakse ära. Ka ei täideta enam mõõtekolbi kuni kriipsuni. Sellise teguviisi õigustuseks on katseandmed, mis näitavad, et äravisatud sademesse jääb enam-vähem nii palju kaltsiumioone, kui neid oleks (mõõtekriipsuni) puudujäävas lahuses. Kui me täidaksime mõõtekolvi mõõtekriipsuni, siis jääksid sademega adsorbeerunud kaltsiumioonid arvest välja ja analüüsi tulemus annaks madalama kaltsiumisisalduse kui see tegelikult on.

Et samast tuhalahusest määratakse harilikult ka fosfor, siis võetakse

kaltsiumi määramiseks vaid osa lahusest. Seda osa ei saa täpselt määratleda, sest see sõltub algaalutisest ja proovi kaltsiumisisaldusest: kui tegemist on kaltsiumirikka prooviga, piisab 20 ml, kui aga proov on kaltsiumivaene, võetakse rohkem. Kui pipeteeriti 20 ml, siis vastab sellele $\frac{1}{5}$ kaalutist, teisel juhul aga mingi teine osa kaalutisest. Seda on vaja pärast kaltsiumisisalduse väljaarvutamisel arvestada.

Tuhalahus pipeteeritakse keeduklaasi ja asutakse sellest kaltsiumi välja sadestama. Selleks lisatakse:

- a) 3 ml 25%-list ammooniumkloriidilahust,
- b) 5 ml 30%-list sidrunhapet,
- c) 3 tilka metüülpunast.

Nüüd kuumutatakse lahust ligikaudu 70°-ni ja neutraliseeritakse 10%-lise ammooniumhüdrokksiidilahusega (lahuse värvus muutub punasest kollaseks). Seejuures ei tohi sadet tekkida. Kui tekib sade, lisatakse veel sidrunhapet. Ammooniumkloriidi lisatakse magneesiumhüdrokksiidi tekke vältimiseks, sidrunhape viib aga segavad raud- ja alumiiniumioonid kompleksühendisse, mis ei takista kaltsiumi määramist.

Seejärel lisatakse klaaspulgaga segades äädikhapet seni, kuni lahuse kollane värvus uuesti roosaks muutub, ja 15 ml küllastatud ammooniumoksalaadilahust. Äädikhape väldib magneesiumioksalaadi kaasasadestumist. Tekkivat sadet segatakse veidi aega klaaspulgaga, kaetakse keeduklaas uuriklaasi või filterpaberiga ja jäetakse sooja ruumi või termostaati vähemalt 4 tunniks seisma. Kaltsiumoksalaadi täielikuks väljasadestumiseks soovitatakse proovid jätta üle öö seisma.

Mõnedes laboratooriumides ei kasutata ammooniumkloriidi ja sidrunhapet. Nimelt ei sadestu raud ja alumiinium oksalaadina ka siis, kui lahuse pH ei ole üle 4,35. Vilunud silm võib indikaatori värvitooni järgi sellise pH väärtuse enam-vähem tabada (pöördepunkt, mille juures punane värvus hakkab kollaseks muutuma). Sel puhul kasutatakse järgmist analüüsi käiku:

- a) lisatakse 10 ml 10%-list äädikhapet,
- b) kuumutatakse ligikaudu 70°-ni,
- c) lisatakse 15 ml ammooniumoksalaadilahust,
- d) neutraliseeritakse 10%-lise ammooniumhüdrokksiidilahusega kuni sademe tekkimiseni,
- e) lisatakse 2...3 tilka metüülpunast ja ettevaatlikult veel nii palju ammooniumhüdrokksiidilahust, et lahuse värvitoon oleks parasjagu punaselt kollasele üleminev. Kui ammooniumhüdrokksiidilahust läks kogemata palju, lisatakse veidi äädikhapet.

Pärast kaltsiumoksalaadi täielikku sadestumist alustatakse filtreerimist. Et sade on võrdlemisi peeneteraline, valitakse tihe (sinise lindiga) filterpaber. Filtreerimisel ei kanta sadet kohe filtrile, sest see ummistab poore, vaid valatakse keeduklaasis sadet kattev vedelik ettevaatlikult filt-

rile. Valamisel kasutatakse sadestamisel keeduklaasi jäänud klaaspulga abi. Kui vedelik on ära valatud, lisatakse keeduklaasi 25...30 ml destilleeritud vett, millesse on lisatud mõni kristall ammooniumoksalaati. Ammooniumoksalaadi vääldib pestava sademe lahustumist (kaltsiumoksalaadi lahustuvkorrutis on suhteliselt kõrge). Sel viisil dekanteeritakse mitu korda, kontrollides seejuures filtraadi kloorisisaldust. Kloriidioon pärineb tuhalahusest, mille saamiseks kasutati soolhapet. Prooviks võetakse katseklaasi mõni tilk filtraati, tõstes lehtri koos filtriga korraks selle kohale. Seejärel lisatakse katseklaasi tilkhaaval lämmastikhappega hapestatud hõbenitraadilahust. Kui seejuures tekib valge sade (hõbekloriid) või hägu, tuleb kaltsiumoksalaadi sademe pesemist jätkata.

Kloriidioonist vabanemise järel peab lahti saama ka reaktiivi (ammooniumoksalaadi) liiast. Selleks valatakse keeduklaasi sademele külma destilleeritud vett, sellele ammooniumoksalaati lisamata. Nüüd kantakse kogu sade filtrile ja pestakse seda seni, kuni filtraat (proov katseklaasis) ei anna lämmastikhappega hapestamata hõbenitraadilahusega sadet. Lämmastikhappega hapestatud AgNO_3 -lahust ei tohi nüüd kasutada, sest oodatav sade ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$) on lämmastikhappes lahustuv.

Lõpetanud pesemise, juhitakse kaltsiumoksalaadi sade nõrga destilleeritud vee joa abil filtrilt keeduklaasi (kasutatakse sama keeduklaasi, millesse enne eraldati filtraat). Seejärel loputatakse filterpaber lahjendatud (1 : 3) väävelhappega, kogudes happe ja selles lahustunud sademeosad kaotuseta samuti keeduklaasi. Keeduklaasi lisatakse veel 5 ml 10%-list väävelhapet, soojendatakse ligikaudu 80° -ni (keeta ei või, sest siis laguneb oblikhape, mille hulka me tahame määrata). Nüüd asutakse tiitrima. Täidetakse bürett 0,1 N (võib ka 0,05 N) kaaliumpermanganaadilahusega, keeduklaasi alla asetatakse valge paber, et paremini märgata roosaka värvuse teket tiitrimisel. Tiitritakse ettevaatlikult, andes igakordse koguse kaaliumpermanganaadilahuse redutseerimiseks veidi aega (algul toimub valastumine aeglaselt, hiljem mõjuvad tekkinud Mn^{2+} -ioonid katalüsaatorina).

Paralleelselt analüüsitava prooviga tiitritakse ka pimekatset, mille tulemust arvestatakse lõppvastuse saamisel.

Vastuse leidmine. Analüüsitulemuse arvutamisel tuginetakse redoksreaktsioonile oblikhappe ja kaaliumpermanganaadi vahel. Et tiitritavat oblikhapet on sama palju, kui kulub kaaliumpermanganaati (mg-ekv-des), saame happe koguse kergesti teada: KMnO_4 -lahuse hulk $\text{ml} \times \text{KMnO}_4$ -lahuse normaalsus = KMnO_4 kogus mg-ekv. = $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kogus mg-ekv.

Oblikhappe mg-ekv. hulk on aga võrdne kaltsiumoksalaadi mg-ekv. hulga, samuti ka kaltsiumi mg-ekv. hulga. Korrutades leitud mg-ekv. hulga kaltsiumi ekvivalendiga (praktiliselt 20), saadakse kaltsiumi kogus tiitritud lahuses milligrammides. Viies selle suhtesse osakaalutisega, leitakse kaltsiumisisaldus analüüsitud proovis.

Näide. Tuhastamiseks võeti 2,1232 g õhukuiva sööta. Tuhalahus valmistati 100-milliliitrisel mõõtekolvis, kust kaltsiumi sadestamiseks pipeteeriti 20 ml. Tiitrimisel kulus 5,2 ml 0,05 N KMnO_4 -lahust. Pimekatse tiitrimiseks läks 0,3 ml tiitrimislahust.

1. Kõigepealt arvutame kaltsiumi hulga mg-ekv-des:

$$5,2 \cdot 0,05 - 0,3 \cdot 0,05 = 0,245 \text{ mg-ekv.}$$

2. Siit saame kaltsiumi hulga milligrammides:

$$0,245 \cdot 20 = 4,9 \text{ mg.}$$

3. Leiame osakaalutise:

$$2,1232 \cdot \frac{20}{100} = 0,4246 \text{ g.}$$

4. Leiame kaltsiumisisalduse:

$$\frac{4,9}{0,4246} = 11,54 \text{ g/kg.}$$

Harilikult väljendatakse söötade kaltsiumisisaldust grammides 1 kg kuivaine kohta. Selleks tuleb saadud arvu jagada õhukuiva sööda kuivaineprotsendiga ja jagatist korrutada 100-ga. Kui toodud näites oleks õhukuiva sööda kuivainesisaldus 84,68%, siis 1 kg sööda kuivainet sisaldaks $11,54 : 0,8468 = 13,63$ g kaltsiumi. Sööda enda kaltsiumisisalduse saame, kui viimast arvu korrutame sööda kuivainesisaldusega ja jagame tulemuse 100-ga.

REAKTIIVID

- Soolhappe 25%-line lahus.
- Äädikhappe 10%-line lahus.
- Ammooniumkloriidi 25%-line lahus.
- Sidrunhappe 30%-line lahus.
- Ammooniumhüdroksiidi 10%-line lahus.
- Ammooniumoksalaadi küllastatud lahus (ca 40 g $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ühes liitris).
- Metüülpunane.
- Kaaliumpermanganaadi 0,05 või 0,1 N lahus.
- Hõbenitraadi 5%-line lahus.
- Hapestatud hõbenitraadi 5%-line lahus. Hapestamiseks lisatakse AgNO_3 vesilahusele mõni tilk lämmastikhapet.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Missugune tähtsus on kaltsiumil taimede elus?
2. Missugune tähtsus on kaltsiumil loomade toitumisel?
3. Missugused taimed on suhteliselt kaltsiumirikkad?
4. Missugused taimeosad (varred, lehed või seemned) on kaltsiumirikkad?
5. Selgitage, miks iga tiitrimisel kulutatud milliliiter 0,05 N kaaliumpermanganaadi lahust vastab 1 mg kaltsiumile.
6. Tuhastamiseks kaaluti 2,4658 g sööta, mille kuivainesisaldus oli 87,25%. Tuhk

lahustati 50-milliliitrises mõõtekolvis, kaltsiumi määramiseks tarvitati sellest 20 ml. Tiitrimisel kulus 10,2 ml 0,05 N kaaliumpermanganaadilahust (pimekatseks 0,2 ml). Kui suur on sööda kuivaine kaltsiumisisaldus?

7. Kuidas muutub mangaani valents tiitrimisel?

5.9. FOSFORI MÄÄRAMINE

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Fosfor on nii taimede kui ka loomade toitumisel väga tähtis element. Ainevahetusreaktsioonides on reageeriv orgaaniline aine enamasti alati fosforileerunud, see tähendab temaga on liitunud H_2PO_3 -rühm. Selle rühma liitumisel võib tekkida side, mis on väga energiarikas. Niisugused sidemed on organismi energiaakumulaatorid.

Üsna sageli on muld ja sellel kasvanud taimed fosforivaesed, mistõttu söödad ei rahulda loomade fosforitarvet. Fosfori puudusel võib loomadel tekkida aga tõsiseid ainevahetushäireid. Et neid vältida, peab tundma kõigepealt söötade fosforisisaldust. Söödaratsioonide kontroll nende fosforisisalduse järgi kuulub lahutamatu loomade söötmise igapäevasesse praktikasse.

Söötades sisalduv fosfor määratakse samast soolhappelisest tuhalahusest kust kaltsiumgi. Määramisviise on aga mitu. Varem määrati fosforit mahtanalüütiliselt, praegu aga harilikult kolorimeetriliselt. Mõlemal juhul kasutatakse reaktiivina ammooniummolübdaati.

5.9.1. KOLORIMEETRISED MEETODID

Et fosfor on kasutatavate reaktiivide suhtes võrdlemisi tundlik, siis kulub teda kolorimeetriliseks määramiseks väga vähe, mistõttu tuhalahust tuleb tihti lahjendada. Kui määratakse sinise kompleksühendi kaudu (molübdaatmeetodil), siis peaks 100 ml värvilist lahust sisaldama 0,01...0,1 mg fosforit, kui aga kollase kompleksühendi abil (molübdaatvanadaatmeetodil), siis 0,2...2 mg.

5.9.1.1. Fosfori määramine sinise kompleksühendi põhjal

Fosfor reageerib ammooniummolübdaadiga, andes reaktsioonitingimustest sõltuvalt kas kollase sademe (vt. lk. 158) või sinise, vees lahustuva kompleksühendi. Viimane tekib siis, kui reaktsioonist võtab osa ka mõni tugev taandaja, mis muudab kuuevalentse molübdeeni madalama valentseks. Taandajana kasutatakse hüdrokiinoni, tina(II)kloriidi, amidooli, metooli või askorbiinhapet.

Analüüsi kõik. 100-milliliitrisse mõõtekolbi pipeteeritakse, olenevalt proovi fosforisisaldusest, 1...5 ml tuhalahust. Sellele lisatakse ligikaudu 75 ml destilleeritud vett, 10 ml 2,5%-list ammooniummolübdaadilahust ja 1 ml 0,5%-list hüdrokiinooni. Hüdrokiinooni asemel lisatakse sageli 6 tilka tina(II)kloriidi lahust. Kolvi sisu loksutatakse ettevaatlikult segi ning täidetakse seejärel destilleeritud veega kuni mõõtekriipsuni. 30 minuti möödudes kolorimeetreeritakse lahus, kasutades kollast (ФЭК-М) tagavara-valgusfiltrit ja 3-sentimeetrilist küveti.

Kui kolorimeetreeritakse fotoelektrilise kolorimeetriga, läheb analüüsi tulemuse väljatoomiseks vaja kaliibrimiskõverat. See valmistatakse antud kolorimeetri kohta enne, kui temaga üldse hakatakse fosforit määrama. 100-milliliitrisse mõõtekolbi mõõdetakse vastavalt 0, 1, 2, 5, 10 ja 15 ml kaaliumdivesinikfosfaadi töölahust, iga kogus kahte mõõtekolbi (kõik analüüsid, nende seas ka kaliibrimiskõvera kujundamiseks tehtavad mõõtmised, tehakse alati kahes korduses). Kõikidesse kolbidesse lisatakse samad reaktiivid, mis on uuritava lahuse analüüsil eespool näidatud.

Kasutades prismakolorimeetrit, tehakse võrdluslahus enam-vähem samasuguse fosforisisaldusega kui on uuritav värviline lahus. Võib valmistada ka mitu võrdluslahust, kasutades mõõtmisel niisugust, mille värvus uuritava lahuse omaga kõige paremini kokku langeb.

Vastuse leidmine. Fotoelektrilist kolorimeetrit kasutades saadakse lineaarne kaliibrimiskõver. Seepärast arvutatakse faktor, mida kasutatakse uuritava lahuse mõõtmisel fikseeritud ekstinktsiooni üleviimiseks fosfori milligrammideks (lk. 70). Sööda fosforisisalduse leidmiseks viiakse viimane suhtesse osakaalutisega analoogiliselt kaltsiumisisalduse väljaarvutamise (lk. 204).

Kui mõõtmine toimub prismakolorimeetri abil, siis arvutatakse uuritava lahuse kontsentratsioon lk. 66 toodud võrrandi kohaselt.

REAKTIIVID

● **Ammooniummolübdaadilahus, 2,5%-line.** Selle valmistamiseks võetakse liitrisse mõõtekolbi 25 g ammooniummolübdaati. Lisatakse veidi destilleeritud vett ning seejärel 28 ml kontsentreeritud väävelhapet. Pärast seda täidetakse kolb destilleeritud veega mõõtekriipsuni. Lahus on tarvituskõlblik kuu aja jooksul.

● **Hüdrokiinoonilahus, 0,5%-line.**

● **Tina(II)kloriidi lahus.** 2,5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lahustatakse 100 ml-s 10%-lises soolhappes. Kui lahus jääb sogaseks, filtreeritakse see. Lahusesse asetatakse tinatükk, mis hoiab lahuse kasutamiskõlblikuna pikema aja kestel.

● **Standardlahus.** 4,393 g KH_2PO_4 lahustatakse destilleeritud veega ühe liitri mahuni. Sellise lahuse ühes liitris on 1 g fosforit. Edasi lahjendatakse saadud lahust 10 korda. Seega sisaldab 1 ml töölahust 0,1 mg fosforit.

5.9.1.2. Fosfori määramine kollase kompleksühendi põhjal

Kui fosfori määramisel kasutada ammooniummolübdaadi kõrval teise reaktiivina ammooniumvanadaati, tekib (lämmastikhappelises keskkonnas) kollane, vees lahustuv kompleksühend.

Analüüsi käik. 50-milliliitrisse mõõtekolbi pipeteeritakse 10 ml tuhalahust, millele lisatakse 10...20 ml destilleeritud vett, 5 ml lämmastikhapet ja pärast keemiseni soojendamist 5 ml ammooniumvanadaadi- ning 5 ml ammooniummolübdaadilahust. Seejärel täidetakse kolvid destilleeritud veega mõõtekriipsuni. Reaktsiooni täielikuks kulgemiseks jäetakse mõõtekolvid järgmise päevani seisma. Tekkinud kollane kompleksühend on stabiilne ja seda võib kolorimeetreerida ka 1...2 nädala möödudes.

Lisatavad reaktiivid mõõdetakse bürettidest, mis kinnitatakse ühele laboratooriumistatiivile.

Fotoelektriliseks kolorimeetreerimiseks kasutatakse sinist valgusfiltrit ja 2-sentimeetrist küvetti. Kaliibrimiskõvera (ei ole lineaarne) kujundamiseks pipeteeritakse 50-milliliitristesse mõõtekolbidesse vastavalt 0, 1, 3, 5, 10 ja 15 ml kaaliumdivesinikfosfaadi töölahust.

Vastuse leidmine. Kaliibrimiskõvera abil leitud fosforisisaldus vastab osakaalutisele. Jagades kaliibrimiskõveral loetud fosforihulga milligrammides osakaalutisega (g-des), saame proovi fosforisisalduse mg-des 1 g kohta (söödas väljendatakse g-des 1 kg kohta). Edasi võib leida fosforisisalduse sööda kuivaines.

Uuritavat lahust ei saa võrrelda üheainsa standardlahusega (prisma-kolorimeetris), sest kollase kompleksühendi värvitooni intensiivsuse ja tema kontsentratsiooni vaheline seos ei ole lineaarne.

REAKTIIVID

● **Lämmastikhape,** kontsentreeritud hape lahjendatakse destilleeritud veega vahekorras 1 : 2.

● **Ammooniumvanadaadilahus, 2,5%-line.** 2,5 g ammooniumvanadaati lahustatakse 0,5 liitris soojas destilleeritud vees. Pärast keetmist lisatakse 20 ml kontsentreeritud lämmastikhapet ja täidetakse liitrine mõõtekolb destilleeritud veega kuni kriipsuni.

● **Ammooniummolübdadilahu, 5%-line.** 50 g ammooniummolübdadi lahustatakse ca 0,75 liitri 60°-ni soojendatud destilleeritud veega. Mahajahutatult viiakse lahus liitrisse mõõtekolbi ja täidetakse destilleeritud veega mõõtekriipsuni.

5.9.2. MAHTANALÜÜTILINE MEETOD

Fosforisisalduse määramiseks tuhastatakse muhvelahjus 1...2 g sööta. Kui fosfor määratakse samas soolhappelises tuhalahuses kus kaltsiumgi, siis pipeteeritakse sellest ligikaudu 2...10 mg fosforit (kalkuleerida fosforisisalduse tabelite alusel) sisaldav kogus keeduklaasi. Sellele lisatakse 50 ml 50%-list ammooniumnitraadilahust, kuumutatakse elektripliidil või gaasitulel (asbestvõrgul) keemahakkamiseni ja lastakse pipetist peene joana 25 ml ammooniummolübdadilahust. Reaktiivi lisamisel segatakse lahust klaaspulgaga. Segamist jätkatakse ka pärast reaktiivi lisamist 1...2 minuti jooksul. Seejärel kaetakse keeduklaas valge paberi või uuriklaasiga ning jäetakse vähemalt 2...3 tunniks seisma. Klaaspulk jääb klaasi.

Sademe käsitlust on kirjeldatud lk. 159.

Vastuse leidmine. Vastuse leidmiseks arvutatakse kõigepealt, mitu mg-ekv. naatriumhüdroksiidi kulus sademe lahustamiseks. Seejärel korrutatakse mg-ekv. hulka 1,107-ga ja saadakse fosfori kogus milligrammides. Kordaja 1,107 tuleb sellest, et kahe reageeriva fosforiaatomi mass ($2 \cdot 30,98 = 61,96$) on jagatud 56-ga (reaktsioonist osavõtivate naatriumhüdroksiidi molekulide arv).

Viies leitud fosforihulga suhtesse osakaalutisega (g-des), arvutatakse õhukuiva sööda fosforisisaldus g-des 1 kg kohta. Siit edasi tuuakse välja sööda ja selle kuivaine fosforisisaldus.

Näide. Tuhastati 6,2404 g õhukuiva sööta. Tuhalahus valmistati 100 ml suuruses mõõtekolvis, millest fosfori määramiseks pipeteeriti 25 ml. Sade lahustati 50 ml 0,2 N naatriumhüdroksiidiga, tagasitiitrimiseks kulus 15,3 ml 0,1 N soolhapet. Missugune on sööda fosforisisaldus, kui sööda esialgne kuivainesisaldus oli 78,22% ja õhukuiva sööda kuivainesisaldus 90,28%?

1. Leiame osakaalutise:

$$\frac{6,2404 \cdot 25}{100} = 1,5601 \text{ g.}$$

2. Leiame sademe lahustumiseks kulunud naatriumhüdroksiidi koguse mg-ekv-des:
 $50 \cdot 0,2 - 15,3 \cdot 0,1 = 8,47 \text{ mg-ekv.}$

3. Leiame fosfori hulga mg-des:

$$8,47 \cdot 1,107 = 9,38 \text{ mg.}$$

4. Leiame õhukuiva sööda fosforisisalduse:

$$9,38 : 1,5601 = 6,01 \text{ mg/g} = 6,01 \text{ g/kg.}$$

5. Leiame sööda kuivaine fosforisisalduse:

$$\frac{6,01 \cdot 100}{90,28} = 6,66 \text{ g/kg.}$$

6. Leiame sööda fosforisisalduse:

$$\frac{6,01 \cdot 78,22}{100} = 4,70 \text{ g/kg.}$$

REAKTIIVID

● Ammooniumnitraadi 50%-line lahus.

● Ammooniummolübdadi 10%-line lahus.

● Naatriumhüdroksiidi 0,2 N lahus.

● Soolhappe 0,1 N lahus.

● Fenoolftaleiin.

