

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ,
НАУКИ И КАДРОВОЙ ПОЛИТИКИ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
ОРДЕНОВ ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»

Кафедра агрохимии

АГРОХИМИЯ

АНАЛИЗ УДОБРЕНИЙ

*Методические указания по выполнению лабораторных работ
для студентов, обучающихся по специальностям
1-74 02 01 Агрономия, 1-74 02 02 Селекция и семеноводство,
1-74 02 03 Защита растений и карантин,
1-74 02 04 Плодоовощеводство,
1-74 02 05 Агрохимия и почвоведение*

Горки
БГСХА
2022

УДК 631.8(072)

ББК 40.4я73

А26

*Рекомендовано методической комиссией
агроэкологического факультета.
Протокол № 7 от 24 марта 2021 г.*

Авторы:

доктор сельскохозяйственных наук, профессор *И. Р. Вильдфлуш*;
доктор сельскохозяйственных наук, доцент *В. Б. Воробьев*;
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *О. И. Мишура*;
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *Э. М. Батыршаев*;
кандидат сельскохозяйственных наук *Ю. В. Коготько*;
старший преподаватель *М. Л. Радкевич*;
кандидат сельскохозяйственных наук *К. А. Гурбан*

Рецензент:

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *Е. Ф. Валейша*

Агрохимия. Анализ удобрений : методические указания
А26 по выполнению лабораторных работ / И. Р. Вильдфлуш
[и др.]. – Горки : БГСХА, 2022. – 60 с.

Изложены основные стандартные методы анализа минеральных, органических и известковых удобрений.

Для студентов, обучающихся по специальностям 1-74 02 01 Агрономия, 1-74 02 02 Селекция и семеноводство, 1-74 02 03 Защита растений и карантин, 1-74 02 04 Плодоовощеводство, 1-74 02 05 Агрохимия и почвоведение.

УДК 631.8(072)

ББК 40.4я73

© УО «Белорусская государственная
сельскохозяйственная академия», 2022

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводят качественный и количественный анализ минеральных удобрений. При качественном анализе распознаются виды и формы минеральных удобрений с помощью качественных реакций. Количественный анализ используется для определения содержания действующего вещества, сопутствующих примесей и влаги, которые должны отвечать ГОСТу или ТУ на данные удобрения (для одного и того же удобрения, выпускаемого разными предприятиями, эти показатели могут различаться). Кроме того, в минеральных удобрениях определяются показатели физико-химических и механических свойств (гранулометрический состав, слеживаемость, статическая прочность гранул, рассыпчатость и др.).

Содержание действующего вещества в удобрении указано на упаковке и в сопроводительной документации при доставке его в хозяйства. Однако в практике иногда возникает необходимость количественного химического анализа для контроля в арбитражных целях и когда качество удобрений изменяется при неправильном хранении или смешивании.

Необходим анализ минеральных удобрений и при закладке полевых и вегетационных опытов.

Рациональное использование органических удобрений также невозможно без контроля за их качеством.

ОТБОР ПРОБ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ ДЛЯ АНАЛИЗА

Контрольные пробы для анализа минеральных удобрений отбираются для каждой формы минеральных удобрений. Методы отбора средних контрольных проб зависят от формы минеральных удобрений, их упаковки и условий хранения. Например, при поставке твердых минеральных удобрений в мешках разовые пробы удобрений отбирают из 1–3 % мешков, но не менее чем из 10 мешков щупом, погружая его на $\frac{3}{4}$ глубины мешка.

Разовые пробы от насыпей отбирают щупом с обязательным исключением поверхностного слоя приблизительно на 30 см. Точки отбора проб располагают по двум противоположным образующим для насыпей до 60 т и по четырем образующим для насыпей более 60 т. Расстояние между точками отбора должно быть около 50 см. Первая точка располагается на уровне 50–100 см от основания насыпи.

Отбор проб незатаренных удобрений из вагонов производят по правилу конверта из пяти точек двухосного вагона и одиннадцати точек четырехосного вагона. Масса отобранной разовой пробы должна быть не менее 150–200 г. Отобранные разовые пробы объединяют в общую пробу, перемешивают и сокращают на делителе или квартованием вручную до массы средней пробы не менее 1 кг. Отбираются при этом три средние пробы. Средние пробы помещают в сухие стеклянные или полиэтиленовые банки, герметично закрывают и опечатывают или опломбируют. На каждую банку наклеивают этикетку с указанием названия продукта, наименования предприятия-изготовителя, номера партии, даты отбора пробы и фамилии пробоотборщика. Факт отбора указанных проб фиксируется актом в трех экземплярах, который подписывается всеми лицами, принимавшими участие в отборе проб (в случае отбора образцов при предъявлении претензии заводом-поставщиком или для определения качества удобрений в хозяйствах). Один экземпляр акта при этом вместе с пробой отправляется в лабораторию, два другие остаются на складе (базе).

При проверке водного аммиака из цистерн пробу отбирают при помощи пробоотборника. Пробоотборник опускают до дна, последовательно отбирая пробы из трех слоев (верхнего, среднего, нижнего). Разовые пробы соединяют, тщательно перемешивают, и среднюю пробу объемом не менее 250 см³ помещают в чистую сухую склянку с притертой пробкой. На склянку наклеивают этикетку с указанием

наименования продукта, номера партии, даты отбора пробы и фамилии пробоотборщика. Одна из отобранных средних проб сопровождается актом отбора, с которым она направляется в лабораторию для анализа. Два других акта и средние пробы остаются на складе (базе).

Лабораторная работа 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В АМИДНЫХ УДОБРЕНИЯХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Сущность метода заключается в измерении интенсивности окраски комплекса, образуемого амидным азотом с п-диметиламинобензальдегидом.

Проведение анализа. 1 г удобрения, содержащего азот в амидной форме, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, приливают 150–200 см³ воды, 10 см³ 20%-ного раствора соляной кислоты и перемешивают 10–15 мин.

Затем объем раствора доводят водой до метки, тщательно перемешивают и фильтруют в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтра. 5 см³ полученного раствора переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 25 см³, прибавляют 5 см³ раствора п-диметиламинобензальдегида, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают.

Через 15 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора по отношению к раствору сравнения. По полученной оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание амидного азота в миллиграммах.

Обработка результатов анализа. Содержание амидного азота (X , %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot 5 \cdot m},$$

где a – количество амидного азота, найденное по градуировочному графику, мг;

m – масса навески, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,3 абс. %.

Построение градуировочного графика. Для построения градуировочного графика готовят серию образцовых растворов. Для этого в

мерные колбы вместимостью по 25 см³ каждая последовательно вносят пипеткой 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 8,0 см³ раствора А, что соответствует 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 8,0 мг азота.

В каждую колбу добавляют по 5 см³ п-диметиламинобензальдегида и тщательно перемешивают.

Одновременно в мерной колбе вместимостью 25 см³ готовят раствор сравнения, содержащий 5 см³ п-диметиламинобензальдегида и не содержащий мочевины.

Объем раствора в каждой колбе доводят водой до метки, перемешивают и через 15 мин измеряют на спектрофотометре оптическую плотность образцовых растворов при длине волны 420 нм.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержание амидного азота в образцовых растворах в миллиграммах, а по оси ординат – соответствующие им значения оптических плотностей.

Реактивы и растворы:

1) п-диметиламинобензальдегид. Готовят следующим образом: 10 г реактива, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, прибавляют 80 см³ концентрированной соляной кислоты и объем раствора доводят водой до метки, перемешивают, фильтруют и оставляют на 3–4 суток, после этого используют. Раствор устойчив в течение месяца;

2) кислота соляная концентрированная и 20%-ный раствор;

3) вода дистиллированная;

4) мочевина;

5) раствор, содержащий 1 мг азота в 1 см³ (раствор А). Готовят следующим образом: 2,1413 г мочевины, высушенной при 60 °С до постоянной массы, растворяют в 250–300 см³ воды в мерной колбе вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки.