● Formaliini 25%-line lahus. 63 ml 40%-list formaliini neutraliseeritakse 100-milliliitrises mõõtekolvis naatriumhüdroksiidi tiitrimislahusega fenoolftaleiini juuresolekul ja täidetakse destilleeritud veega mõõtekriipsuni.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Milleks vajavad taimed fosforit?
2. Milleks vajavad loomad fosforit?
3. Missugused taimed on fosforirikkad, missugused fosforivaesed?
4. Mida kasutatakse fosfori määramisel põhireaktiivina?
5. Miks peab kolorimeetriliseks määramiseks valmistama ka standardlahuseid?
6. Kas fosfori kollase kompleksühendi kolorimetreerimisel saadakse sirge või langev kaliibrimiskõver?
7. Mida nimetatakse ekstinktsiooniks?
8. Tuhastati 2,0424 g õhukuiva sööta. Tuhalahust valmistati 100 ml, millest fosfori määramiseks võeti 50 ml suurusesse mõõtekolbi 20 ml. Kaliibrimiskõveralt loeti fosforisisalduseks 0,78 mg. Leidke sööda ja selle kuivaine fosforisisaldus, kui õhukuivas söödas oli 91,20% kuivainet ja söödas oli õhukuiva ainet 82,38%.
9. Tuhastati 1,8942 g päevalille ekstraktsioonijahu. Tuhalahust valmistati 100 ml. Mitu korda on vaja tuhalahust lahjendada, et selles saaks fosforisisaldust määrata kollase kompleksühendi abil?
10. Fosfori mahtanalüütiliseks määramiseks tuhastati 1,2428 g õhukuiva sööta (esi-algne kuivainesisaldus 22,42%, õhukuiva sööda kuivainesisaldus 89,68%). Kollane sade lahustati 8 ml 0,5 N NaOH-ga ning aluse liia tagasitiitrimiseks kulus 9,6 ml 0,1 N H₂SO₄. Kui suur on sööda ja selle kuivaine fosforisisaldus?

5.10. KAROTIINI MÄÄRAMINE MURRI JÄRGI

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Karotiin on provitamiin, mida loomad kasutavad A-vitamiini sünteesiks. Karotiinirikkad on haljassöödad, hea hein ja silo.

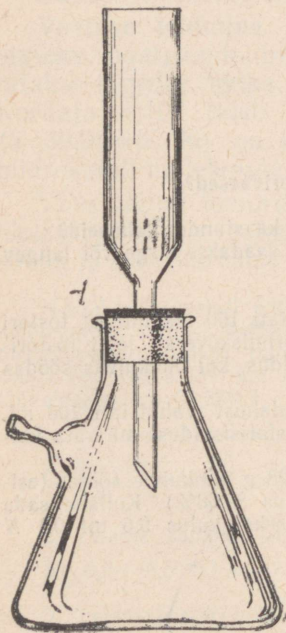
Karotiin lahustub rasvas, kuid oma vitamiinse iseloomu ja suhteliselt väikese sisalduse tõttu ei ole tal toorrasva koguses olulist tähtsust.

Analüüsi käik. Olenevalt karotiinisaldusest kaalutakse 1...3 g sööta ja hõõrutakse liiva abil uhmris hästi peeneks. Mida peenemaks suudetakse söödaosakesed hõõruda, seda täielikum ja kiirem on värvainete (nende hulgas ka karotiini) väljaekstraheerimine. Värvainete lahustina kasutatakse atsetooni.

Peenestatud materjal kantakse Bunseni kolvile asetatud klaasfilterleht-rile. Nüüd valatakse lehtrisse väikeste portsjonite (5...7 ml) kaupa atsetooni kuni värvainete täieliku lahustumiseni. Harilikult kulub selleks 50...100 ml. Ekstraheerimise lõpul loputatakse lehtril olevat sööta vähesel kogusel bensiiniga. Filtraat, milles on lahustatud karotiin, valatakse 250...500-milliliitrisse jaotusleht-risse. Kolbi pestakse mitu korda bensiiniga, mis seejärel valatakse samuti jaotusleht-risse.

Atsetooni eraldamiseks valatakse seina mööda jaotusleht-risse väikeste portsjonite kaupa vett. Et vältida emulsiooni tekkimist, võib lisada jaotusleht-risse mõni kristall naatriumsulfaati või kontsent-reeritud keedusoolalahust. Et vesi on raskem kui orgaanilised lahendused, siis koguneb see jaotus-lehtri põhja, kust see välja lastakse. Vee toimel kaotab atsetoon võime pigmente kinni pidada ja need lähevad nüüd üle kõige ülemisse, s. o. ben-siini kihti. Värvitu atsetoonilahus lastakse jaotus-lehtrist välja. Atsetooni täielikuks kõrvaldamiseks tuleb jaotusleht-risse valada vett ligikaudu 10 korda.

Seejärel asutakse karotiini eraldamisele teis-test värvainetest. Selleks kasutatakse erilist ad-sorptsioonitoru, mis asetatakse Bunseni kolvile (joonis 60). Toru laiema osa põhja pannakse vati-tükk ja sellele 4...7-sentimeetrine kiht adsor-benti (Al_2O_3 , MgO). Adsorbent peab klorofüllil jt.



Joon. 60. Bunseni kolb adsorptsioonitoruga.

värvaineid kinni, karotiini laseb aga läbi; see kogutakse kolbi. Et filtreerimist kiirendada, ühendatakse Bunseni kolb vaakuumseadeldisega.

Jaotuslehtrist lastakse järelejäänud bensiinifraktsioon esialgu väikesesse mõttesilindrisse, sealt valatakse see adsorptsioonitorusse. Silindrit loputatakse mitu korda bensiiniga, valades selle seejärel samuti adsorptsioonitorusse.

Karotiini adsorptsioonitorust läbimise üle otsustatakse tema kollase värvuse järgi. Kui kolbi laskuvad tilgad muutuvad värvusetuks, võib karotiini eraldamist lõppenuks lugeda, kui aga vedelik kolvis on roheline, pole adsorbent oma ülesannet täitnud (klorofüll on karotiiniga koos läbi tulnud) ja tööd tuleb uuesti alustada.

Karotiini analüüsil on eriti oluline adsorbendi kvaliteet. Adsorbent peab olema kuiv ja puhas. Kontrolliks soovitakse lasta adsorptsioonitorust läbi porgandi- ja tomatimahla. Porgandimahl sisaldab karotiini, tomatimahl peale selle aga veel lükopiini. Kui adsorbent laseb läbi karotiini, lükopiini aga mitte, siis on ta sobiv karotiini määramiseks kõikides söötades.

Bensiinis lahustunud karotiini määratakse kolorimeetriliselt. Kaliibrimiskõvera valmistamiseks kasutatakse puhast β -karotiini, viimase puudumisel aga üsna sageli asobensooli või kaaliumdikromaati. Mõlema nimetatud aine lahus on kollane ja nende värvuse intensiivsus on β -karotiini lahuse värvusega täpselt võrreldud. Kui lahustada 14,5 mg asobensooli 100 ml 96%-lises alkoholis, siis sellise lahuse värvuse intensiivsus vastab niisuguse β -karotiini lahuse intensiivsusele, mille kontsentratsioon on 2,35 mg/l. Kui kasutatakse kaaliumdikromaati, siis võib standardlahuse valmistamiseks lahustada seda 360 mg 500 ml destilleeritud vees. Selline lahuse värvuse intensiivsus vastab karotiinilahuse omale, mille ühes liitris on 4,16 mg karotiini.

Vastuse leidmine. Kui kolorimetreerimiseks kasutati prismakolorimeetrit, arvutatakse sööda karotiinisaldus nii nagu näidatud lk. 66. Fotoelektrilist kolorimeetrit kasutades saadakse karotiinisaldus kaliibrimiskõveralt vastavalt analüüsitava proovi ekstinktsioonile. Komparaatori kasutamisel valmistatakse võrdluslahused järgmiselt:

Võrdluslahuse nr.	$K_2Cr_2O_7$ -lahust (ml)	Vett (ml)	Vastab karotiinile (mg/l)
1	10	0	4,16
2	9	1	3,74
3	8	2	3,33
4	7	3	2,91
5	6	4	2,50
6	5	5	2,08
7	4	6	1,67
8	3	7	1,25
9	2	8	0,83
10	1	9	0,42

Vastus antakse milligrammides 1 kg sööda kohta, korrutades kolorimeeritud bensiinifraktsiooni mahu (ml) selle karotiinisaldusega (mg/ml) ja jagades kaalutisega (kg!).

REAKTIIVID

● **Atsetoon.**

● **Bensiin.**

● **Naatriumsulfaat, veevaba.**

● **Alumiiniumoksiid või magneesiumoksiid.** Adsorbent valmistatakse vahetult enne analüüsi. Selles peab olema 9...10% niiskust. Niiskuseisalduse määramiseks kuivatatakse adsorbendi kaalutist 100...105° juures. Kui niiskusesisaldus on väiksem, lastakse tal niiskuda eksikaatorisse paigutatud veenõu kohal või lisatakse vajalikul määral vett. Kui adsorbendi veesisaldus on aga kõrgem, kuivatatakse seda vajaliku kuivainesisalduse saavutamiseni 100...105° juures.

● **Kaaliumdikromaadi- või asobensoolilahus** (kontsentratsioon on toodud lk. 211).

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Missugust ülesannet täidab karotiin taimedes?
2. Mispärast nimetatakse karotiini provitamiiniks?
3. Miks peetakse põllumajandusloomade söötmisel silmas söötade karotiinisaldust?
4. Mis on adsorbent?
5. Missugused ühendid ekstraheeruvad bensiiniga veel peale karotiini?
6. Mida peab tegema veerikaste söötadega enne ekstraheerimist?
7. Missugustest söötadest karotiini määratakse, missugustest mitte?
8. Miks kasutatakse karotiini määramisel standardlahusena kaaliumdikromaati või asobensooli?

5.11. SILO KVALITEEDI MÄÄRAMINE

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Silo söödavus ja toiteväärtus sõltuvad tema orgaaniliste hapete sisaldusest ja pH-st. Et teiste söötade analüüsil orgaanilisi happeid ja pH-d ei määrata, siis üldises söötade zootehnilise analüüsi skeemis (lk. 181) nende määramine puudub.

Hea silo on madala pH väärtusega (4,0...4,2) ning selles on ligikaudu 2% vabu orgaanilisi happeid, millest $\frac{2}{3}$... $\frac{3}{4}$ moodustab piim- ja $\frac{1}{4}$... $\frac{1}{3}$ äädikhape. Heas silos ei või esineda võihapet, halvas silos leidub seda aga 0,2...0,3%.

Silo pH määramine. Praktilistes tingimustes määratakse silo pH indikaatorpaberi (universaalindikaatori) abil. Määramiseks vajaliku leotise valmistamiseks täidetakse suurem keeduklaas poolest saadik peeneks (kuni 2 cm) lõigatud siloga ja valatakse keedetud destilleeritud veega üle. Silo

segatakse veega hästi segi ja jäetakse 15...20 minutiks seisma, seejärel filtreeritakse. Filtraadist määratakse silo pH.

Kui vajalikku indikaatorpaberit laboratooriumis ei ole, võib kasutada indikaatorlahust. Niisuguseid universaalseid indikaatorlahuseid on kirjelatud eespool, kuid silo pH määramiseks sobib ka indikaatorsegu, milles on võrdses koguses broomtümoolsinist ja metüülpunast. Kui silo pH on 4,2 või vähem, siis värvub selle leotis indikaatori mõjul punaseks, oranžikas värvitoon on leotisel, mille pH on 4,6...5,1, kollane — 5,1...6,1, roheline — 6,4...7,2.

Silo tiitritava happesuse määramine. 100 g peenestatud silo pannakse liitrisse mõõtekolbi. Konservandina lisatakse 0,5 ml toluooli või kloroformi. Seejärel täidetakse kolb kuni mõõtekriipsuni destilleeritud veega, mida on keedetud 20 minuti jooksul. Pärast 12...24-tunnist seismist filtreeritakse ekstrakt.

Erlenmeyeri kolbi mõõdetakse 50 ml filtraati (see vastab 5 g silole), lisatakse 3 tilka fenoolftaleiini ja tiitritakse 0,05 N naatriumhüdrokksiidiga. Kui filtraat on nii tume, et värvitooni muutus pole määratav, kasutatakse tiitrimisel lakmuspaberi abi. Kontrolliks lastakse üks tilk uuritavat lahust punasele lakmuspaberile. Kui tilga laskumiskoha ümber tekib sinine rõngas, tuleb tiitrimine lõpetada. Kui aga sinist oreooli ei teki, lisatakse bürestist veel veidi naatriumhüdrokksiidi ja tehakse uus proov lakmuspaberil.

Vastus väljendatakse 0,1 N naatriumhüdrokksiidi milliliitrites 100 g silo kohta.

Vabade silohapete määramine. 500...750-milliliitrisse Wurtzi kolbi mõõdetakse 200 ml filtraati. Kolb ühendatakse Liebigi jahutajaga, mille teise otsa asetatakse 100-milliliitrine mõõtekolb, mis on destillaadi vastuvõtjaks.

Destilleeritakse seni, kuni vastuvõtjasse koguneb täpselt 100 ml destillaati. Jahtunud destilleerimiskolbi lisatakse 100 ml destilleeritud vett ja korraldatakse destillatsiooni. Samuti talitatakse veel kolmas kord. Seejärel (või fraktsiooni kogumise ajal) tiitritakse eraldi iga destillaadikogus, valades selle enne keeduklaasi. Tiitritakse 0,05 N või 0,1 N naatriumhüdrokksiidiga fenoolftaleiini manulusel.

Destillaadis on äädik- ja võihapet. Nende koguse leidmiseks kasutatakse võrrandeid:

$$1) \bar{A} = 3,9620(A_2 + A_3) - 1,3724A_1$$

$$2) V = 2,0641A_1 - 1,9920(A_2 + A_3)$$

Võrrandis on kasutatud järgmisi tähiseid:

$\bar{A}$ — äädikhape (mg-ekv.)

V — võihape (mg-ekv.)

A_1, A_2, A_3 — tiitrimiseks kulunud NaOH-kogus (mg-ekv.) vastavalt kolmele destillaadile.

Vaba äädik- ja võihappe kaalulise koguse leidmiseks (mg-des) on vaja mg-ekv. kogus korrutada vastavalt 60- ja 88-ga. Et välja arvutada nende sisaldust silos, tuleb kõigepealt leida osakaalutis (s. o. $\frac{1}{5}$ kaalutisest) ning võtta leitud hapete kogused sellega protsentuaalsesse suhtesse.

Vabade ja seotud silohapete (äädik- ja võihape) summa määramine. Et osa äädik- ja võihapest ei destilleeru otseselt, siis vabastatakse need enne mineraalhappe mõjul. Mineraalhappena kasutatakse kontsentreeritud väävelhapat, mida lisatakse destilleerimiskolbi mõõdetavale 200 g filtraadile 5 ml. Kogu destilleerimisprotsess on analoogiline juba kirjeldatuga. Ka arvutuskäik on eelnevaga sarnane.

Kui nii leitud vabade ja seotud hapete summast lahutada vabade hapete sisaldus, saadakse seotud hapete sisaldus.

Piimhappesisalduse väljaarvutamine. Tiitritud happesus summeerub piimhapest ja lenduvatest (üledestilleeritavatest) hapetest. Seepärast silo piimhappesisaldust ei määrata otseselt keemilisel teel, see leitakse vahe kaudu:

$$P = U - L,$$

kus P — vaba piimhappe kogus (mg-ekv.);

U — hapete kogusumma (mg-ekv.) = tiitrimiseks kulunud aluse kogus mg-ekv.-des;

L — vaba äädik- ja võihappekogus (mg-ekv.).

Kõik arvestused tehakse 100 g silo kohta.

Leidnud piimhappekoguse mg-ekv.-des, korrutatakse seda 90-ga ning saadakse selle kogus mg-des. Viimast 1000-ga jagades leitakse silo piimhappesisaldus protsentides.

Seotud piimhappe kogust sel meetodil ei määrata.

Näide. Silo tiitritava happesuse määramisel kulus 50 ml filtraadi neutraliseerimiseks (fenooltaleiini järgi) 17,0 ml 0,05 N NaOH-d. Lenduvate silohapete üledestilleerimisel saadud kolme fraktsiooni tiitrimisel kulus vastavalt 9,2; 5,0 ja 3,2 ml 0,05 N NaOH-d, kui määrati vabu happeid, ja 12,8; 7,2 ning 4,2 ml 0,05 N NaOH-d, kui määrati lenduvate silohapete kogusummat. Arvutame hapete sisalduse silos.

1. Leiame silo tiitritava happesuse:

50 ml filtraadis oli $17,0 \cdot 0,05 = 0,85$ mg-ekv. happeid

$$1000 \text{ „ „ „ } \frac{0,85 \cdot 1000}{50} = 17 \text{ „ „ „}$$

(1000 ml filtraati vastab 100 g silole).

Märkus: On kerge näha, et tiitritav happesus (mg-ekv.-des) on arvuliselt võrdne tiitrimisel kulunud 0,05 N NaOH milliliitrite arvuga. Seepärast langeb esimene arvutus-tehe praktiliselt ära.

2. Väljendame üledestilleeritud fraktsioonide happesuse mg-ekv-des:

$$9,2 \cdot 0,05 = 0,46$$

$$12,8 \cdot 0,05 = 0,64$$

$$(5,0 + 3,2) \cdot 0,05 = 0,41$$

$$(7,2 + 4,2) \cdot 0,05 = 0,57$$

Nüüd korrutame saadud arve veel 5-ga, sest üledestilleerimiseks kasutati $\frac{1}{5}$ filtraa-

dist (200 ml 1000 ml-st).

Saame vastavalt: 2,30 mg-ekv.

3,20 mg-ekv.

2,05 „ „

2,85 „ „

3. Leiame vaba äädikhappe sisalduse:

a) $3,9620 \cdot 2,05 - 1,3724 \cdot 2,30 = 4,966$ mg-ekv., ✓

b) $\frac{4,966 \cdot 60}{1000} = 0,30\%$.

4. Leiame vaba võihappe sisalduse:

a) $2,0641 \cdot 2,30 - 1,9920 \cdot 2,05 = 0,664$ mg-ekv.,

b) $\frac{0,664 \cdot 88}{1000} = 0,06\%$.

5. Leiame vaba piimhappe sisalduse:

a) $17 - (4,966 + 0,664) = 11,37$ mg-ekv.,

b) $\frac{11,37 \cdot 90}{1000} = 1,02\%$.

6. Leiame äädikhappe kogusisalduse:

a) $3,9620 \cdot 2,85 - 1,3724 \cdot 3,20 = 6,900$ mg-ekv.,

b) $\frac{6,900 \cdot 60}{1000} = 0,41\%$.

7. Leiame seotud äädikhappe sisalduse:

$0,41 - 0,30 = 0,11\%$.

8. Leiame võihappe kogusisalduse:

a) $2,0641 \cdot 3,20 - 1,9920 \cdot 2,85 = 0,928$ mg-ekv.,

b) $\frac{0,928 \cdot 88}{1000} = 0,08\%$.

9. Leiame seotud võihappe sisalduse:

$0,08 - 0,06 = 0,02\%$.

REAKTIIVID

● Toluool või kloroform.

● Fenoolftaleiin.

● Naatriumhüdrokksiidi 0,05 N tiitrimislahus.

● Väävelhape, kontsentreeritud (tihedus 1,84).

● Universaalindikaator või indikaatorpaber.

1. Missugused happed tekivad silo normaalsel käärimisel?
2. Kui palju sisaldab hea silo happeid?
3. Kas silohapped on loomade tervisele ohtlikud?
4. Kuidas hinnata silo kvaliteeti väliolukorras?
5. Miks nimetatakse mõningaid silohappeid ka «lenduvateks» hapeteks? Missugu-
seid?

5.12. SÖÖTADE KEEMILISE ANALÜÜSI ANDMETE KASUTAMINE TOITEVÄÄRTUSE HINDAMISEL

Söötaade toiteväärtus on kompleksne mõiste. Ühelt poolt on selle määrajaks sööda, teiselt poolt aga looma omadused. Eri liiki ja eri vanu-
sega loomad kasutavad üht ja sama sööta väga erineva tulemusega. Mälet-
sejalisi võib sööta mõne aja jooksul ainuüksi põhuga, sigadele ei saa aga
põhku üldse sööta. Siit on lihtne järeldada, et põhul peab olema kaks eri-
nevat toiteväärtust: üks mäletsejalistele, teine sigadele (praktiliselt null)
söötmisel. Ka iga teise söödaga on see nii, ehkki erinevused pole alati nii
selgepiirilised.

Söötaade toiteväärtuse praktilisel hindamisel ei saa siiski liiga paljude
asjaoludega arvestada. Praktiliseks kasutamiseks sobivad üldistatud (kuigi
vähem täpsed) andmed paremini kui palju üksikandmeid.

Üldistamise teel ongi välja kujunenud söötaade toiteväärtuse söötühi-
kutes hindamise süsteem. Selle süsteemi aluseks on sööda nelja toitainete-
rühma — proteiini, toorrasva, toorkiu ja lämmastikuvabade ekstraktiiv-
ainete — mõju täiskasvanud nuumhärja keharasva moodustamisele. Süs-
teemi rajajaks oli möödunud sajandi lõpul ja käesoleva sajandi algul
Möckerni Katsejaamas (praeguses Saksa DV-s) töötanud professor Oskar
Kellner.

Söötaade söötühikuline toiteväärtus on praegu nende kompleksse hinda-
mise põhinäitaja. Peale selle kuulub aga söötaade kompleksse hindamise
alla eraldi veel 1) proteiini-, 2) kaltsiumi-, 3) fosfori- ja 4) karotiinisal-
dus. Ülejäänud toitefaktoreid (sööda koostisosi) ei peeta silmas alati, vaid
seal, kus nad võivad takistada loomade kasvu või alandada toodangut
(näiteks põrsaste söötmisel rasv, raud, lüsiin). Sööda söötühikulise toite-
väärtuse väljaarvutamisel lähtutakse tema proteiini-, toorrasva-, toorkiu-
ja lämmastikuvabade ekstraktiivainete sisaldusest. Seedekefitsientide
abil (need on leitud katsetes ja vastavatest tabelitest kättesaadavad)
viiakse toortoitainesisaldus üle seeduvate toitainete sisalduseks. Seeduvate
toitainete sisalduse alusel arvutatakse 100 kg sööda toiteväärtus bruto-
(esialgsetes) söötühikutes. Viimastest tehakse toorkiusisalduse kohaselt
(kõrs- ja haljassöödad ning silo) mahaarvutus ning saadakse 100 kg sööda
toiteväärtus söötühikutes. Kiuvaeste söötaade (jõusöötaade, loomsete söö-

tade, juurviljade, kartuli) puhul viiakse brutosöötühikud kasutatavaiks söötühikuteks väärisusarvu (protsentarvu) kasutades. Arvutuseks vajaminevaid koefitsiente võib leida söötmisalastest õpikutest.

Hiljuti otsustati söötühiku väljaarvutamise aluseid muuta. Uue arvestuse aluseks võetakse sööda energiasisaldus. Sööda kogu- e. brutoenergia-sisalduse saab teada selle kalorimeetrilises pommis põletamisel või sööda keemilisest koostisest lähtudes. Viimasel juhul korrutatakse iga toitainerühma sisaldusarv tema kalorsusega. Et aga suur osa sööda brutoenergiast ei ole omastatav, arvutatakse sellest edasi sööda seeduvate toitainete energia (kasutades orgaanilise aine või energia seedekoefitsiente) ning metaboliseeritav (käibiv) energia. Metaboliseeritava energia leidmiseks korrutatakse seeduvate toitainete energia kogust koefitsiendiga, mis on katsetes leitud iga loomaliigi kohta. On otsustatud, et 1 söötühik = 2500 kcal metaboliseeritavat energiat. Uut söötühikut hakatakse nimetama energeetiliseks, et mitte segi ajada seni kasutatava söötühikuga.