Лабораторная работа 2. АНАЛИЗ КАРБАМИД-АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ (КАС) (на основе технических указаний, разработанных Гродненским НПО «АЗОТ»)

В настоящее время в сельском хозяйстве все шире применяется жидкое азотное удобрение КАС (карбамид-аммиачная селитра).

Определение азота в нем необходимо при расчетах доз, а также для оценки качества удобрений.

Карбамид-аммиачная смесь по физико-химическим показателям должна соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические показатели КАС

Показатель	Марка КАС			
	28	30	32	40
1. Внешний вид	Бесцветная или слегка окрашенная жидкость			
2. Плотность при 20 °С, г/см ³	1,26–1,27	1,28–1,29	1,30–1,31	1,33–1,34
3. Щелочность, в пересчете на свободный аммиак, %	0,3–0,5	0,3–0,5	0,3–0,5	0,3–0,5
4. Массовая доля, %, не менее:	31	34	36	37
	40	42	44	49
5. Суммарная массовая доля азота, %, не менее	28	30	32	34
6. Массовая доля ингибитора, фосфата аммония в пересчете на P ₂ O ₅ , %, не менее	0,2	0,2	0,2	0,2

Примечание. Допускается превышение содержания аммиачной селитры, карбамида не более 1 %.

Марки КАС также должны соответствовать следующим нормам:

Показатель	Марка КАС			
	28	30	32	34
Вязкость, сП при 15,6 °С	4,07	7,06	7,34	12,0
Температура кристаллизации, °С	–18	–10	–2	+8

Температура замерзания для всех марок составляет не выше –26 °С. После разморозки свойства КАС полностью восстанавливаются.

Методы определения

1. Внешний вид определяют визуально в цилиндре диаметром 30–35 мм из бесцветного стекла.

2. Определение плотности.

Проведение анализа. Пробу удобрения (КАС) наливают в стеклянный цилиндр вместимостью 200–250 см³, предварительно ополоснутый той же пробой. В цилиндр погружают ареометр и термометр, доводят температуру до 20 °С и отмечают показания ареометра (по верхнему мениску). При измерении необходимо следить, чтобы ареометр не касался стенок цилиндра и термометра.

3. Определение щелочности.

Щелочность определяют по содержанию аммиака в удобрении.

Проведение анализа. Около 5 г удобрения, взвешенного с погрешностью $\pm 0,01$ г, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют около 50 см³ дистиллированной воды, перемешивают и титруют 1 н. раствором серной кислоты в присутствии метилового красного до изменения окраски раствора из желтой в розовую.

Обработка результатов анализа. Щелочность КАС, в пересчете на массовую долю аммиака (X_1 , %), вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{vT - 0,017 \cdot 100}{m},$$

где v – объем раствора 1 н. серной кислоты, пошедший на титрование, см³;

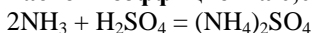
T – поправка к титру 1 н. раствора серной кислоты;

0,017 – масса аммиака, соответствующая 1 см³ раствора серной кислоты концентрации 1 моль/дм³, г;

m – масса навески удобрения, г.

За результаты анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Допускаемые расхождения между данными не должны превышать 0,02 %.

Расчет коэффициента 0,017:

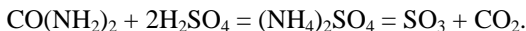


$$X = 0,017.$$

4. Определение массовой доли карбамида.

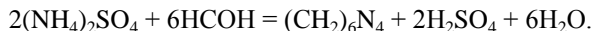
В КАС азот находится в нитратной, амидной и аммиачной формах.

Принцип метода. Азотные туки, содержащие амидный и аммиачный азот, под действием серной кислоты превращаются в сульфат аммония:



Образующийся сульфат аммония, взаимодействуя в нейтральном растворе с формальдегидом, выделяет серную кислоту в количестве, эквивалентном аммиачному азоту.

Аммиачный азот связывается формальдегидом в органическое соединение гексаметилентетрамин:



По количеству выделившейся серной кислоты, которую учитывают титрованием щелочью (1 н. раствором NaOH), вычисляют массовую долю азота в удобрении в процентах.

Реактивы и растворы:

1) формалин ГОСТ 1625–75, водный раствор с массовой долей формалина 25 % (нейтрализованный по формалину раствором NaOH);

2) гидроокись натрия молярной концентрации 1 моль/дм³ (1 н. раствор) и 5 моль/дм³ (5 н. раствор);

3) смешанный индикатор готовят следующим образом: в 100 см³ этилового спирта растворяют 0,5 г фенолфталеина и 0,05 г тимолфталеина.

Проведение анализа. Около 2,5 г КАС взвешивают с погрешностью не более ±0,0002 г, вносят в коническую колбу из термостойкого стекла (колбы Кьельдаля). Небольшими порциями дистиллированной воды (всего 5–6 см³) смывают стенки колбы и добавляют 5 см³ концентрированной серной кислоты (плотностью 1,83 г/см³). Содержимое колбы тщательно перемешивают и осторожно нагревают на газовой горелке (на асбестовой сетке) до прекращения бурного выделения пузырьков углекислого газа. Затем усиливают нагрев до полного прекращения отдельных пузырьков углекислого газа и начала появления белых паров H₂SO₄. После этого содержимое колбы охлаждают. Далее в колбу приливают 50 см³ воды, перемешивают, прибавляют 1–2 капли метилового красного и нейтрализуют избыток кислоты 5 н. раствором гидроокиси натрия до перехода розовой окраски в желтую, а затем прибавляют по каплям 0,5 н. раствор серной кислоты до появления вновь розовой окраски. К нейтрализованному раствору прибавляют 40 см³ формалина, 5 капель смешанного индикатора и через 1–2 мин титруют выделившуюся кислоту 1 н. раствором гидроокиси натрия (NaOH) до появления малиновой окраски раствора, не исчезающей 1–1,5 мин.

Следует иметь в виду, что раствор после прибавления формалина приобретает розовую окраску, так как образуется свободная серная кислота. По мере титрования окраска раствора переходит вначале в желтый цвет, а затем в малиновый, что указывает на конец титрования.

Обработка результатов анализа. Массовую долю карбамида (X₂, %) вычисляют по следующей формуле:

$$X_2 = \frac{v \cdot T \cdot 0,03 \cdot 100}{q} - 0,1875 \cdot X_3 - 1,7647 \cdot X_1,$$

где v – количество 1 н. раствора NaOH, пошедшее на титрование, см³;

T – поправка к титру 1 н. раствора NaOH;

0,03 – масса карбамида, соответствующая 1 см³ раствора гидроокиси натрия молярной концентрации 1 моль/дм³, г;

q – масса навески, г;

0,1875 – коэффициент пересчета аммиачной селитры на карбамид;

X_3 – массовая доля аммиачной селитры в КАС, %;

1,7647 – коэффициент пересчета аммиака на карбамид;

X_1 – массовая доля свободного аммиака в удобрении, %.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,4 %.

5. Определение массовой доли аммиачной селитры.

Проведение анализа. 15–20 см³ 25%-ного раствора формалина помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 100 см³ дистиллированной воды, три капли фенолфталеина и нейтрализуют раствором гидроокиси натрия до слабо-розовой окраски. Затем в этот раствор вносят около 2 г удобрения, взвешенных с точностью до 0,0002 г, оставляют в покое на 1–2 мин и титруют раствором гидроокиси натрия (0,5 н. раствор) до слабо-розовой окраски, сохраняющейся в течение 0,5–1 мин.

Обработка результатов анализа. Массовую долю аммиачной селитры (X_3 , %) вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{v \cdot 0,04 \cdot 100}{q},$$

где v – объем точно 0,5 моль/дм³ раствора NaOH, пошедший на титрование, см³;

0,04 – масса аммиачной селитры, соответствующая 1 см³ в точно 0,5 моль/дм³ раствора NaOH, г;

q – масса навески, г.