6. MUUD ANALÜÜSID

6.1. TAIMEDE TOITAINETEGA VARUSTATUSE KASVUAEGNE DIAGNOOSIMINE MAGNITSKI MEETODIL

Taimed omastavad toitaineid lahustunud anorgaaniliste ühendite ioonidena, nagu NH_4^+ , NO_3^- , H_2PO_4^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} jt. Sõltuvalt omastatavate toitainete sisaldusest mullas ja orgaanilise aine sünteesi intensiivsusest taimes kõigub anorgaaniliste toitainete sisaldus taimemahlas suurtes piirides. See võimaldab taimemahla analüüsi abil hinnata taimede varustatust toiteelementidega antud kasvutingimustes.

Üheks levinumaks meetodiks taimede toitainetega varustatuse kasvu-aegseks diagnoosimiseks on K. Magnitski poolt väljatöötatud meetod, mis seisneb lihtsate kolorimeetriliste ja nefelomeetriliste määramisviiside rakendamises mõningate tähtsamate taimetoiteelementide sisalduse kindlakstegemisel kasvavate taimede mahlas. Meetod on välja töötatud kartuli juures, kuid on rakendatav ka teiste kultuuride analüüsimiseks.

Kõik analüüsiks vajaminevad vahendid (nõud, reaktiivid jne.) on paigutatud väikesesse põlluoludes kaasaskandmiseks määratud kastikesse. Kõike kokku nimetatakse Magnitski aparaadiks ehk Magnitski välilaboratooriumiks (joonis 61).

Analüüsid teostatakse portselanplaatidesse tehtud väikestes süvendites. Taimemahla ja reaktiive mõõdetakse tilkade arvu järgi, mistõttu antud meetodit nimetatakse ka tilgameetodiks. Määramisel tekkinud värvusi võrreldakse paberile värvitud 4-pallilise skaala abil, millelt saab kohe lugeda ka värvusele vastava toiteelemendi sisalduse mahlas. Komplektis on neli standardlahust, millest saab määramisel valmistada värvuste standard-skaala. Neid tuleb kasutada siis, kui paberskaalal on värvused lütnud või kui analüüsil saadud värvus ei ole mõnel muul põhjusel skaala värvustega võrreldav. Standardlahused sisaldavad iga uuritavat elementi. Värvuste skaala valmistamisel tuleb eraldi igast standardlahusest võtta üks tilk ja lisada sellele reaktiive, nagu seda on vaja vastava elemendi määramisel.



Joon. 61. Magnitski välilaboratoorium taimede mahla analüüsimiseks.

Tabelis 17 on toodud standardsete värvilaikude vastavus toiteelementide sisaldusele taimemahlas. Tuleb aga lisada, et taimemahla normaalne koostis ei ole püsiv, vaid sõltub suuresti taimeliigist, taimede vanusest (nooremate taimede mahl on mineraalsete toitainete poolest palju rikkam) ja muudest teguritest. Vastavalt taimede vanusele ja muudele teguritele muutub ka taimemahla toitainetesisalduse kriitiline tase. Seda tuleb analüüsiandmete kasutamisel arvestada.

Standardsele värviskaalale vastav toiteelementide sisaldus taimemahlas Tabel 17

Standardi nr.	Toiteelemendi suhteline sisaldus	Nitraat- lämmastik	Fosfor	Kaalium	Magnee- sium
		sisaldus mg-des 1 kg-s mahlas			
1.	Väga madal	100	16	600	40
2.	Madal	250	40	1500	100
3.	Mõõdukas	500	80	3000	200
4.	Kõrge	1000	160	6000	400

Proovide võtmine analüüsiks ja mahla või leotise saamine. Analüüsiks koostatakse keskmine proov. Selleks võetakse kasvu lõpetanud lehti vähemalt kuuelt taimelt. Kartulil ja tomatil võetakse enne õienuttide moodustumist 2. ... 3. leht, õitsemisel ja hiljem 3. ... 4. leht altpoolt lugedes.

Peedi, kapsa ja kaalika noortelt taimedelt võetakse roseti välimisi lehti, hiljem aga, kui välimised lehed hakkavad koltuma, valitakse poolvertikaalselt asetsevaid kasvu lõpetanud lehti.

Teraviljal võetakse noores eas kogu maapealne osa, hiljem 2. ... 4. leht. Viljapuudelt ja marjapõõsastelt kogutakse lehti aastaste võrsete alumiselt osalt.

Proove võetakse ja analüüsitakse hommikutundidel (kella 8 ... 11 ajal).

Kartulil, tomatil, kaalikal ja peedil lõigatakse mahla pigistamiseks lehevaretrükikesi, maisil ja kapsal leherootsutükikesi. Mahla väljapigistamiseks on komplektis väike press.

Teravilja, marjapõõsaste ja viljapuude lehtedest on mahla raske saada, nendest valmistatakse leotis. Selleks kaalutakse 2 g peeneks lõigatud lehti, asetatakse portselanuhrisse, lisatakse 0,2 ... 0,5 g aktiveeritud sütt (see adsorbeerib klorofüllil ja võimaldab saada värvitut leotist), valatakse juurde 6 ml destilleeritud vett ja peenestatakse nuiaga. Kudede kergemaks purustamiseks võib lisada veidi klaasipuru või puhast kvartslia. Peenestatud mass mähitakse väikese riidetüki sisse ja pressitakse leotis välja. Leotise analüüsimisel tuleb arvestada, et toitainete kontsentratsioon on mahlas umbes 4 korda suurem kui leotises. Kui leotises jääb nitraatlämmastiku- või kaaliumisisaldus määramiseks liiga madalaks, siis tuleb võtta 4 tilka leotist, aurutada kuivaks ja lahustada jääk ühes tilgas destilleeritud vees. Saadud lahus on samasuguse kontsentratsiooniga kui mahl.

Nitraatlämmastiku määramise olemus seisneb selles, et nitraadid taandatakse tsingi abil nitrititeks, mis sulfanüülhappe ja α -naftüülamiiniga annavad roosa värvusega ühendi. Määramiseks vajalikud reaktiivid on segatud kokku üheks pulbriks — lämmastiku kuivreaktiiviks.

Määramisel võetakse väikese labidakesega umbes rukkitera suurune kogus kuivreaktiivi ja lisatakse sellele portselanplaadi augukeses 3 tilka puhverlahust. Seejärel lisatakse üks tilk uuritavat mahla ja segatakse klaaspulgaga. Minuti pärast võrreldakse tekkinud värvust standardskaalaga ja märgitakse tulemus üles.

Lubatud on ka teine järjekord reaktiivide lisamisel: mahlale lisatakse puhverlahus ja seejärel kuivreaktiiv.

Fosfori määramine põhineb fosfaatide ja molübdeeniühendite vahelisel reaktsioonil happelises keskkonnas taandaja juuresolekul (lk. 205). Tekib sinine värvus. Selle moodustumist takistavad orgaanilised happed, mistõttu mahla tuleb enne lahjendada.

Uhele tilgale mahlale lisatakse 3 tilka vett ja segatakse pipeti abil (tõmmatakse sisse ja lastakse välja). Üks tilk lahjendatud mahla kantakse

plaadi süvendisse, lisatakse 2 tilka fosforireaktiivi (molübdeenilahust) ja segatakse tinapulgaga, kuni värvus muutub stabiilseks (10...20 sekundit). Saadud värvust võrreldakse paberile kantud või standardlahustest tehtud värviskaalaga.

Kaaliumi määramine toimub magneesiumdipikrüülaminaadi abil. Kaalium moodustab selle reaktiiviga oranži kaaliumdipikrüülaminaadi sademe. Vabaks jäänud reaktiiv muudetakse soolhappe abil pikrüülamiiniks, mis on kollane. Need kaks värvust (oranž ja kollane) koos annavad kolorimetree-ritava laigu.

Dipikrüülamiin annab sademe ka ammooniumiooniga, kuid kaaliumi-
sisaldus mahlas on palju suurem kui ammooniumisisaldus, mistõttu ammoonium olulist viga ei põhjusta.

Määramisel lisatakse ühele tilgale mahlale üks tilk kaaliumireaktiivi ja üks tilk soolhapet. Seejärel segatakse klaaspulgaga segi ja võrreldakse värvust.

Magneesiumi määramine põhineb titaankollase omadusel moodustada magneesiumiga roosa värvusega ühendit.

Üks tilk mahla lahjendatakse 3 tilga destilleeritud veega. Võetakse üks tilk lahjendatud mahla, lisatakse sellele portselanplaadi süvendis üks tilk magneesiumireaktiivi ja segatakse klaaspulgaga. Seejärel lisatakse üks tilk NaOH-lahust, segatakse ja võrreldakse tekkinud värvust standardvärvusega.

Kloori määramine on tähtis selleks, et hinnata selle elemendi kahjulikku toimet, mis tihti avaldub kartuli, lina, sõstarde ja mõningate teiste kultuuride juures kloori sisaldavate kaaliumväetiste või fekaalide kevadisel andmisel. Kartulile avaldab kloor kindlalt negatiivset mõju, kui teda on üle 5 g ühes kilogrammis mahlas. Salpeeterväetise andmisega saab kloori negatiivset mõju taimede kasvuajal kiiresti vähendada. Seda võib aga teha siis, kui kloori liiaga kaasneb lämmastiku nappus.

Määramisel tiitritakse kloor kindlakontsentratsioonilise AgNO_3 -lahuse abil (moodustub valge AgCl sade). Indikaatoriks on kaaliumkromaadiga immutatud filterpaberitükike. Kui kogu kloor on välja sadestunud, moodustab hõbe kromaadiga pruuni sademe.

Kaaliumkromaadiga immutatud paberitükikesele tilgutatakse üks tilk uuritavat mahla ja lisatakse seejärel pipetist tilkhaaval kloorireaktiivi. Iga tilga järel segatakse klaaspulgaga. Tiitrimist jätkatakse seni, kuni tekib pruun sade, mis segamisel ei kao. Reaktiivi tilgad loetakse ära. Iga tilk reaktiivi, mis lisatakse ühele tilgale mahlale, vastab umbes ühele grammile kloorile ühes kilogrammis mahlas.

RĚAKTIIVID

● **Standardlahused.** Liitrisse mõõtekolbi kaalutakse 7,22 g KNO_3 , 0,18 g KH_2PO_4 , 6,05 g KCl ja 1,01 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Kõik ained peavad olema keemiliselt puhtad. Mõõtekolbi kaalutud soolad lahustatakse destilleeritud vees, kolb täidetakse mõõtekriipsuni ja loksutatakse segi. Seejärel võetakse neli 100-milliliitrist mõõtekolbi ja pipeteeritakse nendesse 10, 25, 50 ja 100 ml valmistatud lahust, täidetakse destilleeritud veega kriipsuni ja lisatakse 4...5 tilka kloroformi või toluooli. Saadakse standardlahused 1, 2, 3 ja 4. Nende N-, P-, K- ja Mg-sisaldus vastab samadele skaalapallidele (vastavalt 1, 2, 3 ja 4). Lahused võivad suletult seista pimedas kohas umbes aasta.

● **Varu-standardlahus.** Erineb eespool toodud standardlahusest (liitrisest mõõtekolvis) selle poolest, et sisaldab kõike nelja toiteelementi (N, P, K, Mg) 10 korda rohkem. Seega ei tule toodud soolade kogused lahustada mitte liitrides, vaid 100-milliliitrides mõõtekolvis. Varu-standardlahus kuulub ka aparaadi reaktiivikomplekti. Standardlahus nr. 4 saadakse, kui varu-standardlahust lahjendatakse destilleeritud veega vahekorras 1 : 9.

● **Lämmastikureaktiiv.** Nitraatlämmastiku kuireaktiiv saadakse järgmiste komponentide segamisel: a) baariumsulfaat 100 g, b) mangaansulfaat 10 g, c) tsingipulber 2 g, d) sidrunhape 75 g, e) sulfanüülhape 4 g ja f) α -naftüülamiin 2 g. Kõik väljakaalutud komponendid peenestatakse uhmris, kusjuures b, c, e ja f segatakse igaüks eraldi baariumsulfaadiga (a). Seejärel ühendatakse kõik reaktiivi koostisosad ja segatakse ühtlaseks pulbriks. Reaktiiv peab olema helehalli värvusega. Reaktiivi punakas värvitoon näitab, et mõni komponent (sagedamini BaSO_4) sisaldab nitraate; sellist reaktiivi ei või kasutada. Reaktiivi hoitakse tumedas pudelis korgiga suletult. Soovitav on kasutada värskelt valmistatud reaktiivi. Üle aasta seisnud reaktiivi kasutamisel ilmub värvus aeglasemalt: mitte 1 minuti, vaid 2...4 minuti jooksul.

● **Puhverlahus.** 10 ml jää-äädikhapet ja 3 g naatriumatsetaati lahustatakse 90 ml destilleeritud vees.

● **Varu-puhverlahus.** 15 g naatriumatsetaati lahustatakse 500 ml destilleeritud vees, lisatakse 50 ml jää-äädikhapet ja segatakse segi. Määramisel kasutatava puhverlahuse saamiseks tuleb varu-puhverlahust lahjendada destilleeritud veega vahekorras 1 : 4.

● **Fosforireaktiiv.** 1 g ammooniummolübdaati lahustatakse soojendamisel 20 ml destilleeritud vees. Lahus filtreeritakse soojalt. Pärast jahtumist lisatakse segades 20 ml kontsentreeritud soolhapet ja 160 ml vett.

● **Kaaliumireaktiiv.** 3 g dipikrüülamiini ja 1,3 g magneesiumoksiidi lahustatakse 100 ml destilleeritud vees, jäetakse 15...20 tunniks seisma ja filtreeritakse.

● **Lahjendatud soolhape.** Kontsentreeritud soolhapet lahjendatakse destilleeritud veega 1 : 5.

● **Magneesiumireaktiiv.** 100 mg titaankollast lahustatakse 50 ml destilleeritud vees ja 150 ml etüülpriirituses. Kui piiritust ei ole, võib lahustada ka 200 ml vees, kuid niisuguse reaktiivi kasutamisel saadakse veidi teistsuguse tooniga värvus, mistõttu võrdlemisel tuleb kasutada mitte värvitud skaalat, vaid standardlahuseid, sest nendele lisatakse sama reaktiivi.

● **NaOH 10%-line lahus.**

● **Kloorireaktiiv.** 4,8 g AgNO_3 lahustatakse ühes liitris destilleeritud vees. 1 ml seda lahust sadestab 1 mg kloori. Lahust säilitatakse tumedas pudelis.

● **Indikaatorpaber kloori määramiseks.** Filterpaber küllastatakse 10%-lise kaaliumkromaadilahusega, kuivatatakse ja lõigatakse umbes 5 mm servapikkusega ruudukesteks.

● **Aktiveeritud süsi.** Kui süsi sisaldab määratavaid elemente (selle kindlakstegemiseks analüüsida söeotist), siis tuleb ta puhastada. Selleks võetakse keeduklaas, raputatakse sellesse sütt umbes poole mahuni ja valatakse peale 10%-list soolhapet umbes $\frac{3}{4}$ mahuni. Segu keedetakse tõmbekapis 30 minutit, jäetakse järgmise päevani seisma, segatakse, filtreeritakse ja pestakse destilleeritud veega 10...15 korda. Seejärel asetatakse süsi portselankaussi ja kuumutatakse elektripliidil.

Kordamisküsimusi

1. Millel põhineb Magnitski meetod?
2. Millest sõltub taimemahla koostis?
3. Mida nimetatakse Magnitski välilaboratooriumiks? Missuguseid tehnilisi vahendeid ta sisaldab?
4. Kuidas võetakse proove ja saadakse taimemahla analüüsiks?
5. Missuguseid elemente saab Magnitski välilaboratooriumi abil määrata? Milles seisneb nende määramise põhimõte?

6.2. ASKORBIINHAPPE (C-VITAMIINI) MÄÄRAMINE MURRI JÄRGI

Askorbiinhappe ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) määramise vajadust tingib asjaolu, et tihti kannatavad inimesed selle ülitähtsa aine puuduse all. Seetõttu on vaja teada askorbiinhappesisaldust taimsetes toiduainetes, eeskätt marjades, puu- ja köögiviljades, sest just need on suuremad askorbiinhappe allikad.

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Meetod põhineb indikaatori 2,6-dikloorfenoolindofenool taandumisel värvituks ühendiks askorbiinhappe toimel (Tillmansi reaktsioon).

2,6-dikloorfenoolindofenool kui atsidimeetriline indikaator on aluselises keskkonnas intensiivselt sinise värvusega, happelises keskkonnas aga kahvatupunane. 2,6-dikloorfenoolindofenool võtab osa ka redoksreaktsioonidest: ta mõjub hapendajana, muutudes seejuures ise värvituks ühendiks. Seda reaktsiooni kasutataksegi askorbiinhappe kui kergesti hapenduva ühendi määramiseks. Askorbiinhappe määramisel valmistatakse uuritavast objektist (õunad, marjad, taimelehed jne.) happeline leotis, sest happelises keskkonnas on askorbiinhape stabiilsem, ja tiitritakse seda kindlakontsentratsioonilise 2,6-dikloorfenoolindofenooli lahusega. Viimase sinine värvus muutub tiitrimisel värvituks. Kui kogu lahuses olnud askorbiinhape on hapendunud, ei lagune 2,6-dikloorfenoolindofenool enam ja tema värvus jääb püsima. Et tegemist on happelise lahusega, annab 2,6-dikloorfenoolindofenool punase värvuse.

Kogu analüüs tuleb läbi viia kiiresti, sest askorbiinhappesisaldus võib proovi käsitlemisel (peenestamine, kaalumine jne.) kiiresti väheneda. Samuti väheneb askorbiinhappesisaldus analüüsitava materjali säilitamisel, eriti aga kuivatamisel või mõnel muul viisil konserveerimisel.

Analüüsi käik. Määramiseks võetud keskmine proov peenestatakse kiiresti. Kui askorbiinhapet määratakse kapsapeades, kaalikates, õuntes või teistes sellistes proovides, mis koosnevad paljudest suurtest üksikeksmpaaridest, siis võetakse viimastest igaühest 1...2 segmenti ja peenestatakse need kaalutise võtmiseks vajaliku määrani. Peenestamisel tuleb kasutada portselan- või klaasnõusid ja roostevabast või kroomitud terasest nuge, sest raua ja eriti vase jäljed on katalüsaatoriks askorbiinhappe lagunemisel.

Peenestatud ja segatud proovist võetakse 5...10 g suurune või veelgi suurem kaalutis, asetatakse see portselanuhmrisse, lisatakse kohe 20 ml 1%-list soolhapet ja hõõrutakse nuia abil ühtlaseks massiks. Raskelt purunevatele kudedele võib hõõrumisel lisada veidi klaasipuru või puhast kvartsi liiva. Saadud mass kantakse 100-milliliitrisse mõõtekolbi. Seejuures loputatakse uhmrit mitu korda 2%-lise metafosforhappega. Lõpuks täidetakse mõõtekolb 2%-lise metafosforhappega mõõtekriipsuni, suletakse korkiga, loksutatakse tugevasti, jäetakse 5 minutiks seisma ja filtreeritakse.

Soolhape leotab taimekudedest välja vaba ja seotud askorbiinhappe. Metafosforhape sadestab valgud ja soodustab askorbiinhappe püsivust ekstraktis. Seetõttu võib leotise tiitrimist vajaduse korral isegi 1...2 tunniks edasi lükata.

Tiitritakse kaht paralleelset lahusekogust. Selleks pipeteeritakse umbes 50-milliliitrisse kolbi à 10 ml filtraati. Tiitritakse mikrobüretist 0,001 N 2,6-dikloorfenoolindofenooliga, kuni tiitritav lahus muutub roosaks ja see värvus ei kao 0,5...1 minuti vältel. Askorbiinhapperikkamate lahuste tiitrimisel võib mikrobüreti asemel kasutada 0,05 ml jaotustega makrobüretti. Sel juhul tuleb tiitrimiseks võtta suurem filtraadikogus (25 ml).

Peale askorbiinhappe võib taimedes vähesel määral leiduda ka teisi redutseerivaid aineid. Samuti ei ole võimatu nende mõningane leidumine reaktiivides. Viimast saab kindlaks teha pimekatse abil: korraldatakse määramine ilma uuritava aineta. Mõlemate — nii uuritavas aines kui ka reaktiivides leiduvate taandajate summaarne kogus tehakse kindlaks sel teel, et pipekeeritakse uuesti 10 ml filtraati, lisatakse sellele 0,1 ml 10%-list CuSO_4 -lahust, kuumutatakse 10 minutit 110° juures (termostaadis või glütseriinivannil), jahutatakse maha ja tiitritakse 2,6-dikloorfenoolindofenooliga. Kui kuumutada lahust vase juuresolekul, laguneb askorbiinhape täielikult. Sellel tiitrimisel kulunud milliliitrite arv lahutatakse askorbiinhappe tiitrimisel kulunud milliliitrite arvust.

Kui uuritava aine leotis on värvunud, võib filtraadi tiitrimiseks pipeteerida suuremasse kolbi ja lahjendada 1%-lise HCl-lahusega. Ka aitab tiitrimise lõppu paremini määrata «tunnistaja» juurdevõtmine: tiitrimiskoha lähedusse asetatakse võrdluseks sama filtraati, tiitritava lahuse värvuse muutumine on «tunnistajaga» võrdlemisel paremini märgatav.

Värviliste leotiste tiitrimisel võib kasutada veel orgaanilisi lahusteid, mis ise vees ei lahustu ega lahusta ka leotises leiduvaid pigmente, kuid lahustavad 2,6-dikloorfenoolindofenooli. Nii võib tiitrimisel lisada 2,6-dikloorfenoolindofenooli liiaga, vabaks jäänud indikaatori välja ekstraheerida toluooli ja isobutüülpiirituse seguga (10 ml) ning määrata kolorimeetrilisel teel. Üks lihtsamaid viise on aga järgmine: värviline filtraat pipeteeritakse tiitrimiseks jämedasse katseklaasi ja lisatakse 1...2 ml diklooretaani, mis on filtraadist raskem ja vajub põhja. Tiitrimisel loksutatakse segu ettevaatlikult, et ei moodustuks emulsioon. Tiitrimise lõppu tähistab diklooretaani roosaks muutumine. Samal viisil korraldatakse ka pimekatse, mille tiitrimisel kulunud milliliitrite arv lahutatakse määramisel kulunud milliliitrite arvust.

Kui analüüsitulemused ei pretendeeri eriti suurele täpsusele, võib paranduse proovis esinevate kõrvaliste taandavate ühendite kohta ära jätta. Sel juhul võib 2%-lise metafosforhappe asemel kasutada 1%-list oblikhappelahust, mis on kättesaadavam ja odavam.

Vastuse leidmine. Kui määramiseks kaaluti 5 g ainet ja sellest valmistati 100 ml leotist, millest tiitrimiseks pipeteeriti 10 ml, siis vastab see 0,5 g-le ainele ($5 : 100 \cdot 10 = 0,5$).

Oletame, et filtraadi tiitrimisel kulus a ml, pimekatset aga b ml 2,6-dikloorfenoolindofenoolilahust, mille täpne normaalsus oli N . Askorbiinhappe ekvivalent redoksreaktsioonil on 88. Seega oli 10 ml filtraadis $(a-b) \cdot N \cdot 88$ mg askorbiinhapet. Askorbiinhappesisaldus uuritud aines oli $(a-b) \cdot N \cdot 88 : 0,5 \cdot 100$ m-%.

REAKTIIVID

● **HCl 1%-line lahus.**

● **HPO_3 2%-line lahus või $(\text{COOH})_2$ 1%-line lahus.**

● **H_2SO_4 2%-line lahus.** 11,4 ml kontsentreeritud H_2SO_4 (tihedus 1,84) valatakse ettevaatlikult ja segades umbes 800...900 ml destilleeritud vette. Pärast jahtumist täiendatakse maht ühe liitrini.