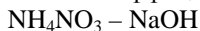
За результаты анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,1 % массовой доли.

Реактивы и растворы:

1) формалин, водный раствор с массовой долей формалина 25 %;

2) натрия гидроокись, молярная концентрация 0,5 моль/дм³ (0,5 н. раствор).

Расчет коэффициента:



$$80 - 40$$

$$X - 0,020$$

$$X = \frac{80 \cdot 0,020}{40} = 0,04.$$

6. Определение массовой доли общего азота.

Массовую долю общего азота (X_4) определяют по формуле

$$X_4 = 0,46X_2 + 0,35X_3 + 0,82X_1,$$

где X_1 – массовая доля аммиака в жидком азотном удобрении, %;

X_2 – массовая доля карбамида в КАС, %;

X_3 – массовая доля аммиачной селитры в КАС, %;

0,46 – коэффициент пересчета карбамида на азот;

0,35 – коэффициент пересчета аммиачной селитры на азот;

0,82 – коэффициент пересчета аммиака на азот.

Расчет коэффициентов:



$$60 - 28$$

$$1 - X$$

$$X = \frac{28 \cdot 1}{60} = 0,46.$$



$$80 - 28$$

$$1 - X$$

$$X = \frac{28 \cdot 1}{80} = 0,35,$$



$$17 - 14$$

$$1 - X$$

$$X = \frac{14 \cdot 1}{17} = 0,82.$$

Результаты анализа оформить в виде таблицы:

Обозначение	Что определялось	Данные по повторениям		Среднее	Показатели точности
		1	2		
X_1	Щелочность КАС				
X_2	Массовая доля карбамида				
X_3	Массовая доля аммиачной селитры				
X_4	Массовая доля общего азота				

Лабораторная работа 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В СУПЕРФОСФАТАХ И ФОСФОРИТНОЙ МУКЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Значение анализа. В суперфосфатах различают четыре вида фосфорной кислоты: свободную, водорастворимую, усвояемую и общую.

Свободная фосфорная кислота обычно присутствует в суперфосфате. Водорастворимая P_2O_5 складывается из свободной фосфорной кислоты и ее растворимых в воде солей. Усвояемая P_2O_5 представляет собой сумму водорастворимой и так называемой цитратнорастворимой P_2O_5 , т. е. извлекаемой лимоннокислым аммонием.

Для расчета нормы удобрения нужно знать содержание именно усвояемой формы фосфорной кислоты, в связи с чем и проводят анализ суперфосфатов.

Фосфоритная мука почти не содержит ни водорастворимых, ни сколько-нибудь заметных количеств растворимых в слабых кислотах солей фосфорной кислоты. Фосфор в этом удобрении содержится в виде нерастворимого в воде трехкальциевого фосфата – $[Ca_3(PO_4)_2]_3 \cdot CaF_2$, поэтому в фосфоритной муке определяют лишь общее содержание P_2O_5 , что важно знать при расчете доз удобрения.

Сущность метода. Сущность метода заключается в фотометрировании окрашенного раствора фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса ($H_3PO_4 \cdot HVO_3 \cdot 11MoO_3 \cdot mH_2O$) относительно раствора сравнения, содержащего известное количество P_2O_5 .

Проведение анализа. Анализ включает два этапа: 1) извлечение фосфора из удобрений; 2) фотометрическое определение содержания фосфора по желтому фосфорно-ванадиево-молибденовому комплексу.

Извлечение усвояемого фосфора раствором трилона Б из простого и двойного суперфосфата

1 г удобрения, дополнительно измельченного до прохождения через сито с отверстиями диаметром 0,5 мм, помещают в фарфоровую ступку, комочки растирают пестиком, вливают 25 см^3 раствора трилона Б и вновь растирают. Жидкости дают отстояться и затем, не перенося остатка, сливают ее в мерную колбу вместимостью 500 см^3 . Остаток в ступке обрабатывают трилоном Б еще несколько раз и полностью переносят в мерную колбу. Общий объем трилона для извлечения должен составить 200 см^3 .