● **$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10%-line lahus.**

● **2,6-dikloorfenoolindofenooli 0,001 N lahus.** 60 mg indikaatorile lisatakse 200-milliliitrisel mõõtekolvis 100...150 ml destilleeritud vett ja 4...5 tilka 0,01 N NaOH-lahust. Kolbi loksutatakse 10 minutit, täidetakse kriipsuni, segatakse ja filtreeritakse. Lahus säilib tarvitamiskõlblikuna 3 päeva, külmutuskapis säilitamisel kuni 8 päeva. Iga päev tuleb kasutamise eel uuesti määrata lahuse normaalsus. Seda võib teha kaaliumjodaadi (KIO_3) täpselt 0,001 N lahuse abil. Viimase valmistamisel kaalutakse 0,3568 g 2 tunni vältel 102° temperatuuril kuivatatud KIO_3 , lahustatakse mõõtekolvis ja täiendatakse ühe liitrini, saadud lahust lahjendatakse 10 korda.

2,6-dikloorfenoolindofenoolilahuse normaalsuse määramisel võetakse umbes 1...1,5 mg kristalset askorbiinhapet ja lahustatakse see ligikaudu 50 ml 2%-lises H_2SO_4 -lahuses. Kindlad hulgad seda lahust (5 ml) tiitritakse 2,6-dikloorfenoolindofenooliga ja (paralleelsed hulgad) kaaliumjodaadiga. Viimasel juhul lisatakse lahusele enne tiitrimist mõned kristallid (5...10 mg) kaaliumjodiidi ja 5 tilka 1%-list tärkliisalahust. Tiitrimistulemuste ja KIO_3 -lahuse täpse normaalsuse põhjal leitakse 2,6-dikloorfenoolindofenoolilahuse normaalsus.

Kordamisküsimusi ja ülesandeid

1. Missugune tähtsus on askorbiinhappe määramisel?
2. Millel põhineb askorbiinhappe määramine?
3. Kuidas ja mille mõjul võib muutuda 2,6-dikloorfenoolindofenooli värvus?
4. Miks tuleb askorbiinhappe määramine teostada kiiresti?
5. Kuidas saab tiitrida värvunud filtraati?
6. Kui suur kogus kartuleid kataks inimese ööpäevase askorbiinhappevajaduse (100 mg) kui kartulid sisaldavad askorbiinhapet ligikaudu 15 m-%.
7. Mitmes kilogrammis porgandites on askorbiinhapet sama palju kui 50 g kibuvitsamarjades, kui askorbiinhappesisaldus on porgandites 5 m-%, kibuvitsamarjades aga 2000 m-%?

6.3. PUUVILJADE, MARJADE JA KÖÖGIVILJADE ÜLDISE HAPPELISE MÄÄRAMINE

Puuviljade, marjade ja mõnede köögiviljade happesus on tähtis nende töötlemisel ja kasutamisel. Tingimata arvestatakse mahla happesust veini valmistamisel.

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Orgaanilised happed leotatakse uuritavast peenestatud aimest destilleeritud veega välja ja määratakse nende üldhulk NaOH-lahusega tiitrimise teel. Seejuures jääb selgitamata, missuguseid happeid uuritavas aines esineb. Kõik happeliselt reageerivad ühendid viiakse üle ekvivalentseks õunhappesisalduseks, s. o. vastus väljendatakse tinglikult õunhappena.

Analüüsi käik. Keskmise proov peenestatakse taimekudede peenestaja, juurviljariivi, hakklihamasina või mõne muu vahendi abil. Peale hoolikat segamist kaalutakse portselankausis 25 g peenestatud ainet ja viiakse see leetri ning klaaspulga abil destilleeritud veega 250-milliliitrisse laiema kaelaga mõõtekolbi. Kolvi sisu täiendatakse veega umbes 150 ml mahuni ja asetatakse 30 minutiks veevannile, mille temperatuur on 80°. Iga 5 minuti tagant loksutatakse kolbi.

Pärast veevannilt võtmist ja mahajahtumist täidetakse kolb destilleeritud veega kriipsuni, loksutatakse vedelik hästi segi ja filtreeritakse. Pipe-teeritakse 50 ml filtraati koonilisse kolbi ja tiitritakse 0,1 N NaOH-lahusega. Kui ei ole võimalik tiitrida elektromeetriliselt, tuleb neutraalpunkti kindlakstegemiseks kasutada mõnd indikaatorit, mille pöördeala on ligikaudu pH 7...8 piirides. Kui aga filtraat on niivõrd värvunud, et ka indikaatorit ei ole võimalik kasutada, siis saab tiitrimise lõppu kindlaks määrata universaalse indikaatorpaberi või Tšehhoslovakkia imporditava indikaatorpaberi «Phan» (pH 6,6...8,1) abil. Täpsus jääb väiksemaks lakmuspaberi kasutamisel. Viimasel juhul tiitritakse seni, kuni lahus ei muuda enam sinist lakmuspaberit punaseks. Lahuse kontrollimisel asetatakse sinisele lakmuspaberile tilk destilleeritud vett ja selle lähedale tilk tiitritavat lahust. Tiitrimine lõpetatakse, kui tiitritav lahus ei muuda (veega võrreldes) enam lakmuse värvust.

Vastuse leidmine. Tiitrimiseks võetud filtraat vastas $25 : 250 \cdot 50 = 5$ g ainele. Kui tiitrimisel kulus a ml N -normaalset NaOH-lahust, siis on 5 g aine (õunte, marjade jm.) happesus $a \cdot N$ mg-ekv. Õunhappe — $\text{CH}_2\text{CHOH}(\text{COOH})_2$ — ekvivalent on 67. Seega kaalub 1 mg-ekv. õunhapet 67 mg. Uuritava aine üldine happesus on ekvivalentne $\frac{a \cdot N \cdot 67 \cdot 100}{1000 \cdot 5}$ %-lise õunhappesisaldusega.

6.4. SUHKRUTE MÄÄRAMINE

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Suhkru määramine on oluline suhkrupeedi jt. suhkrurikaste produktide puhul. Selle kõrval analüüsitakse suhkrusisaldust vahel ka teistes taimedes.

Sahharoosi võib määrata polarimeetri abil. Kui viimase skaalal on

pöördenurga asemel suhkrusisalduse arvud, nimetatakse sellist mõõteriista sahharimeetriks. Sahharimeetrit kasutavadki suhkruvabrikud ja sordiaretajad suhkru määramiseks.

Suhkrute klassikalise keemilise määramismeetodina on tuntud Bert-rand'i poolt väljatöötatud viis, mis põhineb glükoosi ja teiste aldehüüdning ketorühmi sisaldavate suhkrute (ka invertsuhkru) võimel taandada Fehlingi lahust.

6.4.1. SAHHAROOSI MÄÄRAMINE POLARIMEETRI (SAHHARIMEETRI) ABIL

Analüüsi käik. Suhkrupreediproov riivitakse ning võetakse sellest 200-milliliitrisse mõõtekolbi 25...30 g. Lisatakse 6 ml pliiäädikat ja ligikaudu 125 ml destilleeritud vett. Seejärel suletakse kolb õhkjahutiga varustatud korgiga ning asetatakse pooleks tunniks veevannile, mille temperatuur on 75...80°. Aeg-ajalt (iga 5...6 minuti tagant) loksutatakse kolbi.

Pärast soojendamise lõpetamist lisatakse mõni tilk eetrit, et tekkinud vahtu kõrvaldada. Seejärel jahutatakse kolbi 20°-ni ja täidetakse kuni mõõtekriipsuni destilleeritud veega. Kolvi sisu loksutatakse hästi segi ja filtreeritakse läbi tihke voltfiltri keeduklaasi või mõnda muusse klaasnõusse. Esimesed filtraadiportsjonid, kui nad on hägused, kallatakse ära. Kui koguneb 50...60 ml selget filtraati, loputatakse sellega algul polarimeetri toru (enne tehtagu seda destilleeritud veega) ning seejärel täidetakse toru analüüsitava lahusega nõnda, et sellesse ei jääks õhumulle. Toru kinnitatakse polarimeetrisse ja alustatakse mõõtmist. Analüsaatorit pööratakse nii palju, et mõlemad vaatevälja pooled on ühtlaselt valgustatud.

Vastuse leidmine. Arvutuseks kasutatakse valemit:

$$x = \frac{100 \alpha \cdot V}{66,5 \cdot 2 \cdot k},$$

kus x — suhkrusisaldus (%);

α — mõõdetud pöördenurk;

V — lahuse maht (ml) (antud juhul 200 ml);

66,5 — suhkru eripööre;

2 — polarimeetri toru pikkus (dm);

k — kaalutis (g).

Näide. Polarimeetri lugemiks saadi 3,2°. Missugune on suhkrupeedi suhkrusisaldus, kui kaalutis oli 25,22 g.

$$x = \frac{100 \cdot 3,2 \cdot 200}{66,5 \cdot 2 \cdot 25,22}$$

$$x = 19,8\%.$$

Pliiäädikas. 75 g pliiatsetaati ja 25 g pliioksiidi segatakse portselan-kausis 250 ml veega. Soojendatakse veevannil, kuni tekib püsiva valge värvusega segu. Seejärel jäetakse pimedasse sooja kohta mõneks tunniks seisma, misjärel filtreeritakse. Saadud pliiäädikat säilitatakse korgiga suletud pudelis.

6.4.2. SAHHAROOSI MÄÄRAMINE REFRAKTOMEETRI ABIL

Suhkrupeedi kuivainest moodustab enamiku sahharoos. Seepärast on võimalik selle suhkrusisaldust määrata ka refraktomeetri abil.

Analüüsi käik. Suhkrupeedist tehakse riivitis, millest pressitakse mahl välja. Et suhkur sisaldub mahlas, tilgutatakse seda paar tilka refraktomeetri alumisele prismale (refraktomeetri käsitlemist vt. lk. 60). Murdumisnäitaja mõõdetakse 20° juures ning sellele vastav sahharoosisisaldus leitakse tabelist 18.

Kordamisküsimusi

1. Missuguseid suhkruid sisaldavad juurviljad?
2. Missugune on suhkrute osatähtsus loomade toidumisel?
3. Kas teraviljad sisaldavad suhkruid?
4. Missuguseid toitaineid on juurviljades veel peale suhkrute?
5. Kui suur on suhkrupeedi sahharoosisisaldus?
6. Kui suur on teiste juurviljade suhkrusisaldus?

6.4.3. SUHKRUTE MÄÄRAMINE BERTRAND'I JÄRGI

Analüüsi käik. Tehnilistel kaaludel kaalutakse (0,01 g täpsusega) 25...50 g riivitud suhkrupeeti või muud analüüsimaterjali, mis pannakse 250-milliliitrisse mõõtekolbi. Lisatakse ligikaudu 150 ml destilleeritud vett. Poole tunni jooksul soojendatakse kolbi veevannil, mille temperatuur on 80°. Seejärel jahutatakse kolbi toatemperatuurini ja lisatakse 5...10 ml pliiäädikat, mis sadestab valk- ja värvaineid. Siis täidetakse kolb destilleeritud veega kuni mõõtekriipsuni ja filtreeritakse selle sisu kuiva puhtasse keeduklaasi.

Glükoosi määramiseks pipeteeritakse 150-milliliitrisse keeduklaasi 20 ml filtraati ning lisatakse 40 ml Fehlingi lahust. Elektripliidil aetakse lahus kiiresti keema ja keedetakse täpselt 3 minutit. Kui on tekkinud punane Cu_2O -sade, filtreeritakse vedelik dekanteerides läbi klaasfiltrit. Filtreerimisel kasutatakse vaakuumi (Bunseni kolbi tekitatakse vaakuum veejoapumba abil).

Pärast sademe pesemist keeduklaasis kuuma veega kuni leelisele

Sahharoosilahuse murdumisnäitajate rahvusvaheline skaala (20°)

Murdumis- näitaja	Sahharoosi %	Murdumis- näitaja	Sahharoosi %	Murdumis- näitaja	Sahharoosi %
1,330	0	45	8,0	71	16,0
33	0,2	48	8,2	74	16,2
36	0,4	51	8,4	77	16,4
38	0,6	54	8,6	81	16,6
41	0,8	57	8,8	84	16,8
44	1,0	60	9,0	87	17,0
47	1,2	63	9,2	91	17,2
50	1,4	66	9,4	94	17,4
52	1,6	69	9,6	97	17,6
55	1,8	72	9,8	1,3600	17,8
58	2,0	75	10,0	04	18,0
61	2,2	78	10,2	07	18,2
64	2,4	81	10,4	10	18,4
66	2,6	84	10,6	14	18,6
69	2,8	88	10,8	17	18,8
72	3,0	91	11,0	20	19,0
75	3,2	94	11,2	24	19,2
78	3,4	97	11,4	27	19,4
80	3,6	1,3500	11,6	30	19,6
83	3,8	03	11,8	34	19,8
86	4,0	07	12,0	37	20,0
89	4,2	10	12,2	40	20,2
92	4,4	13	12,4	44	20,4
94	4,6	16	12,6	47	20,6
97	4,8	19	12,8	50	20,8
1,3400	5,0	22	13,0	54	21,0
03	5,2	26	13,2	57	21,2
06	5,4	29	13,4	61	21,4
09	5,6	32	13,6	64	21,6
12	5,8	35	13,8	67	21,8
15	6,0	38	14,0	71	22,0
18	6,2	41	14,2	74	22,2
21	6,4	45	14,4	77	22,4
24	6,6	48	14,6	81	22,6
27	6,8	51	14,8	84	22,8
30	7,0	54	15,0	87	23,0
33	7,2	57	15,2	91	23,2
36	7,4	61	15,4	94	23,4
39	7,6	64	15,6	97	23,6
42	7,8	67	15,8	1,3701	23,8

reaktsiooni kadumiseni kõrvaldatakse filtraat Bunseni kolvist ning loputatakse kolb destilleeritud veega hoolikalt puhtaks. Filter asetatakse uuesti kolvile. Vask(I)oksiidi sademe lahustamiseks lisatakse keeduklaasi väikeste portsjonite kaupa raud(III)sulfaati ning valatakse lahus läbi filtri Bunseni kolbi. Filtrit loputatakse algul raud(III)sulfaadilahusega, seejärel destilleeritud veega. Keeduklaasi pestakse destilleeritud veega kuni happelise reaktsiooni kadumiseni, kusjuures pesuvesi valatakse läbi klaasfiltrit, millega uhutakse filtrisse jäänud raud(III)sulfaadilahus kolbi.

Kui kogu vask(I)oksiid on lahustunud ja tema toimel ekvivalentne kogus raud(III)sulfaati raud(II)sulfaadiks muudetud, tiiritakse viimane 0,1 N KMnO_4 -lahusega. Tiiritakse kogu Bunseni kolvis olevat filtraati.

Sahharoosi määramiseks võetakse 50 ml esialgselt valmistatud filtraati 100-milliliitrisse kolbi. Soojendatakse veevannil, mille temperatuur on 80...82°. Paralleelselt soojendatakse ka veega täidetud kolbi, millesse on asetatud termomeeter. Kui termomeeter näitab 60°, võetakse mõlemad kolvid veevannilt ning lisatakse analüüsivat lahust sisaldavasse kolbi 3 ml kontsentreeritud soolhapet. Nüüd soojendatakse mõlemat kolbi 8 minuti jooksul 68...70° juures, arvestades aega momendist, millal kontrollkolvis olev termomeeter näitab 68°. Soolhappe toimel hüdrolyüsib sahharoos invertsuhkruks, s. o. glükoosiks ja fruktoosiks.

Veevannilt võetud kolb jahutatakse võimalikult kiiresti ning lisatakse lahuse neutraliseerimiseks soodat (kontroll lakmusega). Seejärel valatakse lahus 100-milliliitrisse mõõtekolbi, täidetakse see destilleeritud veega kuni mõõtekriipsuni ja võetakse sealt kaks paralleelproovi, milles määratakse suhkrusisaldus Fehlingi lahuse abil. Vastavat analüüsi käiku on juba eespool kirjeldatud.

Vastuse leidmine. Glükoosihulga väljaarvutamise aluseks on reaktsioonid:

- 1) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CuSO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$,
- 2) $10\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Et esimeses reaktsioonis vastab igale vaseaatomile üks raua-aatom, siis võib tiitrimiseks kulunud KMnO_4 mg-ekv. koguse korrutada otsekohe vase aatommassiga (63,54). Nii saame vase koguse mg-des, mis vastab osakaalutisele. Kui algkaalutis oli 250-milliliitrisel mõõtekolvis ja hiljem pipeteeriti glükoosi määramiseks 20 ml filtraati, siis on osakaalutis 8% kaalutisest. Kui aga sahharoosi määramiseks pipeteeriti 50 ml filtraati, on osakaalutis 20% kaalutisest.

Tiitrimisarvutus annab osakaalutisele vastava vase-, mitte aga glükosikoguse. Üleminekuks vaselt glükoosile kasutatakse tabeli 19 abi.

Glükoosi ja invert-suhkru hulga leidmine Fehlingi lahusest väljasadestunud vase koguse alusel

Vask (mg)	Glükoos (mg)	Invert- suhkur (mg)	Vask (mg)	Glükoos (mg)	Invert- suhkur (mg)	Vask (mg)	Glükoos (mg)	Invert- suhkur (mg)
1	2	3	1	2	3	1	2	3
20	9,8	9,7	62	31,5	31,4	104	55,0	55,0
21	10,3	10,2	63	32,1	32,0	105	55,6	55,6
22	10,8	10,7	64	32,7	32,5	106	56,1	56,1
23	11,3	11,2	65	33,2	33,1	107	56,7	56,7
24	11,8	11,7	66	33,7	33,6	108	57,2	57,3
25	12,3	12,2	67	34,3	34,2	109	57,9	57,9
26	12,9	12,8	68	34,9	34,8	110	58,5	58,5
27	13,4	13,3	69	35,4	35,3	111	59,0	59,1
28	13,9	13,8	70	36,0	35,9	112	59,6	59,7
29	14,4	14,3	71	36,5	36,4	113	60,1	60,2
30	14,9	14,8	72	37,0	36,9	114	60,7	60,8
31	15,4	15,3	73	37,5	37,5	115	61,3	61,4
32	15,9	15,8	74	38,1	38,0	116	61,9	62,1
33	16,4	16,3	75	38,6	38,5	117	62,5	62,6
34	16,9	16,8	76	39,2	39,0	118	63,1	63,2
35	17,4	17,3	77	39,7	39,5	119	63,7	63,8
36	17,9	17,8	78	40,3	40,1	120	64,2	64,4
37	18,4	18,3	79	40,9	40,8	121	64,8	65,0
38	19,0	18,8	80	41,5	41,3	122	65,4	65,7
39	19,5	19,3	81	42,0	41,9	123	66,0	66,2
40	20,0	19,8	82	42,5	42,4	124	66,6	66,9
41	20,5	20,3	83	43,0	43,0	125	67,2	67,5
42	21,0	20,9	84	43,6	43,5	126	67,8	68,0
43	21,5	21,4	85	44,2	44,1	127	68,4	68,7
44	22,0	21,9	86	44,8	44,7	128	69,0	69,3
45	22,6	22,5	87	45,4	45,2	129	69,5	69,8
46	23,1	23,0	88	45,9	45,8	130	70,1	70,4
47	23,6	23,5	89	46,4	46,3	131	70,8	71,1
48	24,2	24,0	90	47,0	46,9	132	71,4	71,8
49	24,7	24,5	91	47,5	47,4	133	72,0	72,3
50	25,2	25,1	92	48,1	48,0	134	72,6	73,0
51	25,7	25,7	93	48,6	48,6	135	73,2	73,6
52	26,3	26,2	94	49,2	49,2	136	73,9	74,2
53	26,8	26,8	95	49,8	49,8	137	74,4	74,9
54	27,3	27,4	96	50,3	50,3	138	75,0	75,5
55	27,9	27,9	97	51,0	51,0	139	75,6	76,0
56	28,4	28,3	98	51,6	51,6	140	76,2	76,7
57	28,9	28,8	99	52,1	52,1	141	76,9	77,4
58	29,4	29,3	100	52,6	52,6	142	77,5	78,0
59	30,0	29,9	101	53,2	53,2	143	78,1	78,6
60	30,5	30,4	102	53,8	53,9	144	78,7	79,2
61	31,0	30,9	103	54,5	54,5	145	79,3	79,8

Tabel 19 (järg)

1	2	3	1	2	3	1	2	3
146	79,9	80,5	155	85,6	86,1	164	91,2	91,9
147	80,6	81,1	156	86,2	86,2	165	91,9	92,5
148	81,2	81,7	157	86,9	87,4	166	92,5	93,2
149	81,8	82,4	158	87,5	88,0	167	93,2	93,8
150	82,4	83,0	159	88,1	88,6	168	93,8	94,5
151	83,0	83,6	160	88,8	89,3	169	94,4	95,1
152	83,7	84,2	161	89,3	89,9	170	95,1	95,8
153	84,3	84,9	162	90,0	90,6			
154	85,0	85,5	163	90,6	91,2			

Näide. Kaalutis oli 35,20 g. Selles määrati glükoosisisaldus. Osakaalutis oli 10% kaalutisest. Tiitrimisel kulus 17,5 ml 0,1 N KMnO₄. Kui suur on sööda glükoosisisaldus?

1. Osakaalutis oli $35,20 \cdot 10\% = 3,52$ g.
2. Tiitrimisel kulus $17,5 \cdot 0,1 = 1,75$ mg-ekv. kaaliumpermanganaati.
3. Sadestunud vaske oli $1,75 \cdot 63,54 = 111,2$ mg.
4. Tabelist leiame, et niisugusele vasekogusele vastab 59,1 mg glükoosi.
5. Glükoosisisaldus on $\frac{59,1 \cdot 100}{3,52 \cdot 1000} = 1,68\%$.

REAKTIIVID

● Naatriumkarbonaadi 10%-line lahus.

● Pliiäädikas (vt. lk. 229).

● Fehlingi lahus. Valmistatakse 4% vask(II)sulfaadilahus (40 g CuSO₄ · 5H₂O lahustatakse 1 liitri mahuni). Seejärel lahustatakse 200 g Seignette'i soola (KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O) ja 150 g NaOH-d destilleeritud veega kuni ühe liitri mahuni. Fehlingi lahuseks segatakse kumbagi lahust 20 ml vahetult enne tarvitamist.

● Raud(III)sulfaadi väävelhappeline lahus. 50 g reaktiivile lisatakse ca 500 ml destilleeritud vett ja 110 ml kontsentreeritud väävelhapet. Pärast jahtumist täiendatakse destilleeritud veega ühe liitrini.

● Kaaliumpermanganaadi 0,1 N tiitrimislahus.

● Soolhape, kontsentreeritud.

6.5. TÄRKLISE MÄÄRAMINE

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Söötade zootehnilisel analüüsil tärklist eraldi ei määrata. Koos suhkrute ja mõnede teiste süsivesikutega moodustab ta lämmastikuvabade ekstraktiivainete rühma. Tärkliste määramisest on huvitatud peamiselt tärklike- ja piiritusetööstus ning kartularetajad.

Söötade tärgklisesisaldust ei määrata otseselt, vaid kaudselt, kasutades selleks kaht võimalust.

6.5.1. TÄRKLISE MÄÄRAMINE KARTULITES TIHEDUSE JÄRGI

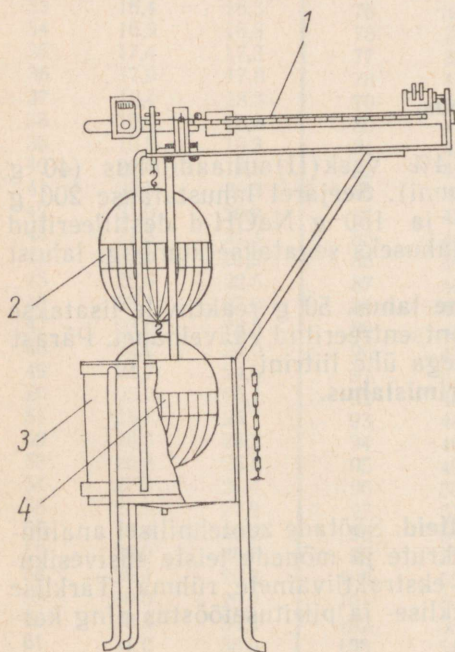
Kartuli kuivaine koosneb suures osas tärklisest, mis teeb võimalikuks otsustada viimase sisalduse üle tiheduse põhjal. Et tärklise tihedus ($\rho=1,5$) on vee tihedusest suurem, sõltub kartulite tihedus tärklisesisaldusest. Et praktiliseks otstarbeks piisab sel teel määratud tärklisesisalduse täpsusest, koosnebki analüüsi kõik kartulite tiheduse määramisest.

Analüüsi kõik Stohmanni järgi. Määramine toimub 2...3-liitrisel klaassilindris. Silinder täidetakse veega ning vee nivoo fikseerimiseks tehakse silindri välisseinale kriips. Vee nivoo täpsemaks fikseerimiseks kasutatakse metallplaati, mille külge on joodetud nõeljas varras. Metallplaat asetatakse klaassilindrile ja valatakse silindrisse vett, kuni varda ots puudutab veepinda.

Sifooni abil kõrvaldatakse silindrist täpselt 1 liiter vett (kasutada mõõtesilindrit). Selle asemele pannakse silindrisse ettevaatlikult pestud ja kuivaks pühitud kartuleid, mida kaalutakse tehnilistel kaaludel ligikaudu 1 kg. Kartuleid segatakse metallvarvaga, et kõrvaldada õhumulle, ja lisatakse büretist nii palju vett juurde, et selle nivoo ulatuks varem tähistatud tasapinnani (nõelja varda tipuni).

Kui nüüd lahutada juurdelisatud vee maht varem väljasifoonitud vee mahust, saadakse kartulite ruumala. Teades kartulite ruumala ja massi, on kerge leida nende tihedust.

Analüüsi kõik Reimanni järgi. Reimann konstrueeris kartuli tiheduse määramiseks erilised detsimaal-



Joon. 62. Reimanni kaalud:

1 — kaalukang; 2 — ülemine korv; 3 — veeanum; 4 — alumine korv.

kaalud (joon. 62). Need kaalud on kinnitatud toobriile ja võimaldavad kaaluda kartuleid nii õhus kui vees (üks kaalukangi lähemale õlale toetuvatest korvidest ripub toobri kohal, teine, otse esimese all olev, toobris). Kaaludes 3...5 kg suurust kartuliproovi kordamööda mõlemas korvis, saadakse eri tulemused. Vastavalt Archimedese seadusele kaaluvad kartulid vees vähem kui õhus. Massivahe järgi arvutatakse välja kartulite tihedus.

Vastuse leidmine. Stohmanni analüüsi käiku kasutades leiame kartuli tiheduse (ρ) järgnevalt:

$$\rho = \frac{\text{kaalutis (g)}}{\text{ruumala (ml)}}$$

Kartuli tärklisesisaldus sõltuvalt tihedusest

Tabel 20

Tihedus	Tärklise- sisaldus (%)	Tihedus	Tärklise- sisaldus (%)	Tihedus	Tärklise- sisaldus (%)
1,080	13,9	1,106	19,4	1,133	25,2
1,081	14,1	1,107	19,7	1,134	25,5
1,082	14,3	1,108	19,9	1,135	25,7
1,083	14,5	1,109	20,1	1,136	25,9
1,084	14,7	1,110	20,3	1,137	26,1
1,085	14,9	1,111	20,5	1,138	26,3
1,086	15,1	1,112	20,7	1,139	26,5
1,087	15,4	1,113	20,9	1,140	26,7
1,088	15,6	1,114	21,1	1,141	27,0
1,089	15,8	1,115	21,4	1,142	27,2
1,090	16,0	1,116	21,6	1,143	27,4
1,091	16,2	1,117	21,8	1,144	27,6
1,092	16,4	1,118	22,0	1,145	27,8
1,093	16,6	1,119	22,2	1,146	28,0
1,094	16,9	1,120	22,5	1,147	28,3
1,095	17,1	1,121	22,7	1,148	28,5
1,096	17,3	1,122	22,9	1,149	28,7
1,097	17,5	1,123	23,1	1,150	28,9
1,098	17,7	1,124	23,3	1,151	29,1
1,099	17,9	1,125	23,5	1,152	29,3
1,100	18,2	1,126	23,7	1,153	29,6
1,101	18,4	1,127	24,0	1,154	29,8
1,102	18,6	1,128	24,2	1,155	30,0
1,103	18,8	1,129	24,4	1,156	30,2
1,104	19,0	1,130	24,6	1,157	30,4
1,105	19,2	1,131	24,8	1,158	30,6
		1,132	25,0	1,159	30,8

Reimanni kaalude tarvitamise korral

$$Q = \frac{\text{kaalutis õhus (g)}}{\text{kaalutis õhus (g)} - \text{kaalutis vees (g)}}$$

Arvutanud tiheduse, leitakse kartulite tärglisesisaldus tabelist 20.

6.5.2. TÄRKLISE MÄÄRAMINE PÄRAST SELLE GLUKOOSIKS HÜDROLÜÜSIMIST

Teraviljades ja paljudes teistes söötades hüdrolüüsitakse tärglis glükoosiks, mille kogus määratakse Bertrand'i meetodil.

Analüüsi käik. Olenevalt sööda tärglisesisaldusest võetakse 2...10-grammine kaalutis (proov olgu hästi peenestatud), mis puistatakse 250...300-milliliitrisse Erlenmeyeri kolbi. Proovile lisatakse 20...30 ml külma vett ja segatakse hästi läbi. Lastakse seista ligikaudu 5 minutit. Nüüd lisatakse väikeste portsjonite kaupa 150 ml keeva destilleeritud vett ning asetatakse kolb üheks tunniks veevannile. Selle aja jooksul tärglis kliisterdub. Kliisterduva massi temperatuur püsigu 60...70° piirides. Et vältida klimpide teket ning «põhjakõrbemist», segatakse aeg-ajalt kolvi sisu. Kliister on valmis siis, kui on moodustunud ühtlane mass.

Kolvi sisu jahutatakse 50...55°-ni ja lisatakse hüdrolüüsimiseks 30...50 mg 5 ml veel lahjendatud diastaasi. Diastaas on ferment, mis hüdrolüüsib tärgklise maltoosiks ja dekstriiniks.

Fermentatsioon vältab 50...60° juures mõni tund kuni mitu päeva. Tähtis on jälgida temperatuuri, sest kui temperatuur tõuseb üle 65°, väheneb fermendi aktiivsus ning see kaob täielikult 70...80° juures. Kui töö katkestatakse (ööseks), tuleb lisada 5 tilka toluooli ning sulgeda kolb korgiga. Vastasel juhul võib mikroobide tegevus elustuda.

Fermentatsiooni lõppu kontrollitakse joodireaktsiooni abil (tärglis annab joodiga sinise värvuse). Selleks võetakse klaaspulgaga tilk vedelikku koos tahkete osakestega portselankaussi (tähtis on valge foon), lisatakse veidi külma vett ja tilk kaaliumjodiidi lahustunud joodi. Kui sinist värvust ei teki, võib fermentatsiooni lõpetada, kui aga tekib, lisatakse uuesti 20...30 mg diastaasi ja jätkatakse fermenteerimist.

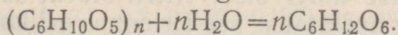
Veendunud, et kogu tärglis on muutunud maltoosiks ja dekstriiniks, jätkatakse hüdrolüüsi soolhappega. Happe toimele tekib glükoos.

Kõigepealt jahutatakse kolb toatemperatuurini ja filtreeritakse selle sisu 500-milliliitrisse mõõtekolbi. Jääki pestakse, kuni mõõtekolb täitub kriipsuni. Jääk visatakse minema, filtraadist võetakse Erlenmeyeri kolbi 250 ml ning lisatakse sellele 25 ml 25%-list soolhapet. Kolbi kuumutatakse keeval veevannil 3 tunni jooksul. Pärast seda jahutatakse kolbi ja neutraliseeritakse selle sisu 10%-lise NaOH-ga (lakmusproov). Viimast kulub ligi-

kaudu 70 ml. Seejärel valatakse lahus Erlenmeyeri kolvist 500-milliliitrisse mõõtekolbi, mis täidetakse veega mõõtekriipsuni. Nüüd on mõõtekolvis tärglise hüdroolüüsi lõpp-produkt — glükoos, mida saab määrata Bertrand'i meetodil (lk. 229).

Vastuse leidmine. Arvutamise põhimõte on toodud suhkrute määramise juures (lk. 231). Tärglise kogus leitakse vasekoguse järgi tabelist 19.

Tabelist saame glükoosisisalduse. Glükoos tekib tärglise hüdroolüüsil:



Võrrandist selgub, et 162 g tärglist reageerib 18 g veega ja annab 180 g glükoosi. Järelikult

162 g tärglist ... 180 g glükoosi

x „ „ ... 1 „ „

$$x = \frac{162}{180} = 0,9$$

Siit tuleneb, et korrutades tabelist leitud glükoosisisaldust 0,9-ga, saame tärglisesisalduse.

Kui sööt sisaldab tärglise kõrval veel suhkruid, siis tuleb nende sisaldus paralleelselt määrata ja tärglise määramisel leitud glükoosisisaldusest lahutada.

REAKTIIVID

● **Diastaas** (linnaseekstrakt). Liitrisesse kolbi võetakse 250 g peenes-tatud linnaseid, lisatakse ligikaudu 150 ml destilleeritud vett ja 300 ml glütseriini. Lastakse seista 8 päeva, vahetevahel loksutades. Siis filtreeritakse. Säilitatakse tumedas pudelis.

● **Toluool.**

● **Jood.** 20 g KI-d lahustatakse 100-milliliitrisel kolvis destilleeritud veega, lisatakse 7 g joodi ja segatakse kuni joodi lahustumiseni. Kolb täidetakse mõõtekriipsuni veega. Säilitada pimedas.

● **Soolhappe 25%-line lahus** (tihedus 1,124).

● **Naatriumhüdroksiid, 10%-line lahus.**

● **Fehlingi lahus** (vt. lk. 233).

● **Raud(III)sulfaadi väävelhappeline lahus** (vt. lk. 233).

● **Kaaliumpermanganaadi 0,1 N lahus.**

6.6. LIGNIINI MÄÄRAMINE

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Söötade toiteväärtust vähen-davateks koostisosadeks on seedumatud ained. Peamiseks seedumatuks aineks on ligniin (puitaine), mis zootehnilisel analüüsil kuulub toorkiu fraktsiooni. Et toorkiud on keemiliselt väga heterogeenne, kusjuures osa

sellest on hästi seeduv, siis on tihti vaja teada toorkiusisalduse kõrval ka söötade ligniinisaldust.

Ligniini määramise printsiip on üldjoontes lihtne. Sööta mõjustatakse 72%-lise väävelhappega, mille tulemusena ligniin jääb lahustumatuks.

Analüüsi käik. Analüüs tehakse neljas korduses. Keeduklaasi kaalutakse umbes 1,5 g sööta ning lisatakse sellele 100 ml destilleeritud vett. Pärast pooletunnist seismist filtreeritakse kolvi sisu, filtril olevat sööta pestakse kuuma destilleeritud veega ning asetatakse see Erlenmeyeri kolbi. Nüüd hüdrolüüsitakse sööta 100 ml 2 N soolhappega ühe tunni jooksul. Hüdrolüüsumata jääk filtreeritakse, pestakse algul destilleeritud veega ja lõpuks 94%-lise alkoholilahusega. Pärast kuivatamist eraldatakse sellest toorrasv, milleks jääki ekstraheeritakse 8 tunni jooksul Soxhleti aparatis. Ekstraktsiooni lõpetamise järel kuivatatakse proovi, viiakse see 100-milliliitrisse keeduklaasi, lisatakse 50 ml 72%-list väävelhapet ja lastakse toatemperatuuril 2...3 tundi seista. Seejärel valatakse segu 500-milliliitrisse keeduklaasi, kuhu lisatakse ligikaudu 300 ml vett ja soojendatakse segu keema hakkamiseni. Seejärel filtreeritakse klaasi sisu, jääk kuivatatakse ja kaalutakse. Jäägi filtreerimiseks, kuivatamiseks ja kaalumiseks läheb vaja varem kaalutud filterpaberit ja kaalutopsi (nii nagu toorkiu määramise puhulgi).

Jääk sisaldab ligniini kõrval veel mõningal määral proteiini ja mineraalaineid. Proteiini kindlakstegemiseks pannakse kahe korduse jääk Kjeldahli kolbidesse ja määratakse lämmastik (analüüsi käik on toodud lk. 82). Ülejäänud kahe korduse jääk tuhastatakse ja arvutatakse selle tuhasisaldus (vt. lk. 188).

Vastuse leidmine. Analüüsil saadakse järgmised kaalumisandmed: kaalutis, lahustumata jäägi mass [jääk+filterpaber+tops — (filterpaber+tops)] ja tuha mass. Lämmastiku määramisel fikseeritakse vastuvõtjasse võetud happe ja tagasitiitrimiseks kulunud naatriumhüdrokksiidi hulk (mg-ekv.).

Arvutus koosneb kolmest tehtest:

- lahustumata jäägi proteiinisalduse määramisest;
- lahustumata jäägi tuhasisalduse arvutamisest;
- proovi ligniinisalduse, s. o. lõppvastuse arvutamisest.

Esimese kahe tehte kohta on arvutusnäited toodud vastavate määramiste juures, kolmanda tehte võib teha nii: ligniinisaldus %-des=

$$\frac{\text{lahustumata jäägi mass} \cdot (100 - \text{proteiini \%} - \text{tuha \%})}{\text{kaalutis}}$$

Saadud vastus annab ligniinisalduse õhukuivas söödas. Siit tuleb välja arvutada ka naturaalse sööda ning selle kuivaine ligniinisaldus. Arvutuskäik selle kohta on antud eespool (vt. lk. 190).

Näide. Ligniini määramiseks võeti õhukuivast söödast neli kaalutist: 1,7262 g, 1,6736 g, 1,8242 g ja 1,9112 g. Lahustumata jäägi mass oli vastavalt: 0,2240 g, 0,2192 g, 0,2352 g ja 0,2456 g. Kahes esimeses jäägis määrati lämmastik, kaks ülejäänut tuhastati. Lämmastiku määramisel võeti vastuvõtjasse 10 ml 0,1 N hapet, tagasitiitrimiseks kulus ühel juhul 8,2 ja teisel 8,3 ml 0,1025 N alust. Tuhka saadi vastavalt proovidele 0,0218 ja 0,0222 g. Leia sööda ja selle kuivaine ligniinisaldus, kui analüüsiproovis on 90,26% kuiv-
ainet ja sööda esialgne kuivainesaldus 26,2%.

1. Leiame lahustumata jäägi keskmise proteiinisisalduse:

$$\begin{array}{ll} \text{a)} & 10 \cdot 0,1 - 8,2 \cdot 0,1025 = 0,1595 \text{ mg-ekv.} & \text{b)} & 10 \cdot 0,1 - 8,3 \cdot 0,1025 = 0,1492 \text{ mg-ekv.} \\ & 0,1595 \cdot 87,5 = 13,96 \text{ mg proteiini} & & 0,1492 \cdot 87,5 = 13,06 \text{ mg proteiini} \\ & \frac{13,96 \cdot 100}{0,2240 \cdot 1000} = 6,23\% & & \frac{13,06 \cdot 100}{0,2192 \cdot 1000} = 5,96\% \end{array}$$

$$\text{c)} (6,23 + 5,96) : 2 = 6,10\%$$

2. Leiame lahustumata jäägi keskmise tuhasisalduse:

$$\begin{array}{ll} \text{a)} & \frac{0,0218 \cdot 100}{0,2352} = 9,27\% & \text{b)} & \frac{0,0222 \cdot 100}{0,2456} = 9,04\% \end{array}$$

$$\text{c)} (9,27 + 9,04) : 2 = 9,15\%$$

3. Leiame ligniinisalduse (%) lahustumata jäägis:

$$100 - (6,10 + 9,15) = 84,75\%$$

4. Leiame ligniinisalduse analüüsiproovis:

$$\begin{array}{ll} \text{a)} & \frac{0,2240 \cdot 84,75}{1,7262} = 11,00\% & \text{b)} & \frac{0,2192 \cdot 84,75}{1,6736} = 11,10\% \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{c)} & \frac{0,2352 \cdot 84,75}{1,8242} = 10,93\% & \text{d)} & \frac{0,2456 \cdot 84,75}{1,9112} = 10,89\% \end{array}$$

$$\text{e)} (11,00 + 11,10 + 10,93 + 10,89) : 4 = 10,98\%$$

5. Leiame ligniinisalduse naturaalses söödas:

$$\frac{10,98 \cdot 26,2}{100} = 2,88\%$$

6. Leiame ligniinisalduse sööda kuivaines:

$$\frac{10,98 \cdot 100}{90,26} = 12,16\%$$

REAKTIIVID

- Väävelhappe 72%-line lahus (tihedus 1,6338).
- Soolhappe 2 N lahus (tihedus 1,033).
- Etüülalkoholi 94%-line lahus.
- Väävelhappe, kontsentreeritud.
- Vask(II)sulfaat ja kaaliumsulfaat (või seleenipulber).
- Väävelhappe ja naatriumhüdrosiidi 0,1 N tiitrimislahused.
- Tashiro indikaator.

6.7. PIIMA RASVASISALDUSE MÄÄRAMINE

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Piima rasvasisalduse määramine on suure tähtsusega, sest sellest oleneb või väljatulek. Mida rasvarikkam on piim, seda hinnatavam see on. Seepärast võetakse piimatööstustes piima hinna määramisel arvesse selle rasvasisaldust. Kaasaegne töuaretustöö eeldab iga lehma piima rasvasisalduse süstemaatilist (tavaliselt kord kuus) kindlaksmääramist.

Kasutatav piima rasvasisalduse määramise meetod põhineb asjaolul, et väiksema tiheduse tõttu eraldub rasv tsentrifuugimisel ülejäänud koostisosadest. Meetodi autoriks on Gerber.

Analüüsi käik. Butüromeetri peenema osa nupukujulises otsas asuvalle mattklaasist sõõrile kirjutatakse hariliku pliiatsiga proovi number ning butüromeeter asetatakse alusele, avatud suuga ülespoole. Automaatmõõtjat kasutades valatakse butüromeetrisse 10 ml kontsentreeritud väävelhapet. Seejärel soojendatakse piimaproove veevannil 38...40°-ni. Soe piim segatakse hästi segi ja lastakse jahtuda 20°-ni. Siis mõõdetakse spetsiaalse piimapipetiga 10,77 ml piima, mis lastakse butüromeetrisse joosta seina mööda, et ära hoida ägedat reaktsiooni piima valgu ja väävelhappe vahel. Lõpuks lisatakse butüromeetrisse 1 ml isoamüülalkoholi, segatakse proovi valgu täieliku lahustumiseni ja suletakse kummikorgiga. Korgid tuleb peale keerata hoolikalt, vastasel juhul võivad need tsentrifuugimisel pealt ära tulla ja õnnetust põhjustada.

Butüromeetrid (harilikult ei tehta ainult üht määramist) asetatakse tsentrifuugi vastavatesse pesadesse korgiga pesa põhja suunas (butüromeetrite skaalaosad jäävad tsentrile lähemale). Kui korraga tsentrifuugitakse vähem proove kui on pesasid, siis tuleb butüromeetrid paigutada sümmeetriliselt, et tsentrifuug oleks tasakaalus. Vajaduse korral lisatakse tasakaalustamiseks tsentrifuugi veega täidetud butüromeetreid.

Tsentrifuugitakse vähemalt 5 minutit (1000...1200 pööret minutis). Siis võetakse butüromeetrid tsentrifuugist välja, nii et skaalaosa jääks püstisesse asendisse, ja asetatakse need statiivile, mis omakorda paigutatakse 65...70°-ni soojendatud vette.

Pärast butüromeetrite 5-minutilist soojas vees hoidmist loetakse nende skaalalt rasvasamba kõrgus. Butüromeeter võetakse vasakusse kätte, paremas käes oleva käterätikuga kuivatatakse butüromeeter, nii et selle skaalaosa oleks kogu aeg üleval ja kork allpool. Siis pööratakse korki ettevaatlikult seni, kuni rasvasamba alumine serv ühtib skaala nullkriipsu või mõne täisprotsendilise jaotusega. Hoides butüromeetrit silmade kõrgusel, fikseeritakse rasvasamba ülemise serva põhi (menisk on keskel madalam kui külgedel) ajal, mil alumine serv on mingil täisjaotusel. Lugem tehakse 0,1%-lise täpsusega.

Kui rasvasammas ei ole selgesti eraldunud, tuleb analüüsi korrata.

REAKTIIVID

- Väävelhape, tihedus 1,82.
- Isoamüülalkohol, tihedus 0,815.

6.8. PIIMA VALGUSISALDUSE MÄÄRAMINE

Analüüsi eesmärk ja üldpõhimõtteid. Piima valgusisalduse määramine on samasuguse tähtsusega kui rasvasisalduse kindlakstegemine. Seejärel määratakse piima valgusisaldust paljudes karjakasvatustes. Eesti NSV-s hakati piima valgusisaldust paremates karjades süstemaatiliselt määrama 1962. a. (R. Teinberg). Meetod põhineb värvaine oranž G (loe:žee) omadusel siduda happelises keskkonnas (pH ligikaudu 2) stõhiomeetriselt piimavalgu. Värvuse intensiivsust mõõdetakse fotoelektrilise kolorimeetriga.

Analüüsi käik. Piimaproovid soojendatakse veevannil 40°-ni, loksutades neid seejuures nii, et rasv täielikult emulgeeruks. 20°-ni jahutatud piimast mõõdetakse 2-milliliitri pipetiga 1,5 ml katseklaasi ja lisatakse 25 ml värvainelahust. Seejärel suletakse katseklaasid korgiga ja loksutatakse 30 sekundi jooksul. Katseklaasid asetatakse statiivile ja lastakse umbes 30 minutit seista. Pärast seda filtreeritakse nende sisu.

Filtraadist võetakse osa kolorimeetreerimiseks. Fotoelektrilises kolorimeetris kasutatakse sinist filtrit ja ühesentimeetrist küvetti. Vastaslahuks võetakse värvainelahus (ФЭКН-57 puhul veega lahjendatud värvainelahus).

Vastuse leidmine. Kolorimeetri ekstinktsioon on piima valgusisaldusega kindlas suhtes. See suhe leitakse iga kolorimeetri jaoks enne piima valgusisalduse seeriaviisiilisi määramisi. Selleks analüüsitakse ligikaudu 50 proovi valgusisaldust Kjeldahli järgi, määrates paralleelselt ka fotoelektrilise kolorimeetri ekstinktsioonid (kasutades värvaine sidumise meetodit). Püstitanud sel moel seose kolorimeetri ekstinktsiooni ja valgusisalduse vahel koostatakse vastav tabel.

Kui niisugune tabel on olemas (iga kolorimeetri jaoks oma), asendub analüüsitulemuse väljaarvutamine tabelist ekstinktsioonile vastava valgusisalduse väljaotsimisega.