Затем раствор в колбе встряхивают в течение 15 мин, доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют, отбрасывая первые порции. Фильтрат используют для определения усвояемого фосфора.

Реактивы и растворы:

- 1) вода дистиллированная;
- 2) соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, двухводная (трилон Б), 0,2 М раствор.

Извлечение общего фосфора из фосфоритной муки солянокислым (азотнокислым) раствором

2,0–2,5 г удобрения переносят в стакан или коническую колбу вместимостью 250–300 см³, смачивают 5–10 см³ воды и добавляют 50 см³ кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают сначала медленно, а затем доводят до кипения и медленно кипятят 30 мин, время от времени перемешивая стеклянной палочкой.

После кипячения раствор разбавляют водой вдвое и переносят вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 250 см³, тщательно отмывая стенки водой. После охлаждения до комнатной температуры объем раствора доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата. Полученный раствор используют для определения общего фосфора.

Реактивы и растворы:

- 1) вода дистиллированная;
- 2) 20%-ный раствор соляной кислоты или кислота азотная, разбавленная 1:2.

Дифференциальный фотометрический метод определения содержания фосфора по желтому фосфорно-ванадиево-молибденовому комплексу

Анализируемый раствор, приготовленный по одному из двух указанных методов извлечения, отбирают пипеткой в следующих количествах: простой суперфосфат – 10 см³, двойной суперфосфат – 5 см³, фосфоритная мука – 2 см³.

Пробу помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют туда 2 см³ соляной кислоты и 5–10 см³ воды, кипятят 5–10 мин, охлаждают, разбавляют водой примерно до 20 см³. Затем прибавляют 25 см³ реактива на фосфаты, доливают водой до метки, перемешивают и фотометрируют.

Обработка результатов анализа. Содержание P_2O_5 (%) вычисляют по формуле

$$P_2O_5 = \frac{a \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000},$$

где a – количество P_2O_5 , найденное по градуировочному графику, мг;
 V – общий объем раствора, полученный при извлечении, $см^3$;
 m – масса навески удобрения, г;
 V_1 – объем анализируемого раствора, $см^3$.

Построение градуировочного графика. Для построения градуировочного графика готовят серию образцовых растворов. Для этого в мерные колбы вместимостью по 100 см^3 каждая микробюреткой вносят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 $см^3$ раствора А, что соответствует 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 мг P_2O_5 .

Объем раствора в каждой колбе доводят водой до 20 см^3 , добавляют по 25 см^3 реактива на фосфаты и разбавляют водой до метки. Через 5–10 мин измеряют оптическую плотность полученных образцовых растворов. Измерения проводят при длине волны 450 нм в кюветках с толщиной поглощающего слоя раствора 10 мм на спектрофотометре.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержащееся в образцовых растворах количество P_2O_5 в миллиграммах, а по оси ординат – соответствующее значение оптических плотностей. Градуировочный график проверяют ежедневно по трем точкам.

Реактивы и растворы:

- 1) кислота азотная плотностью $1,4\text{ г/см}^3$ и разбавленная 1:2;
- 2) кислота серная;
- 3) кислота соляная, 20%-ный раствор;
- 4) аммоний ванадиевокислый мета, ч. д. а., 0,25%-ный раствор. Готовят следующим образом: 2,5 г метаванадиевокислого аммония растворяют в 500 см^3 горячей воды, приливают 20 см^3 азотной кислоты плотностью $1,4\text{ г/см}^3$, охлаждают, доводят объем раствора водой до 1 дм^3 и фильтруют;
- 5) аммоний молибденовокислый, 5%-ный раствор. Готовят следующим образом: 50 г молибденовокислого аммония растворяют в 500 см^3 воды при $50\text{ }^\circ\text{C}$, после охлаждения доводят объем раствора водой до 1 дм^3 и фильтруют;
- 6) реактив на фосфаты. Готовят следующим образом: смешивают равные объемы растворов разбавленной 1:2 азотной кислоты, метавана-

надиевокислого аммония и молибденовокислого аммония в указанной последовательности. Если раствор мутный, его фильтруют;

7) калий фосфорнокислый однозамещенный, раствор, содержащий 1 мг P_2O_5 в 1 см³. Готовят следующим образом: 1,9175 г однозамещенного фосфорнокислого калия, предварительно высушенного при 105 °С в течение 2 ч, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³, прибавляют 10 см³ концентрированной серной кислоты, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают (раствор А). Титр полученного раствора устанавливают весовым методом.