REAKTIIVID

● **Värvaine oranž G.** 1 g värvainet lahustatakse liitrisel mõõtekolvis destilleeritud veega, lisatakse 21 g sidrunhapet ja 2,5 ml tümooli 10%-list alkoholilahust ning täiendatakse destilleeritud veega kuni mõõtekriipsuni. Lahuse pH peab olema 2...2,2. Tümooli lisatakse värvainelahuse konserveerimise eesmärgil.

LABORATOORSE TÖÖ OHUTUSTEHNICA

Et ära hoida õnnetusjuhtumeid, võib laboratooriumis tööle asuda alles pärast ohutuseeskirjadega tutvumist. Ohutuseeskirjad peavad olema laboratooriumis välja pandud. Tööde juhataja (õpetaja) kontrollib tööleasujate (õpilaste) ohutustehnikaalaseid teadmisi ja annab täiendavaid seletusi ning võtab nendelt vastavasse žurnaali instrueerimise kohta allkirja.

Üldjuhised

1. Enne laboratoorse töö algust tuleb tutvuda analüüsi käiguga, töövahenditega ja reaktiividega.
2. Töötada tuleb tähelepanelikult ning vastava töö eeskirjadest tuleb täpselt kinni pidada. Töölaud olgu korras. Sinna võib asetada ainult neid töövahendeid, mida läheb otsestelt vaja.
3. Kõik tööd tehakse hästi pestud nõudes.
4. Tööks valitakse sellised nõud ja seadeldised ning niisuguse kontsentratsiooniga reaktiivid, nagu meetoodikas näidatud.
5. Reaktiivide valikul tuleb tähelepanelikult etiketti lugeda. Vähihimagi kahtluse korral taotleda selgust.
6. On keelatud reaktiive maitsta. Samuti ei või analüüsiks kasutatavatest nõudest vett juua.
7. Katsed halvasti lõhnavate ühenditega, samuti analüüseid, mille käigus lenduvad tervist kahjustavad gaasid (ammoniaak, kloor, vääveloksiidid jne.) tehakse tõmbekapis.
8. Vedeliku kuumutamisel portselankausis või keeduklaasis tuleb hoiduda kummaridumast vedeliku kohale, sest eralduvad aurud võivad silma või nahale sattuda ja neid vigastada.
9. Vedeliku kuumutamisel katseklaasis ei tohi ava enda või naabri suunas hoida. Kuumutamisel tuleb katseklaasi hoida vastava klambri või kokkumurtud pabeririba abil. Vedeliku ühtlasemaks soojendamiseks ja väljapaiskumise vältimiseks tuleb katseklaasi soojendamisel loksutada.
10. Nuusutada tuleb aineid eemalt, juhtides käega lehvitamise teel õhku anumast enese suunas.
11. Eriti ettevaatlik tuleb olla kontsentreeritud hapete ja leelistega töötamisel. Tuleb jälgida, et neid ei satuks nahale, riietele ega töölauale, sest happed ja leelised on sööbiva toimega.
12. Kontsentreeritud hapete lahjendamisel valatakse neid peene joana vette (mitte vastupidi). Mingil juhul ei tohi valada vett kontsentreeritud väävelhappesse, sest tekkiva soojuse tõttu võib hape välja paiskuda. Kontsentreeritud väävelhapet võib lahjendada ainult kuumakindlates kolbides.
13. Kontsentreeritud hapete ja leelistega pudeleid ei tohi panna töölauale ilma klaas-

aluseta. Juhul kui töölauale on sattunud hapet või leelist või mõnd muud reaktiivi, tuleb see otsekohe ära pühkida, et see ei rikuks lauda ega ohustaks kaastöötajaid ja iseennast.

14. Suuremate hulkade hapete või leelistega töötamisel, näiteks suurtest pudelistest hapete üleviimisel väiksematesse (seda tuleb tingimata teha sifooni ja spetsiaalse surupirni abil), 50%-lise NaOH-lahuse valmistamisel lämmastiku destilleerimiseks jne. tuleb tingimata kasutada kummikindaid, varrukakaitseid, kaitseprille, impregneeritud põlle, kummisäärkuid.

15. Kontsentreeritud happeid ja leelisi mõõdetakse mensuuriga või mõõtesilindriga. Kui analüüsi täpsus nõuab tingimata pipeti kasutamist, ei tohi vedelikku tavalisse pipetti mingil juhul suuga imeda, vaid selleks tuleb kasutada kummipalli. Suuga võib kontsentreeritud happeid ja leelisi ettevaatlikult imeda ainult kaitsepipetti.

16. Kontsentreeritud hapete ja leeliste jääke ei tohi mitte valada valamusse, vaid selleks määratud nõusse.

17. Laboratooriumi elektriseadmed (termostaadid, muhvelahjud jne.) peavad olema maandatud. Sellega välditakse elektrilööki. Aparaaadi elektrivõrku lülitamise juhtmete isolatsioon peab täiesti korras olema. Juhe peab seinakontakti torkamiseks olema varustatud pistikuga, mis olgu juhtmega tugevalt kinnitatud, et ei tekiks sädet või lühist. Seinakontakt peab olema kaitstud eboniitkattega. Kategooriliselt on keelatud seinakontakti torgata pistikuta juhtmeotsi ja kasutada purunenud kattega seinakontakte või lüliteid.

18. Tuleohtlikke vedelikke (eeter, bensiin jne.) on keelatud kuumutada lahtisel leegil. Neid vedelikke ei tohi ümber valada lähemal kui 3 m lahtisest leegist.

19. Töötades lahtise leegiga (gaasi- ja piirituspõletiga), tuleb leek hoida tuleohtlikke aineid sisaldavatest nõudest vähemalt 1 m kaugusel.

20. Tulēja lohakas ümberkäimine põhjustab õnnetusi. Põlevate ainete süttimise korral tuleb elektriseadmed kohe välja lülitada ja gaasipõletid kustutada, kõik tuleohtlikud ained õnnetuskohast kaugemale viia ja asuda viivitamata tuld kustutama. Selleks tuleb

- a) katta põlevad vedelikud asbesttekiga või paksu riidega (tekk, palitu);
- b) kasutada tulekustutajat. Teatada tuletõrjele. Kui süttivad rõivad, mähkida ümber tekk, vilt, palitu vms.

21. Kontsentreeritud happed võivad sütitada orgaanilisi aineid (tärpentin, eeterlikud õlid, puitlaastud, õlised kaitsud jne.). Seda tuleb silmas pidada ja tulekahju vältimiseks abinõud tarvitusele võtta.

22. Tule- ja plahvatusohtlike ainete jäätmeid (leelismetallid, valge fosfor, kergesti süttivad vedelikud jne.) ei visata välja ega valata prügikasti või valamusse, need kogutakse hoolikalt selleks ettenähtud, vastavate pealkirjadega nõudesse.

23. Majapidamisgaas on mürgine ja plahvatusohtlik. Gaasipõletite ja teiste gaasiseadmete väär ja hooletu käsitsemine võib tekitada mürgistusi ja plahvatusi. Gaasipõleti kasutamisel tuleb jälgida, et leek ei tõmbuks põleti sisse. Kui leek on põleti sisse tõmbunud, suletakse gaasikraan, lastakse põletil jahtuda, vähendatakse õhu juurdevoolu ja süüdatakse põleti uuesti.

24. On keelatud:

- a) jätta süüdatud gaasiseadmeid järelevalveta,
- b) teha gaasiseadmetele remonti ja paigutada nad ümber (seda võivad teha ainult vastavad spetsialistid).

25. Kui laboratooriumis on gaasilõhna tunda, tuleb viivitamata aknad avada, kontrollida, kas gaasikraanid on suletud, ja teatada juhtunust avariivalvele. Seejuures ei tohi süüdata tuld, suitsetada ning sisse ja välja lülitada valgustust või muid elektriseadmeid.

26. Gaasimürgistuse korral tuleb:

- a) kutsuda viivitamata arst,
- b) viia kannatanu värskesse õhku, sundida teda liikuma, mitte lasta tal uinuda,
- c) mürgistuse raske vormi korral (minestus seisund) viia kannatanu enne arsti saabumist värskesse õhku (võtta tarvitusele abinõud keha jahtumise vastu), avada kaelus ja teha kunstlikku hingamist. Anda nuusutada nuuskiipirritust.

Esmaabi põletushaavade korral. Põletushaavu on kolme liiki:

1) esimese astme (pindmine) põletushaav, kui ilmub ainult punetus ja on tunda valu;

2) teise astme põletushaav, kui nahale ilmuvad villid;

3) kolmanda astme põletushaav, kui ilmneb naha või lihaste söestumine.

Esimese astme põletushaavade korral peab abiandja käed puhtaks pesema ja puistama põletatud kohale soodat. Kui soodat ei ole käepärast, võib kasutada pliivett või 4%-list permanganaadilahust; valu möödudes tuleb põletatud koht kinni siduda.

Teise ja kolmanda astme põletushaavade puhul seisneb esmaabi selles, et kaitstakse põletatud kohti saastumise eest. Neil juhtudel tuleb põletatud koht steriilse marliga kergelt kinni siduda ja kannatanu viivitamata haiglasse saata.

Raskete ja ulatuslikumate põletushaavade korral tuleb õnnetuskohale kutsuda arst.

Silmade põletushaavade korral tuleb silmadele külmi kompressse asetada ja kannatanu viivitamata arsti juurde saata.

Hapetest tingitud põletushaavu tuleb loputada kümne minuti kestel suure hulga veega, seejärel pesta seebi ja veega, lubjaveega või 0,5...1%-lise leeliselahusega. Kui põletuskohale ilmub punetus, tuleb viivitamata arsti poole pöörduda. Kui hapet on sattunud suuõõnde, loputatakse suud 5%-lise söögisooda (NaHCO_3) lahusega, silma sattumise korral aga pesta silma ka 10 minuti kestel 3%-lise söögisoodalahusega. Seejärel tuleb tingimata arsti poole pöörduda.

Leelistest tingitud põletushaavu tuleb pesta veega ja parna söövitatud kohale mähis 5%-lise äädikhappe-, sidrun- või viinhappelahusega. Kui leelist on sattunud suuõõnde, loputatakse suud 3%-lise äädikhappega, silma sattumise korral aga pestakse silma 10 minuti jooksul 2%-lise boorhappelahusega. Seejärel tuleb tingimata arsti poole pöörduda.

Fenoolist põhjustatud põletiste puhul tuleb haava pesta piiritusega. Fenooli silma sattumisel tuleb silma pesta lahkendatud (1...2%-lise) piirituselahusega. Kutsuda arst.

**MÕNINGAID AATOM- NING MOLEKULMASSE JA
UMBERARVESTUSFAKTOREID**

Faktor	Aatom- või molekul- mass	Element ja selle ühend	Molekul- mass resp. selle kordne	Faktor
1	2	3	4	5
0,7526	107,88	Ag $\leftrightarrow$ AgCl	143,34	1,3287
0,5884	137,36	Ba $\leftrightarrow$ BaSO ₄	233,43	1,6994
0,2729	12,01	C $\leftrightarrow$ CO ₂	44,01	3,6642
0,4004	40,08	Ca $\leftrightarrow$ CaCO ₃	100,09	2,4973
0,3611	40,08	Ca $\leftrightarrow$ CaCl ₂	110,99	2,7692
0,7147	40,08	Ca $\leftrightarrow$ CaO	56,08	1,3992
0,2944	40,08	Ca $\leftrightarrow$ CaSO ₄	136,15	3,3970
2,2742	100,09	CaCO ₃ $\leftrightarrow$ CO ₂	44,01	0,4397
0,5066	110,99	CaCl ₂ $\leftrightarrow$ CaCl ₂ · 6H ₂ O	219,09	1,9740
0,5603	56,08	CaO $\leftrightarrow$ CaCO ₃	100,09	1,7848
0,3838	56,08	CaO $\leftrightarrow$ Ca(C ₂ O ₄) · H ₂ O	146,12	2,6056
0,4756	35,46	Cl $\leftrightarrow$ KCl	74,56	2,1027
0,6066	35,46	Cl $\leftrightarrow$ NaCl	58,45	1,6484
0,2474	35,46	Cl $\leftrightarrow$ AgCl	143,34	4,0426
0,4539	58,94	Co $\leftrightarrow$ CoCl ₂	129,85	2,2031
0,6843	52,01	Cr $\leftrightarrow$ $\frac{1}{2}$ Cr ₂ O ₃	76,01	1,4614
0,7988	63,54	Cu $\leftrightarrow$ CuO	79,54	1,2518
0,8882	63,54	Cu $\leftrightarrow$ $\frac{1}{2}$ Cu ₂ O	71,54	1,1259
0,3981	63,54	Cu $\leftrightarrow$ CuSO ₄	159,61	2,5120
0,2545	63,54	Cu $\leftrightarrow$ CuSO ₄ · 5H ₂ O	249,69	3,9297
0,4406	55,85	Fe $\leftrightarrow$ FeCl ₂	126,76	2,2697
0,3443	55,85	Fe $\leftrightarrow$ FeCl ₃	162,22	2,9046
0,6994	55,85	Fe $\leftrightarrow$ $\frac{1}{2}$ Fe ₂ O ₃	79,85	1,4297
0,2009	55,85	Fe $\leftrightarrow$ FeSO ₄ · 7H ₂ O	278,03	4,9782
0,2793	55,85	Fe $\leftrightarrow$ $\frac{1}{2}$ Fe ₂ (SO ₄) ₃	199,95	3,5801
0,5464	151,92	FeSO ₄ $\leftrightarrow$ FeSO ₄ · 7H ₂ O	278,03	1,8301
0,1119	1,008	H $\leftrightarrow$ $\frac{1}{2}$ H ₂ O	9,008	8,9365
0,8854	126,9	I $\leftrightarrow$ AgI	234,79	1,1294

1	2	3	4	5
0,5244	39,10	K $\leftrightarrow$ KCl	74,56	1,9068
0,2822	39,10	K $\leftrightarrow$ KClO ₄	138,56	3,5437
0,3867	39,10	K $\leftrightarrow$ KNO ₃	101,11	2,5859
0,8302	39,10	K $\leftrightarrow$ $\frac{1}{2}$ K ₂ O	47,10	1,2046
0,6317	94,20	K ₂ O $\leftrightarrow$ 2KCl	149,12	1,5830
0,3399	94,20	K ₂ O $\leftrightarrow$ 2KClO ₄	277,11	2,9418
0,2884	24,32	Mg $\leftrightarrow$ MgCO ₃	84,33	3,4675
0,2554	24,32	Mg $\leftrightarrow$ MgCl ₂	95,23	3,9157
0,6032	24,32	Mg $\leftrightarrow$ MgO	40,32	1,6579
0,0991	24,32	Mg $\leftrightarrow$ MgNH ₄ PO ₄ · 6H ₂ O	245,43	10,092
0,7745	54,94	Mn $\leftrightarrow$ MnO	70,94	1,2912
0,3476	54,94	Mn $\leftrightarrow$ KMnO ₄	158,04	2,8766
0,3997	14,01	N $\leftrightarrow$ NH ₄ OH	35,05	2,5020
0,8225	14,01	N $\leftrightarrow$ NH ₃	17,03	1,2159
0,4338	22,99	Na $\leftrightarrow$ Na ₂ CO ₃	105,99	2,3051
0,2737	22,99	Na $\leftrightarrow$ NaHCO ₃	84,01	3,6540
0,3934	22,99	Na $\leftrightarrow$ NaCl	58,45	2,5422
0,2705	22,99	Na $\leftrightarrow$ NaNO ₃	85,00	3,6971
0,3237	22,99	Na $\leftrightarrow$ $\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	71,02	3,0892
0,5848	61,98	Na ₂ O $\leftrightarrow$ Na ₂ CO ₃	105,99	1,7101
0,3689	61,98	Na ₂ O $\leftrightarrow$ 2NaHCO ₃	168,02	2,7108
0,5302	61,98	Na ₂ O $\leftrightarrow$ 2NaCl	116,90	1,8860
0,4364	61,98	Na ₂ O $\leftrightarrow$ $\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	71,02	2,2918
0,3161	30,98	P $\leftrightarrow$ H ₃ PO ₄	98,00	3,1638
0,4364	30,98	P $\leftrightarrow$ $\frac{1}{2}$ P ₂ O ₅	70,98	2,2914
0,7242	141,95	P ₂ O ₅ $\leftrightarrow$ 2H ₃ PO ₄	196,00	1,3808
0,1982	141,95	P ₂ O ₅ $\leftrightarrow$ 2Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	716,31	5,0462
0,1374	32,07	S $\leftrightarrow$ BaSO ₄	233,43	7,2797
0,4797	65,38	Zn $\leftrightarrow$ ZnCl ₂	136,29	2,0846
0,8034	65,38	Zn $\leftrightarrow$ ZnO	81,38	1,2447
0,6490	81,38	ZnO $\leftrightarrow$ ZnCO ₃	125,39	1,5408

VEE TIHEDUSE SÖLTUVUS TEMPERATUURIST

Tempera- tuur °	Tihedus	Tempera- tuur °	Tihedus	Tempera- tuur °	Tihedus
0,0	0,999868	12,0	525	24,0	323
0,5	899	12,5	466	24,5	198
1,0	927	13,0	404	25,0	0,997071
1,5	950	13,5	339	25,5	0,996941
2,0	968	14,0	271	26,0	810
2,5	982	14,5	200	26,5	676
3,0	992	15,0	0,999126	27,0	539
3,5	998	15,5	050	27,5	400
4,0	1,000000	16,0	0,998970	28,0	259
4,5	0,999998	16,5	887	28,5	116
5,0	992	17,0	801	29,0	0,995971
5,5	982	17,5	713	29,5	823
6,0	968	18,0	622	30,0	673
6,5	951	18,5	528	30,5	521
7,0	929	19,0	432	31,0	367
7,5	0,999904	19,5	332	31,5	211
8,0	876	20,0	230	32,0	052
8,5	844	20,5	126	32,5	0,994892
9,0	808	21,0	019	33,0	729
9,5	769	21,5	0,997909	33,5	564
10,0	727	22,0	797	34,0	398
10,5	681	22,5	682	34,5	229
11,0	632	23,0	565		
11,5	580	23,5	445		

HAPETE TIHEDUS (ρ G/CM³ 20° C) JA KONTSENTRATSIOON (G/L)

%	H ₂ SO ₄		HCl		HNO ₃	
	ρ	g/l	ρ	g/l	ρ	g/l
1	2	3	4	5	6	7
1	1,0051	10,05	1,0032	10,03	1,0036	10,04
2	1,0118	20,24	1,0082	20,16	1,0091	20,18
3	1,0184	30,55	1,0132	30,40	1,0146	30,44
4	1,0250	41,00	1,0181	40,72	1,0201	40,80
5	1,0317	51,59	1,0230	51,15	1,0356	51,28
6	1,0385	62,31	1,0279	61,67	1,0312	61,87
7	1,0453	73,17	1,0328	72,30	1,0369	72,58
8	1,0522	84,18	1,0376	83,01	1,0427	83,42
9	1,0591	95,32	1,0425	93,83	1,0485	94,37
10	1,0661	106,6	1,0474	104,7	1,0543	105,4
11	1,0731	118,0	1,0524	115,8	1,0602	116,6
12	1,0802	129,6	1,0574	126,9	1,0661	127,9
13	1,0874	141,4	1,0625	138,1	1,0721	139,4
14	1,0947	153,3	1,0675	149,5	1,0781	150,9
15	1,1020	165,3	1,0726	160,9	1,0842	162,6
16	1,1094	177,5	1,0776	172,4	1,0903	174,4
17	1,1168	189,9	1,0827	184,1	1,0964	186,4
18	1,1243	202,4	1,0878	195,8	1,1026	198,5
19	1,1318	215,0	1,0929	207,7	1,1088	210,7
20	1,1394	227,9	1,0980	219,6	1,1150	223,0
21	1,1471	240,9	1,1032	231,7	1,1213	235,5
22	1,1548	254,1	1,1083	243,8	1,1276	248,1
23	1,1626	267,4	1,1135	256,1	1,1340	260,8
24	1,1704	280,9	1,1187	268,5	1,1404	273,7
25	1,1783	294,6	1,1239	281,0	1,1469	286,7
26	1,1862	308,4	1,1290	293,5	1,1534	299,9
27	1,1942	322,4	1,1341	306,2	1,1600	313,2
28	1,2023	336,6	1,1392	319,0	1,1666	326,6
29	1,2104	351,0	1,1443	331,9	1,1733	340,3
30	1,2185	365,6	1,1493	344,8	1,1800	354,0

1	2	3	4	5	6	7
31	1,2267	380,3	1,1543	357,8	1,1867	367,9
32	1,2349	395,2	1,1593	371,0	1,1934	381,9
33	1,2432	410,3	1,1642	384,2	1,2002	396,1
34	1,2515	425,5	1,1691	397,5	1,2071	410,4
35	1,2599	441,0	1,1740	410,9	1,2140	424,9
36	1,2684	456,6	1,1789	424,4	1,2205	439,4
37	1,2769	472,5	1,1789	424,4	1,2270	454,0
38	1,2855	488,5	1,1885	451,6	1,2335	468,7
39	1,2941	504,7	1,1933	465,4	1,2399	483,6
40	1,3028	521,1	1,1980	479,2	1,2463	498,5
41	1,3116	537,8			1,2527	513,6
42	1,3205	554,6			1,2591	528,8
43	1,3294	571,6			1,2655	544,2
44	1,3384	588,9			1,2719	559,6
45	1,3476	606,4			1,2783	575,2
46	1,3569	624,2			1,2847	591,0
47	1,3663	642,2			1,2911	606,8
48	1,3758	660,4			1,2975	622,8
49	1,3854	678,8			1,3040	639,0
50	1,3951	697,6			1,3100	655,0
51	1,4049	716,5			1,3160	671,2
52	1,4148	735,7			1,3219	687,4
53	1,4248	755,1			1,3278	703,7
54	1,4350	774,9			1,3336	720,1
55	1,4453	794,9			1,3393	736,6
56	1,4557	815,2			1,3449	753,1
57	1,4662	835,7			1,3505	769,8
58	1,4768	856,5			1,3560	786,5
59	1,4875	877,6			1,3614	803,2
60	1,4983	899,0			1,3667	820,0
61	1,5091	920,6			1,3719	836,9
62	1,5200	942,4			1,3769	853,7
63	1,5310	964,5			1,3818	870,5
64	1,5421	986,9			1,3866	887,4
65	1,5533	1000			1,3913	904,3
66	1,5646	1033			1,3959	921,3
67	1,5760	1056			1,4004	938,3
68	1,5874	1079			1,4048	955,3
69	1,5989	1103			1,4091	972,3
70	1,6105	1127			1,4134	989,4
71	1,6221	1152			1,4176	1006
72	1,6338	1176			1,4218	1024
73	1,6456	1201			1,4258	1041
74	1,6574	1226			1,4298	1058
75	1,6692	1252			1,4337	1075
76	1,6810	1278			1,4375	1093
77	1,6967	1303			1,4413	1110
78	1,7043	1329			1,4450	1127
79	1,7158	1355			1,4486	1144

1	2	3	4	5	6	7
80	1,7272	1382			1,4521	1162
81	1,7383	1408			1,4555	1179
82	1,7491	1434			1,4589	1196
83	1,7594	1460			1,4622	1214
84	1,7693	1486			1,4655	1231
85	1,7786	1512			1,4686	1248
86	1,7872	1537			1,4716	1266
87	1,7951	1562			1,4745	1283
88	1,8022	1586			1,4773	1300
89	1,8087	1610			1,4800	1317
90	1,8144	1633			1,4826	1334
91	1,8195	1656			1,4850	1351
92	1,8240	1678			1,4873	1368
93	1,8279	1700			1,4892	1385
94	1,8312	1721			1,4912	1402
95	1,8337	1742			1,4932	1419
96	1,8364	1762			1,4952	1435
97	1,8364	1781			1,4974	1452
98	1,8361	1799			1,5008	1471
99	1,8342	1816			1,5056	1491
100	1,8305	1831			1,5129	1513

ALUSTE TIHEDUS (ρ G/CM³ 20° C) JA KONTSENTRATSIOON (G/L)

%	KOH		NaOH		NH ₃	
	ρ	g/l	ρ	g/l	ρ	g/l
1	2	3	4	5	6	7
1	1,0074	10,07	1,0095	10,10	0,9939	9,939
2	1,0165	20,33	1,0207	20,41	0,9895	19,79
3	1,0257	30,77	1,0318	30,95	0,9853	29,56
4	1,0348	41,39	1,0428	41,71	0,9811	39,24
5	1,0440	52,20	1,0538	52,69	0,9770	48,85
6	1,0531	63,19	1,0648	63,89	0,9730	58,38
7	1,0624	74,37	1,0758	75,31	0,9690	67,83
8	1,0717	85,74	1,0869	86,95	0,9651	77,21
9	1,0811	97,30	1,0979	98,81	0,9613	86,52
10	1,0904	109,0	1,1089	110,9	0,9575	95,75
11	1,0998	121,0	1,1199	123,2	0,9538	104,9
12	1,1092	133,1	1,1309	135,7	0,9501	114,0
13	1,1187	145,4	1,1420	148,5	0,9465	123,0
14	1,1283	158,0	1,1530	161,4	0,9430	132,0
15	1,1379	170,7	1,1641	174,6	0,9396	140,9
16	1,1475	183,6	1,1751	188,0	0,9362	149,8
17	1,1572	196,7	1,1862	201,7	0,9328	158,6
18	1,1669	210,0	1,1972	215,5	0,9295	167,3
19	1,1766	223,6	1,2082	229,6	0,9262	175,8
20	1,1864	237,3	1,2191	243,8	0,9229	184,6
21	1,1963	251,2	1,2301	258,3	0,9196	193,1
22	1,2062	265,4	1,2411	273,0	0,9164	201,6
23	1,2162	279,7	1,2520	288,0	0,9132	210,0
24	1,2263	294,3	1,2629	303,1	0,9101	218,4
25	1,2364	309,1	1,2739	318,5	0,9070	226,8
26	1,2466	324,1	1,2848	334,0	0,9040	235,0
27	1,2567	339,3	1,2956	349,8	0,9010	243,3
28	1,2669	354,7	1,3064	365,8	0,8980	251,4
29	1,2774	370,4	1,3172	382,0	0,8950	259,6
30	1,2879	386,4	1,3279	398,4	0,8920	267,6

Lisa 5 (järg)

1	2	3	4	5	6	7
31	1,2985	402,5	1,3385	414,9		
32	1,3091	418,9	1,3490	431,7		
33	1,3197	435,5	1,3593	448,6		
34	1,3304	452,3	1,3696	465,7		
35	1,3412	469,4	1,3798	482,9		
36	1,3520	486,7	1,3900	500,4		
37	1,3629	504,3	1,4001	518,0		
38	1,3738	522,0	1,4101	535,8		
39	1,3848	540,1	1,4201	553,8		
40	1,3959	558,4	1,4300	572,0		
41	1,4071	576,9	1,4397	590,3		
42	1,4183	595,7	1,4494	608,7		
43	1,4296	614,7	1,4590	627,4		
44	1,4409	634,0	1,4685	646,1		
45	1,4524	653,6	1,4779	665,1		
46	1,4639	673,4	1,4873	684,2		
47	1,4755	693,5	1,4969	703,5		
48	1,4871	713,8	1,5065	723,1		
49	1,4988	734,4	1,5159	742,8		
50	1,5106	755,3	1,5253	762,7		

TIITRIMISLAHUSTE VALMISTAMISEKS VAJALIKUD LÄHTEAINETE
HULGAD (ÜHE LIITRI KOHTA)

Lähteaine	Molekul- mass	Ekvi- valent- mass	Mõõt- ühik	Valmistatava lahuse normaalsus						
				1	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
H ₂ SO ₄ , tihe- dus 1,84	98,09	49,04	ml	28	14	5,6	2,8	1,4	0,56	0,28
HCl, tihedus 1,19	36,47	36,47	ml	82	41	16,4	8,2	4,1	1,64	0,82
KMnO ₄ (hap- pelises kesk- konnas)	158,04	31,61	g	—	—	—	3,16	1,58	0,63	0,32
NaOH	40,00	40,00	g	40,00	20,00	8,00	4,00	2,00	0,80	0,40
KOH	56,11	56,11	g	56,11	28,05	11,20	5,60	2,80	1,12	0,56
FeSO ₄ · ·(NH ₄) ₂ SO ₄ · ·6H ₂ O (Mohri sool)	392,14	392,14	g	—	—	78,40	39,20	19,60	7,84	3,92

MOÕDUD

Ühik	Tähis	Võrdlus põhiühikuga
Pikkusmõõdud		
kilomeeter	km	$10^3 = 1000 \text{ m}$
meeter	m	1
detsimeeter	dm	$10^{-1} = 0,1 \text{ m}$
sentimeeter	cm	$10^{-2} = 0,01 \text{ m}$
millimeeter	mm	$10^{-3} = 0,001 \text{ m}$
mikromeeter	μm	$10^{-6} = 0,000001 \text{ m}$
nanomeeter	nm	$10^{-9} = 0,000000001 \text{ m}$
Ruumala- ja mahumõõdud		
kuupmeeter	m^3	1
kuupdetsimeeter	dm^3	$10^{-3} = 0,001 \text{ m}^3$
liiter (mahumõõt)	l	1
milliliiter (mahumõõt)	ml	$10^{-3} = 0,001 \text{ l}$
Massimõõdud		
megagramm (tonn)	Mg (t)	$10^6 = 1000000 \text{ g}$
kilogramm	kg	$10^3 = 1000 \text{ g}$
gramm	g	1
milligramm	mg	$10^{-3} = 0,001 \text{ g}$
mikrogramm	μg	$10^{-6} = 0,000001 \text{ g}$
nanogramm	ng	$10^{-9} = 0,000000001 \text{ g}$

TAHTSAMATE REAKTIIVIDE NIMEKIRI

Alumiiniumoksiid	Al_2O_3	окись алюминия
Alumiiniumsulfaat	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	сульфат алюминия, сернокислый алюминий
Ammoniaak	NH_3	аммиак
Ammooniumkarbonaat	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	карбонат аммония, углекислый аммоний
Ammooniumkloriid	NH_4Cl	хлорид аммония, солянокислый аммоний
Ammooniummolüüdaat	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	молибдат аммония, молибденовокислый аммоний
Ammooniumoksalaat	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	оксалат аммония, щавелевокислый аммоний
Ammooniumtsitraat	$(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	цитрат аммония, лимоннокислый аммоний
Ammooniumvanadaat	NH_4VO_3	ванадат аммония, ванадиевокислый аммоний
Baariumkloriid	BaCl_2	хлорид бария, солянокислый барий
Bensiin		бензин
Difenüülamiin	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	дифениламин
Dipikrüülamiin	$(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$	дипикриламин
Disulfofenoolhape	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{HSO}_3)_2\text{OH}$	дисульфофеноловая кислота
Etüülalkohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	этиловый спирт
Etüüleeter	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	этиловый эфир
Fenool	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	фенол
Fenüülamiin, aniliin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	фениламин, анилин
Formaliin		формалин
Höbenitraat	AgNO_3	нитрат серебра, азотокислосеребро
Hüdrokiinon	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	гидрохинон
Isoamüülalkohol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	изоамиловый спирт
Jood	I_2	йод
Kaaliumdivesinikfosfaat	KH_2PO_4	первичный фосфат калия
Kaaliumhüdroksiid	KOH	гидроксид калия, едкое кали
Kaaliumkloriid	KCl	хлорид калия, солянокислый калий

Kaaliumnitraat	KNO_3	нитрат калия, азотнокислый калий
Kaaliumpermanganaat	KMnO_4	перманганат калия, марганцовокислый калий
Kaaliumsulfaat	K_2SO_4	сульфат калия, сернокислый калий
Kaltsiumhüdroksiid	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	гидроокись кальция
Kaltsiumkloriid	CaCl_2	хлорид кальция, солянокислый кальций
Lämmastikhape	HNO_3	азотная кислота
Magneesiumoksiid	MgO	окись магния
Magneesiumsulfaat	MgSO_4	сульфат магния, сернокислый магниий
Mängaansulfaat	MnSO_4	сульфат марганца, сернокислый марганец
Mohri sool	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	соль Мора
Naatriumatsetaat	CH_3COONa	ацетат натрия, уксуснокислый натрий
Naatriumfluoriid	NaF	фторид натрия, фтористый натрий
Naatriumhüdroksiid	NaOH	гидроокись натрия, едкий натр
Naatriumkarbonaat	Na_2CO_3	карбонат натрия, углекислый натрий
Naatriumheksanitrokobaltaat (III)	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	кобальтинитрит натрия
Naatriumsulfit	Na_2SO_3	сульфит натрия, сернистокислый натрий
Naatriumvesinikfosfaat	Na_2HPO_4	вторичный фосфат натрия
Naatriumvesiniktartaraat	$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	кислый виннокислый натрий
Nessleri reaktiiv		реактив Несслера
Oblikhape	$(\text{COOH})_2$	щавелевая кислота
Oranž G		оранж Ж.
Ortofosforhape	H_3PO_4	ортофосфорная кислота
Perkloorhape	HClO_4	хлорная кислота
Raud (II) sulfaat	FeSO_4	сульфат железа (II), сернокислая закись железа
Raud (III) sulfaat	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	сульфат железа (III), сернокислая окись железа
Seignette'i sool	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	сегнетова соль, сеньетова соль
Sidrunhape	$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$	лимонная кислота
Soolhape	HCl	соляная кислота
Sulfaniilhape	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	сульфаниловая кислота
Tinapulber	Sn	порошок олова
Titaankollane		титановый желтый
Toluool	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	толуол
Tsingipulber	Zn	порошок цинка
Tümool	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	тимол
Vask (II) sulfaat	CuSO_4	сульфат меди (II), сернокислая медь (II)
Väävelhape	H_2SO_4	серная кислота
Aädikhape, etaanhape	CH_3COOH	уксусная кислота, этановая кислота

Indikaatorid

2,6-dikloorfenoolindofenool
Fenoolftaleiin
Metüüloranž
Metüülpunane
Tashiro indikaator
Universaalindikaator

$C_{12}K_7Cl_2NO_2$
 $C_{20}H_{14}O_4$
 $C_{14}H_{15}N_3O_3S$
 $C_{15}H_{15}N_3O_2$

2,6-дихлорфенолиндофенол
фенолфталеин
метилоранж
метилловый красный
индикатор Таширо
универсальный индикатор

KODUMAISE PÄRITOLUGA KLAASNÕUD, MIDA KASUTATAKSE
AGROKEEMIA LABORATOORIUMIS

Klaasnõu nimetus	Suurus	Riiklik standard	Tootja
Katseklaasid:			
1) bioloogilised tüüp ПБ	a) 16×150 mm b) 21×200 mm	ГОСТ 105-15	«Лаборприбор»
2) keemilised tüüp ПХ	a) 14×120 mm b) 16×150 mm c) 21×200 mm	„	„
Keeduklaasid:			
1) kõrged, valamisnaga- kesega tüüp ВН	50, 100, 150, 300, 500, 800 ml	ГОСТ 10394-63	«Лаборприбор» «Дружная Горка»
2) kõrged, ilma valamis- nagakeseta tüüp В	50, 100, 150, 300, 500, 800 ml	„	«Лаборприбор»
3) madalad, valamisna- gakesega tüüp НН	250, 400, 600, 800, 1000 ml	„	«Лаборприбор» «Дружная Горка»
4) madalad, valamisna- gakeseta tüüp Н	250, 400, 600, 1000 ml	„	„
Kolvid:			
1) ümarkolvid tüüp КК	50, 100, 250, 500, 750, 1000 ml	„	«Лаборприбор»
2) lamedapõhjalised kol- vid tüüp П	50, 100, 250, 500, 750, 1000 ml	„	«Дружная Горка»
3) Erlenmeyeri kolvid	50, 100, 250, 500, 750 ml	„	«Лаборприбор»
4) klaaskorgiga kolvid tüüp КННШ	100, 250, 500 ml	„	«Дружная Горка»
Jaotuslehtrid: tüüp Х	50, 100, 250, 500, 1000, 2000 ml	ГОСТ 8613-64	«Стеклоприбор»

Klaasnõu nimetus	Suurus	Riiklik standard	Tootja
Mõõtekolvid:			
1) korgiga tüüp 1БН	25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000 ml	ГОСТ 1770-59	«Дружная Горка»
2) korgita tüüp 1 ан	25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000, 2000 ml	"	"
Mensuur			
tüüp 2 кл	50, 100, 250, 500, 1000 ml	ГОСТ 1770-64	«Лаборприбор» «Дружная Горка»
Mõõtesilindrid:			
1) valamisnagakesega tüüp БН	10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000 ml	"	«Лаборприбор»
2) klaaskorgiga tüüp АН	10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000 ml	"	«Дружная Горка»
Büretid:			
1) kraaniga või ilma	25, 50, 100 ml	"	«Лаборприбор»
2) automaatnulliga	25, 50 ml	"	«Дружная Горка»
Pipetid:			
1) Mohri pipetid (ühe mõõtekriipsuga)	1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 50, 100 ml		
2) gradueeritud pipetid	1, 2, 5, 10 ml		
Lehtrid:			
tüüp 1А	nr. 2 35 mm nr. 3 55 mm nr. 4 75 mm nr. 5 100 mm nr. 6 150 mm nr. 7 250 mm	ГОСТ 10565-63	«Дружная Горка»

KODUMAISE PÄRITOLUGA KUUMAKINDLAST KLAASIST VALMISTATUD NÕUD, MIDA KASUTATAKSE AGROKEEMIA LABORATOORIUMIS

Klaasnõu nimetus	Suurus	Riiklik standard	Tootja
1	2	3	4
Kjeldahli kol- vid	50, 100, 250, 500, 750 ml	ГОСТ 10394-63	«Победа Труда»
Wurtzi kolvid tüüp ПКВ	50, 100, 250, 500, 750, 1000 ml	"	"
Ümarkolvid:			
1) pika kaelaga tüüp КД	100, 250, 500, 750, 1000, 2000, 3000 ml	"	"
2) lühikese kaelaga tüüp КК	50, 100, 250, 500, 750, 1000, 2000, 3000, 5000, 10 000 ml	"	"
3) lamedapõhjalised tüüp П	50, 100, 250, 500, 750, 1000, 2000, 3000 ml	"	"
Katseklaasid:			
1) bioloogilised tüüp ПБ	16, 18, 21 mm	ГОСТ 10515-63	"
2) keemilised tüüp ПХ	14, 16, 21 mm	"	"
Keeduklaasid:			
1) kõrged, valamisnaga- kesega tüüp ВН	50, 100, 300, 500, 1000 ml	ГОСТ 10394-63	"
2) madalad, valamisna- gakesega, tüüp НН	250, 400, 600, 800, 1000, 2000 ml	"	"

1	2	3	4
Erlenmeyeri kolvid (koonilised) tüüp KH	50, 100, 250, 500, 750, 1000, 2000 ml		«Победа Труда»
Апараатиде juurde kuuluvad kolvid (normaallihv):			
1) hariikust klaasist			
a) pirnikujulised tüüp ГРНШ	10, 25, 50, 100, 250 ml	ГОСТ 10394-63	«Лаборприбор»
b) koonilised tüüp КННШ	10, 25, 50, 100, 250, 500, 750 ml	„	„
c) ümarapõhjalised, lühikese kaelaga tüüp ККНШ	100, 250, 500, 1000 ml	„	«Лаборприбор», «Дружная Горка»
d) ümarapõhjalised, pika kaelaga tüüp КДНШ	100, 250, 500, 1000 ml	„	«Лаборприбор»
e) lamedapõhjalised tüüp ПНШ	10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 ml	„	„
f) lamedapõhjalised, Soxhleti kolvid tüüp ПНШ	100, 250, 500 ml	„	«Дружная Горка»
2) kuumakindlast klaasist			
a) koonilised, Erlenmeyeri kolvid tüüp KH, HШ	100, 250, 500 ml	„	«Победа Труда»
b) ümarapõhjalised, lühikese kaelaga tüüp КК, HШ	250, 500, 750, 1000 ml	ГОСТ 9425-60	„
c) lamedapõhjalised tüüp ПНШ	250, 500, 750, 1000 ml		„

PORTSELANNÕUD

Nõu nimetus	Number	Maht (ml)	Läbi- mõõt (mm)	Kõrgus (mm)	Tootja
1	2	3	4	5	6
Büchneri lehter ГОСТ 9147-59	1 2 3 4 5	50 120 200 500 1400	64 80 98 131 174	100 127 161 207 275	Речицкий завод
Ilma nuiata, jalakesega uhmer ГОСТ 9147-59	1 2 3 4 5 6 7		50 75 86 110 140 184 243	33 50 40 52 67 87 111	"
Kõrge kaaneta tiigel ГОСТ 9147-59	1 2 3 4 5	3 8 18 35 90	20 26 34 43 56	25 33 42 54 70	"
Madal kaaneta tiigel ГОСТ 9147-59	1 2 3 4 5 6	2 5 10 25 50 125	20 26 34 43 56 72	15 20 25 33 42 54	"
Valamisnagakesega kauss ГОСТ 9147-59	1 2 3 4 5 6 7 8	20 50 100 250 450 850 1575 4250	56 72 93 120 156 202 260 336		"

1	2	3	4	5	6
Uhmrinui (läbimõõt mm-tes) ГОСТ 9147-59	1 2 3 4 5 6 7		18× 86 25×119 28× 78 38×100 48×150 64×170 80×220		Речицкий завод
Kolmnurk (küljepikkus mm-tes) ТУ завод		40, 50, 60, 70			„

1	2	3	4	5	6
Uhmrinui (läbimõõt mm-tes) ГОСТ 9147-59	1 2 3 4 5 6 7		18× 86 25×119 28× 78 38×100 48×150 64×170 80×220		Речицкий завод
Kolmnurk (küljepikkus mm-tes) ТУ завод		40, 50, 60, 70			„

MINERAALVÄETISTE KVALITEEDINÕUDED

(Riiklike standardite ja tehniliste tingimuste järgi)

Väetis	Toimeaine (N, P ₂ O ₅ , K ₂ O) % (mitte alla)	Niiskuse % (mitte üle)	Erinõuded, märkused
1	2	3	4
Ammooniumsalpeeter	34	1,0	
94%-line ammoonium- salpeeter	32,9	1,5	
Ammooniumsulfaat: I sort	20,8	1,0	Valge või nõrgalt värvunud
II sort	20,5	1,5	Värvust ei normeerita
Naatriumsalpeeter: I sort	16,3	1,5	Värvitud, hallika või kollaka varjundiga kristallid
II sort	16,2	2,0	
Kaltsiumsalpeeter	15,5	1,5	Oranžid soomusjad liistakud
Karbamiid	46,0	0,3	Biureedisisaldus mitte üle 1,0%
			Valged, nõrgalt värvunud graanulid
Ammoniaakvesi: I sort	20,5	—	NH ₃ -sisaldus I sordis 25,
II sort	16,4	—	II sordis 20%
Pulbriline superfosfaat*			
kõrgem sort	19,5	12	Vaba happe sisaldus mitte üle 5% P ₂ O ₅
I sort	19	13	
Granuleeritud superfosfaat	19,5	—	Vaba happe sisaldus 1...2,5% P ₂ O ₅

* Superfosfaatide kohta antakse omastatava, segafosfaadi ja fosforiidijahu kohta üld-P₂O₅-sisaldus.

1	2	3	4
Topeltsuperfosfaat	45	—	Vaba happe sisaldus mitte üle 2,5% P_2O_5
Segafosfaat (1 : 1): I sort	21,5	8	Kummaski sordis peab olema omastatavat (tsit- raatlahustuvat) P_2O_5 mit- te alla 9,5%, vaba happe sisaldus mitte üle 2,0% P_2O_5
II sort	20,0	8	
Fosforiidijahu:			
Kõrgem sort	30	1,5	Jääk 0,18 mm sõelal mit- te üle 10%
I sort	25	3	
II sort	22	3	
III sort	19	3	
Kaaliumkloriid: II sort	60	1	Jääk 5 mm sõelal mitte üle 8%
III sort	56,9	2	
40%-line kaalisool	40	2	
Kaalelektrolüüt: I sort	42	—	Saadakse kõrvalsaadu- sena magneesiumi elekt- rolüütilisel tootmisel
II sort	39	—	
Kainiit: I sort	10	5	Jääk 5 mm sõelal mitte üle 6%
II sort	9	5	