Лабораторная работа 4. АНАЛИЗ ОДНОСТОРОННИХ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ НА СОДЕРЖАНИЕ КАЛИЯ

Определение калия в односторонних калийных удобрениях проводится весовым тетрафенилборатным или радиометрическим методом.

Определение калия весовым тетрафенилборатным методом

Метод основан на связывании катиона калия тетрафенилборатом натрия в уксуснокислой среде: $KCl + NaB(C_6H_5)_4 = KB(C_6H_5)_4 + NaCl$.

Образовавшийся осадок тетрафенилбората калия после фильтрования, промывания и высушивания взвешивают и производят расчет содержания калия.

Проведение анализа. 5 г удобрения, предварительно подготовленного (истертого в ступке до полного прохождения через сито с отверстиями 0,2 мм), переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, добавляют 150 см³ дистиллированной воды и нагревают до кипения. При анализе хлористого калия, сернокислого калия и 40%-ной калийной соли проводят второе разбавление. Для этого отбирают пипеткой 25 см³ отфильтрованного раствора в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят раствор водой до метки, тщательно перемешивают и отбирают 50 см³ полученного раствора в стакан вместимостью 100 см³.

При анализе калимагнезии и калийномагнезиевого концентрата отбирают пипеткой 10 см³ отфильтрованного раствора в стакан вместимостью 100 см³ и прибавляют 40 см³ воды. Далее в обоих случаях к отобранному раствору прибавляют 1–2 капли метилового красного и 10%-ный раствор уксусной кислоты до изменения цвета раствора, нагревают на водяной бане до 40 °С и осаждают тетрафенилборатом

калия, приливая по каплям при перемешивании 10 см³ 3,5%-ного раствора тетрафенилбората натрия.

Раствору с осадком дают отстояться на бане в течение 5 мин, охлаждают в проточной воде до комнатной температуры и осадок отфильтровывают через высушенный до постоянной массы фильтрующий тигель.

Осадок из стакана переносят на фильтр и промывают небольшими порциями (3–4 см³) промывного раствора, каждый раз отсасывая раствор. Затем осадок промывают три раза по 5 см³ холодной дистиллированной водой. Общий расход промывных вод не должен превышать 50 см³. Фильтр с осадком сушат в сушильном шкафу при 120 °С до постоянной массы.

Обработка результатов анализа. Содержание К₂О (X, %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 0,1314 \cdot 500 \cdot 250 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25 \cdot 50 (100 - X_{\text{H}_2\text{O}})},$$

где m_1 – масса осадков тетрафенилбората калия, г;

0,1314 – коэффициент пересчета с КВ(C₆H₅)₄ на К₂О;

m – навеска, г;

$X_{\text{H}_2\text{O}}$ – содержание влаги, %.

Раствор промывной готовят следующим образом: к 100 см³ 1%-ной уксусной кислоты прибавляют 3–4 см³ 3,5%-ного раствора тетрафенилбората натрия; серебро азотнокислое, ч. д. а., 1%-ный раствор; метиловый красный (индикатор), 0,1%-ный раствор в 60%-ном спиртовом растворе; спирт этиловый технический.

Реактивы и растворы:

1) вода дистиллированная;

2) алюминий хлористый, ч., 0,5%-ный раствор;

3) кислота уксусная, х. ч., 1%-ный и 10%-ный растворы;

4) тетрафенилборат натрия, 3,5%-ный раствор.