PÕHILISTE SÖÖTADE KEEMILINE KOOSTIS JA TOITEVÄÄRTUS

Lisa 13

Sööda nimetus	1 kg kuivaines g							1 kg sööda toiteväärtus					
	Kuiuvaine %	3	4	5	6	7	8	9	10	11	energeetilistes suhtes		
											piima- lehma	nuum- seed	
Haljassöödad													
Kultuurkarjamaarohi, keskmiselt	21	160	40	260	460	80	920	6,4	3,5	0,19	0,20	—	—
" noor	16	215	40	220	435	90	910	6,0	4,0	0,17	0,17	—	—
" vana	26	130	30	300	470	70	930	7,0	2,6	0,17	0,23	—	—
Haljassegatis, keskmiselt	17	150	35	260	470	85	915	5,6	2,5	0,16	0,16	—	—
" liblikõielistevaene	20	125	35	270	485	85	915	5,0	2,5	0,16	0,17	—	—
" liblikõielisterikas	15	200	40	250	425	85	915	7,0	2,6	0,16	0,16	—	—
Haljasrukis, keskmiselt	18	150	35	260	470	85	915	4,3	3,3	0,17	0,17	—	—
Põldhein, keskmiselt	20	150	40	260	480	70	930	8,0	2,5	0,19	0,20	—	—
" liblikõielistevaene	23	130	35	270	495	70	930	6,5	2,4	0,19	0,19	—	—
" liblikõielisterikas	18	200	45	240	440	75	925	9,5	2,7	0,20	0,19	—	—
Põldheinaadal	17	190	40	250	440	80	920	7,5	3,0	0,17	0,20	—	—
Lutsern	20	225	45	255	405	70	930	18,9	2,7	0,20	0,22	—	—
Valge mesikas	17	200	40	270	415	75	925	15,0	2,5	0,15	0,16	—	—
Päevalill	12	110	30	275	505	80	920	11,8	1,7	0,08	0,11	—	—
Haljasmais	16	125	30	250	515	80	920	6,0	3,4	0,15	0,16	—	—
Koresöödad													
Põldhein, keskmiselt	83	105	35	275	510	75	925	8,9	1,9	0,48	0,66	—	—
" ristikuvaene	83	80	30	280	540	70	930	6,4	1,8	0,46	0,65	—	—
" ristikurikas	83	130	35	275	485	75	925	12,2	2,1	0,50	0,67	—	—
Lutsern	83	180	35	280	430	75	925	18,1	2,5	0,50	0,67	—	—
Timut	83	80	30	285	525	80	920	5,5	2,0	0,45	0,66	—	—
Kultuurniiduhein	83	100	35	280	505	80	920	6,4	2,0	0,47	0,66	—	—
Kerahein	83	115	35	275	495	80	920	7,0	2,2	0,48	0,63	—	—
Rohujahu (vara niidetud põldheinast)	85	200	40	230	445	85	915	9,2	3,4	0,54	0,85	—	—
Luhahain	83	100	30	280	490	100	900	7,6	1,2	0,45	0,64	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Aasahein	83	105	30	270	505	90	910	7,5	1,6	0,48	0,65	—
Puisniiduhain	83	100	35	270	505	90	910	8,0	1,5	0,48	0,55	—
Soohein	83	70	25	300	495	110	890	7,0	1,2	0,40	0,45	—
Talirukkipõhk	83	45	15	460	420	60	940	4,4	0,9	0,23	0,30	—
Suvinisupõhk	83	45	20	445	425	65	935	5,0	0,9	0,21	0,38	—
Odrapõhk	83	50	20	415	455	60	940	3,8	1,3	0,30	0,38	—
Kaerapõhk	83	55	20	400	465	60	940	3,8	1,3	0,30	0,53	—
Hernepehk	83	85	20	390	425	80	920	20,2	2,7	0,28	0,48	—
Segaviljapõhk	83	70	20	400	445	65	935	6,3	2,2	0,30	0,49	—
Silo												
Maisisilo, keskmiselt	15	80	30	270	550	100	900	6,9	2,4	0,11	0,14	—
Segatisesilo	18	125	30	270	480	95	905	7,7	2,2	0,13	0,15	—
Haljasrukkisilo	18	125	30	270	485	90	910	3,6	2,7	0,13	0,15	—
Peedipealsetesilo	15	120	35	180	515	150	850	20,9	3,0	0,12	0,15	—
Põldheinasisilo	20	120	40	270	480	90	910	11,2	1,9	0,15	0,16	—
Kapsalehtedesilo	12	135	45	170	500	150	850	15,5	2,8	0,08	0,10	—
Mesikasilo	18	150	50	270	435	95	905	14,0	2,3	0,13	0,15	—
Kultuurniidurohu silo	18	120	40	270	470	100	900	7,2	2,2	0,13	0,15	—
Põldheinaadala silo	16	135	45	260	470	90	910	10,2	2,2	0,12	0,14	—
Juurviljad												
Söödapeet	11	95	10	75	730	90	910	2,0	3,2	0,10	0,12	0,15
Söödakaalikas	12	120	10	115	675	80	920	4,1	3,4	0,11	0,13	0,16
»	11	120	10	120	650	100	900	5,4	4,5	0,10	0,12	0,15
«Kuusiku»	8	130	10	120	640	100	900	8,3	4,4	0,13	0,09	0,11
Söödanaeris	22	70	10	60	780	80	920	1,4	2,0	0,24	0,26	0,31
Suhkrupeet	12	175	20	120	495	200	800	18,4	1,9	0,08	0,08	0,11
Söödapeedipealsed	11	200	30	150	420	200	800	14,2	2,0	0,08	0,07	0,10
Söödakaalikapealsed	12	175	25	120	480	200	800	15,5	1,8	0,07	0,07	0,10
Söödanaeripealsed	13	160	15	125	550	150	850	10,1	3,2	0,11	0,09	0,13
Suhkrupeedipealsed	12	200	30	160	490	120	880	15,1	3,3	0,10	0,13	0,16
Söödakapsas	12	200	30	160	490	120	880	15,1	3,3	0,10	0,13	0,16

Kartul

Priekuli varane (12% tärklist)	19	90	5	40	810	55	945	0,5	2,5	0,25	0,20	0,28
Jõgeva kollane (14% tärklist)	21	75	5	35	830	55	945	0,5	2,5	0,29	0,22	0,30

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Jõgeva piklik ja Jõgeva talvik (16% tärklist) Olev, Viru, Tõnu (18% tärklis)												
23	65	5	30	845	55	945	0,5	2,5	0,33	0,24	0,33	0,36
25	70	5	25	850	50	950	0,5	2,5	0,37	0,26	0,36	
Tehnilise töötlemise jäätmel												
4,5	210	20	130	520	120	880	0,7	1,5	0,04	0,04	0,05	
25	270	60	175	455	40	960	2,7	5,5	0,20	0,18	0,18	
12	280	35	180	475	30	970	3,3	7,2	0,11	0,10	0,13	
90	240	10	150	540	60	940	0,8	4,0	0,67	0,60	0,57	
90	500	35	—	405	60	940	5,0	1,1	1,04	1,10	1,40	
Jõusöödad												
86	125	20	70	755	30	970	0,7	3,9	1,18	1,09	1,18	
86	115	50	125	675	35	965	1,1	3,8	1,00	1,05	1,05	
86	180	30	90	665	35	965	1,0	4,5	1,00	1,07	1,12	
86	110	45	25	805	15	985	0,9	3,1	1,17	1,14	1,33	
86	285	15	55	605	40	960	2,3	6,3	1,06	1,16	1,17	
86	280	15	50	620	35	965	1,9	4,7	1,12	1,11	1,19	
86	110	20	25	820	25	975	0,8	4,0	1,25	0,94	1,31	
86	160	30	30	750	30	970	1,0	4,2	1,25	1,07	1,22	
86	175	45	100	615	65	935	1,3	13,4	0,75	0,95	1,12	
86	155	45	100	635	65	935	1,9	10,2	0,78	0,85	—	
86	400	10	160	360	70	930	3,6	10,9	1,00	1,10	1,05	
86	420	10	100	400	70	930	2,5	11,9	0,98	1,10	1,02	
86	460	10	60	400	70	930	2,7	6,5	1,17	1,03	1,09	
86	480	10	65	375	70	930	2,5	11,0	1,20	0,95	1,19	
Loomsed söödad												
12,5	260	320	—	360	60	940	9,6	7,6	0,32	0,28	0,30	
8,5	410	10	—	500	80	920	11,9	9,2	0,16	0,14	0,15	
5	10	—	—	910	80	920	3,0	1,0	0,10	0,09	0,10	
90	600	170	—	80	150	850	15,0	6,2	1,16	1,10	1,18	
92	480	140	90	50	240	760	48,7	26,6	0,89	0,82	0,95	
91	650	20	—	10	320	680	45,9	26,2	0,82	0,75	0,84	

RAAMATUS ESINEVATE TÄHTSAMATE ISIKUNIMEDE REGISTER

- Abbe, Ernst (1840...1905), lk. 60.
Saksa füüsik. Konstrueeris mitmeid optilisi riistu, nende hulgas ka refraktomeetri. Arendas optikaalast teooriat.
- Aljamovski, Nikanor Ivanovitš (1895...1963), lk. 96, 177.
Nõukogude agrookeemik. Põhiosa tema teaduslikest töödest käsitleb lubiväetisi ja nende kasutamist. Töötas välja mulla pH määramise kolorimeetrilise meetodi, mis on laialdaselt kasutusel Nõukogude Liidus ja ka välisriikides.
- Bertrand (bertraan), Gabriel-Emile (1867... ?), lk. 229, 236.
Prantsuse bio- ja agrookeemik.
- Bunsen, Robert Wilhelm (1811...1899), lk. 5.
Saksa füüsik ja keemik. Konstrueeris galvaanielemendi (Bunseni elemendi), laboratoorse gaasipõleti ja veejoapumba. Oli spektraalanalüüsi rajajaid. Avastas tseesiumi ja rubiidiumi.
- Büchner, Johann Andreas (1783...1852), lk. 9.
Saksa farmatseut ja keemik.
- Duboscq (dübosk), Jules (1817...1886), lk. 66.
Prantsuse füüsik. Töötas põhiliselt optika valdkonnas.
- Erlenmeyer (erlenmaier), Emil (1825...1909), lk. 5.
Saksa keemik. Võttis kasutusele koonilise (Erlenmeyeri) kolvi. Selgitas naftaliini struktuurvalemi.
- Fehling (feeling), Hermann von (1812...1885), lk. 228, 233.
Saksa analüütik ja tööstuskeemik.
- Gay-Lussac (gee-lüsakk), Louis-Joseph (1778...1850), lk. 54.
Prantsuse füüsik ja keemik. Mahtanalüüsi rajaja; avastas kloori. Formuleeris tema nime järgi nimetatavad gaasiseadused.
- Henneberg, Wilhelm (1825...1890), lk. 193.
Saksa agrookeemik. Töötas Weende Katsejaama juhatajana. Töötas koos F. K. A. Stohmanniga välja söötade zootehnilise analüüsi skeemi (Weende analüüsi), mida üldjoontes kasutatakse veel praegu.
- Hallik, Osvald (1906...1964), lk. 101.
Professor, põllumajandusteaduse doktor (ka keemiateaduse kandidaat). Eesti NSV teeneline teadlane, V. I. Lenini nimelise Üleliidulise Põllumajandusteaduste Akadeemia korrespondentliige. Lõpetas 1930. aastal Tartu Ülikooli Matemaatika-Loodustea-

duskonna kolloidkeemia erialal ja 1939. aastal Põllumajandusteaduskonna. Aastatel 1930...1964 töötas Tartu Riikliku Ülikooli ja Eesti Põllumajanduse Akadeemia õppejõuna, sealhulgas viimased 20 aastat mullateaduse ja agrokeemia kateedri juhatajana. Tal on suuri teeneid vabariigi mullastiku uurimisel, mullauurijate väljaõpetamisel ja agrokeemia teenistuse kujundamisel. O. Hallik oli vabariigi kõige väljapaistvam agrokeemik. Tegi kindlaks happeliste muldade paiknemise vabariigis, selgitas eksperimentaalselt paljusid lujamisalaseid küsimusi ja organiseeris happeliste muldade lujamist. Oli silmapaistev teaduse populariseerija.

Kalmet, Richard (sünd. 1911), lk. 121.

Põllumajandusteaduse kandidaat, Kauaaegne Eesti Maaviljeluse Instituudi keemiliste analüüsides kesklaboratooriumi ja agrokeemiaosakonna teaduslik töötaja. Selgitab mikrovaetiste kasutamise küsimusi meie vabariigis.

Kappen, Hubert (1878...1949), lk. 112, 115.

Saksa agrokeemik. Uuris eeskätt lubilämmastiku kasutamist ja mulla happesust. Töötas välja mulla hüdrolüütilise happesuse ja samuti neeldunud aluste määramise meetodika, mis on leidnud laialdast rakendamist.

Kirsanov, A., lk. 124, 129, 135.

Nõukogude agrokeemik. Temalt pärineb mullafosfori määramise meetod, mis on Nõukogude Liidu mittemustmullavööndis laialt kasutamist leidnud.

Kjeldahl (kjeldaal), Johann (1849...1900), lk. 5, 82.

Taani keemik. Töötas orgaanilise keemia valdkonnas. Tema suuremaks teeneks tuleb lugeda lämmastiku määramise meetodi väljatöötamist, mis on üldkasutatavaks meetodiks ka tänapäeval.

Lebedjantsev, Aleksander Nikandrovitš (1878...1941), lk. 175, 198.

Nõukogude juhtivaid agrokeemikuid. On tuntud ka oma meetodiliste tööde poolest (toorrasva määramine, märgtuhastamine jt.).

Lenkeit (lenkait), Walter (sünd. 1900), lk. 194.

Saksa loomafüsioloog ja söötmisõpetuse professor.

Michelson, Heinrich (sünd. 1910), lk. 121.

Farmaatsiakandidaat. Töötab Eesti Maaviljeluse Instituudi keemiliste analüüsides kesk-laboratooriumi juhatajana alates instituudi loomisest 1956. aastal. Tal on teeneid keemiliste analüüsimeetodite täiustamisel ja analüüsitehnika kohandamisel kõrget tööproduktiivsust ja vajalikku täpsust tagavaks massmääramiseks. On pikema aja vältel uurinud mikrovaetiste kasutamisega seotud küsimusi.

Mohr (moor), Karl Friedrich (1806...1879), lk. 16, 78.

Saksa keemik. Tema nime kannavad harilikud gradueerimata pipetid ning kaalud, mida kasutatakse vedelike tiheduse määramiseks. Analüütilises keemias kasutatakse tihti Mohri soola $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$.

Nessler, Julius (1827...1905), lk. 87, 89, 148, 173.

Saksa keemik. Töötas välja tundliku reaktiivi ammooniumlämmastiku määramiseks.

Pearson (piirson), Karl (1857...1936), lk. 36, 42.

Inglise matemaatik.

Peive, Janis (sünd. 1906), lk. 124, 132.

Läti bio- ja agrokeemia professor, põllumajandusteaduse doktor, akadeemik. Kauaaegne Läti NSV Teaduste Akadeemia president. NSV Liidu TA Taimefüsioloogia Instituudi biokeemia ja mikroelementide osakonna juhataja. Ülemaailmselt tuntud teadlane. On loonud mitmeid uusi uurimismeetodeid.

Peterburgski, Aleksander Vassiljevitš (sünd. 1904), lk. 3.

K. A. Timirjazevi nimelise Moskva Põllumajanduse Akadeemia professor, põllumajanduse doktor, Vene NFSV teeneline teadlane, ülemaailmse kuulsusega nõukogude agrokeemik. Ta on põhjaliku agrokeemia praktikumi raamatu autor.

Raudväli, Evald (sünd. 1926), lk. 120.

Põllumajandusteaduse kandidaat, Eesti NSV teeneline teadlane. Töötades aastail 1958...1964 Eesti Maaviljeluse Instituudi väetistarbe laboratooriumi juhatajana Kuusikul, kujundas seal välja eeskujuliku, kõrge produktiivsusega agrokeemia laboratooriumi. On mitme originaalse, automaatikal põhineva mõõteaparaadi autor. Alates 1964. aastast töötab Eesti Maaviljeluse Instituudi juurde loodud agrokeemia osakonna juhatajana.

Romaškevitš, I. F., lk. 173.

Nõukogude agrokeemik. Uurib orgaaniliste väetiste kasutamise küsimusi.

Seignette [senjet(e)], Pierre (1660...1719), lk. 89, 174.

Prantsuse apteeker. Võttis ravimina kasutusele kaaliumnaatriumtartraadi (Seignette'i soola), mida hiljem hakati kasutama analüütilises keemias.

Sokolov, Andrei Vassiljevitš (sünd. 1898), lk. 109, 177.

Nõukogude agrokeemik, professor, põllumajandusteaduse doktor, NSVL TA korrespondentliige. On Väetiste ja Insektofungitsiidide Teadusliku Uurimise Instituudi ja V. V. Dokutšajevi nimelise Mulla Instituudi nimekamaid teadlasi. Eriti ulatuslikult on ta uurinud fosforväetiste kasutamist ja mitmesuguseid meetodikaalaseid küsimusi. Tema poolt loodud uurimismeetodid on leidnud laialdast kasutamist.

Soxhlet (sokslet), Franz (1848...1926), lk. 196.

Saksa agrokeemik.

Stohmann (štoomann), Friedrich Karl Adolf (1832...1897), lk. 234.

Saksa agrokeemik, W. Hennebergi kaastööline.

Teclu (teklüü), Nicolaus (1839...1916), lk. 10.

Austria keemik. Konstrueeris praegu tema nime kandva gaasipõleti.

Tširikov, Fjodor Vassiljevitš (1883...1964), lk. 123.

Professor, põllumajandusteaduse doktor. Oli taimede fosfortoitumise suuremaid spetsialiste maailmas. Tema poolt loodud mullafosfori määramise meetodid on laialdaselt kasutamisel.

Wurtz (vürts või vürs), Charles Adolphe (1817...1884), lk. 5.

Prantsuse keemik. Peamised tööd orgaanilise keemia valdkonnas. Konstrueeris fraktioneerimiskolvi (Wurtzi kolvi).

SISUKORD

Eessõna	3
1. Laboratoorse töö vahendid ja nende käsitlemine	5
1.1. Laboratooriuminõud	5
1.2. Laboratooriumi väikevahendid	9
1.3. Lahuste mõõteriistad	16
1.4. Klaasnõude tööks ettevalmistamine	21
1.5. Kaalud ja kaalumise	23
1.6. Termostaadid, muhvelahjud, eksikaatorid	30
1.7. Vee destilleerimise aparaat	35
2. Algteadmisi analüütilisest keemiast	36
2.1. Kemikaalid ja reaktiivid	36
2.2. Lahuste kontsentratsiooni väljendamine ja lahuste valmistamine	38
2.3. Kvalitatiivne analüüs agrookeemias	44
2.4. Kvantitatiivse analüüsi põhimõtted	48
2.4.1. Kaalanalüüs (gravimeetria)	48
2.4.2. Mahtanalüüs (volumetria)	54
2.4.3. Füüsikalise-keemilised analüüsimeetodid	60
3. Mulla analüüs	75
3.1. Mullaproovide võtmine ja ettevalmistamine analüüsiks	75
3.2. Huumuse määramine	77
3.3. Lämmastiku määramine	82
3.3.1. Üldlämmastiku määramine Kjeldahli järgi	82
3.3.2. Ammooniumlämmastiku määramine Nessleri reaktiivi abil	87
3.3.3. Nitraatlämmastiku määramine kolorimeetriselt fenooldisulfoonhappe abil	91
3.4. Mulla happesust iseloomustavate agrookeemiliste näitajate määramine	95
3.4.1. Mulla pH määramine kolorimeetriselt Aljamovski järgi	96
3.4.2. Mulla pH lihtsustatud määramine välioludes universaalindikaatoriga	100
3.4.3. Mulla pH määramine elektromeetriselt	102
3.4.4. Mulla pH-andmete kasutamine tegelikus töös	106
3.4.5. Asendushappesuse ja liikuva alumiiniumi määramine Sokolovi järgi	109
3.4.6. Hüdroolüütilise happesuse määramine Kappeni järgi	112
3.4.7. Neeldunud aluste määramine Kappeni järgi	115
3.4.8. Mulla neelamismahutavus ja küllastusaste	118
3.5. Muldade väetistarbe määramine	119
3.5.1. Agrookeemiateenistus ja väetistarbekaardid	119
3.5.2. Liikuva P_2O_5 ja K_2O sisalduse määramisest ja andmete rakendamisest üldiselt	123

3.5.3.	Liikuv P_2O_5 ja K_2O määramine Egnér-Riehmil meetodil (laktaatmeetod)	124
3.5.4.	Liikuv P_2O_5 sisalduse määramine Kirsanovi järgi	129
3.5.5.	Liikuv K_2O määramine Peive-ÜVAL meetodil	132
3.5.6.	Liikuv K_2O määramine Kirsanovi-ÜVAL meetodil	135
4.	Väetiste analüüs	136
4.1.	Väetisproovide võtmine ja analüüsiks ettevalmistamine	136
4.2.	Mineraalväetised	138
4.2.1.	Kvalitatiivne analüüs	138
4.2.2.	Niiskuse määramine	149
4.2.3.	Lämmastiku määramine	149
4.2.3.1.	Ammooniumlämmastiku määramine ammoniaagi üledestilleerimise teel	149
4.2.3.2.	Ammooniumlämmastiku määramine formalinmeetodil	151
4.2.3.3.	Nitraatlämmastiku määramine Devarda järgi	152
4.2.3.4.	Lämmastiku määramine ammoniaakvees	153
4.2.3.5.	Lämmastiku määramine karbamiidis	154
4.2.4.	Fosfori määramine	156
4.2.4.1.	Fosfori vormid mineraalväetistes ja fosforväetiste lahustamine	156
4.2.4.2.	Fosfori määramine mahtanalüütilisel molübdmaatmeetodil	158
4.2.4.3.	Omastatava (tsitraatlahustuva) P_2O_5 määramine pürofosfaadina	160
4.2.4.4.	Väetiste P_2O_5 -sisalduse määramine kolorimeetriselt	163
4.2.5.	Kaaliumi määramine	164
4.2.5.1.	Kaaliumi määramine perklooraadina	164
4.2.5.2.	Kaaliumi määramine naatriumvesiniktartraadi abil	166
4.2.5.3.	Väetise K_2O -sisalduse määramine leekfotomeetriselt	167
4.2.6.	Lubiväetiste analüüs	168
4.2.6.1.	Lubiväetise neutraliseerimisvõime ehk leelisuse määramine	169
4.2.7.	Kaltsiumi määramine	171
4.3.	Orgaanilised väetised	172
4.3.1.	Sõnniku analüüs	172
4.3.1.1.	Üldlämmastiku määramine Jodlbaueri meetodil	172
4.3.1.2.	Ammooniumlämmastiku määramine kolorimeetriselt Romaškevitsi järgi	173
4.3.1.3.	Fosfori ja kaaliumi määramine	174
4.3.2.	Turba analüüs	176
4.3.2.1.	Niiskusesisalduse määramine	176
4.3.2.2.	Happesuse määramine	177
4.3.2.3.	Üldlämmastiku määramine	178
4.3.2.4.	Tähtsamate tuhaelementide määramine	178
4.3.3.	Kompostide analüüs	179
5.	Söötade zootehniline analüüs	181
5.1.	Söödaproovide võtmine ja analüüsiks ettevalmistamine	182
5.2.	Kuivaine määramine	185
5.3.	Tuha määramine	188
5.4.	Proteiini määramine	190
5.5.	Toorkiu määramine	192
5.6.	Toorrasva määramine	196
5.7.	Lämmastikuvabade ekstraktiivainete arvutamine	200
5.8.	Kaltsiumi määramine	201
5.9.	Fosfori määramine	205
5.9.1.	Kolorimeetrisel meetodil	205
5.9.1.1.	Fosfori määramine sinise kompleksühendi põhjal	205
5.9.1.2.	Fosfori määramine kollase kompleksühendi põhjal	207

5.9.2. Mahtanalüütiline meetod	208
5.10. Karotiini määramine Murri järgi	210
5.11. Silo kvaliteedi määramine	212
5.12. Söötade keemilise analüüsi andmete kasutamine toiteväärtuse hindamisel	216
6. Muud analüüsid	218
6.1. Taimede toitainetega varustatuse kasvuaegne diagnoosimine Magnitski meetodil	218
6.2. Askorbiinhappe (C-vitamiini) määramine Murri järgi	223
6.3. Puuviljade, marjade ja köögiviljade üldise happesuse määramine	226
6.4. Suhkrute määramine	227
6.4.1. Sahharoosi määramine polarimeetri (sahharimeetri) abil	228
6.4.2. Sahharoosi määramine refraktomeetri abil	229
6.4.3. Suhkrute määramine Bertrand'i järgi	229
6.5. Tärklise määramine	233
6.5.1. Tärklise määramine kartulites tiheduse järgi	234
6.5.2. Tärklise määramine pärast selle glükoosiks hüdrolüüsimist	236
6.6. Ligniini määramine	237
6.7. Piima rasvasisalduse määramine	240
6.8. Piima valgusisalduse määramine	241
Lisad	242
Raamatus esinevate tähtsamate isikunimede register	269

Эндель Турбас, Юло Олль. ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ ПО АГРОХИМИИ. На эстонском языке. Художественное оформление Э. Тэли. Издательство «Валгус». Таллин, Пярнуское шоссе, 10

Toimetaja A. Arak. Kunstiline toimetaja R. Tungla. Tehniline toimetaja I. Vahtre. Korrektorid H. Kull ja M. Pall. Laduda antud 24. I 1969. Trükkida antud 28. VIII 1969. Läti NSV Staicele Paberi-vabriku trükipaber nr. 1. 70×90/16. Trükkipooginud 17.25+1 lisa. Tingtrükipooginud 20.35. Arves'uspoog-
nuid 19.39. Trükiarv 2000. MB-06357. Tellimus nr. 685. Hans Heidemanni nim. Trükikoda, Taitu. Oli-
kooli 17/19. III

Hind 71 kop.

ARH

A

30161

213 771

TARTU ÜLIKOOLI RAAMATUKOGU



1 0300 00129488 5