Последний готовят следующим образом: 4,5 г тетрафенилбората натрия растворяют при комнатной температуре в 100 см³ воды. Приливают 0,5 см³ 0,5%-ного раствора хлористого алюминия, перемешивают и после отстаивания в течение ночи в темном месте фильтруют через сухой бумажный фильтр. Первые порции фильтрата приливают снова к фильтруемому раствору и продолжают фильтрование (применяют свежеприготовленный раствор).

Лабораторная работа 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ В ОДНОСТОРОННИХ И СЛОЖНЫХ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЯХ РАДИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Метод основан на измерении бета-излучения естественного калия.

Подготовка прибора к анализу. Перед проведением анализа в хлористом калии (40%-ной калийной соли) и сложных удобрениях проводят градуировку прибора бета-концентратометра калия ЛБК-IV по инструкции, прилагаемой к прибору, с использованием в качестве образца хлористого калия для спектрального анализа х. ч., содержание основного вещества в котором принимают за 63,18 %.

Если определение проводится в сульфате калия, калимагнезии и калийномагнезиевом концентрате, используют K_2SO_4 ос. ч. с содержанием K_2O 54,01 %. Коэффициент предварительного пересчета выбирают с таким расчетом, чтобы время измерения составляло 300–400 с. Фон измеряют с хлористым натрием.

Проведение анализа. В кювету датчика с помощью мерного стакана засыпают пробу и уплотняют ее специальным приспособлением. Кювету снаружи очищают от солевой пыли и ставят в рабочее положение.

Подготавливают прибор по инструкции, включают кнопку «пуск». По истечении заданного времени прибор автоматически прекращает счет. С табло прибора записывают результат первого измерения a_1 (содержание K_2O в %) и повторно нажимают кнопку «пуск». После прекращения счета записывают результат второго измерения a_2 .

Обработка результатов анализа. Содержание хлористого калия в пересчете на сухое вещество (X_2 , %) вычисляют по следующей формуле:

$$X_2 = \frac{(a_1 + a_2) 100}{2(100 - X_{H_2O})},$$

где a_1 и a_2 – содержание K_2O по результатам 1-го и 2-го измерения, %;

X_{H_2O} – содержание влаги, %.

За результат анализа принимают среднюю арифметическую величину результатов двух измерений a_1 и a_2 , которые не должны различаться между собой более чем на 0,8 абс. % для односторонних удобрений и на 0,4 абс. % для сложных удобрений.

Реактивы:

- 1) калий хлористый для спектрального анализа, х. ч.;
- 2) натрий хлористый, х. ч.

**Определение содержания влаги в хлористом калии
для сельского хозяйства**

100 г хлористого калия, взятого от пробы, взвешивают с погрешностью не более 0,1 г в бюксе диаметром 100 мм и высотой 40 мм, сушат в термостате или сушильном шкафу при температуре 100–105 °С в течение 3 ч. Затем бюксу охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание влаги (X_3 , %) вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{(m_1 - m_2)100}{m},$$

где m – навеска, г;

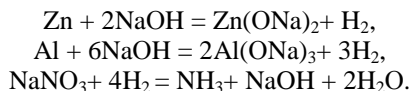
m_1 – масса бюксы с навеской до сушки, г;

m_2 – масса бюксы с навеской после сушки, г.

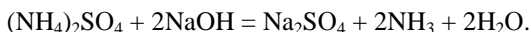
За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений. Допустимые расхождения между параллельными определениями не должны превышать 0,2 абс. %.

**Лабораторная работа 6. АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ
КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ АММОНИЙНОГО
И НИТРАТНОГО АЗОТА ПО МЕТОДУ ДЕВАРДА**

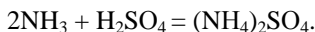
Сущность метода заключается в восстановлении нитратного азота до аммиачного сплавом Дебарда с последующим титрометрическим определением образовавшегося аммиака. Реакция восстановления нитратов:



Аммонийная форма азота комплексных удобрений при взаимодействии со щелочью и при нагревании также образует аммиак:



Образовавшийся аммиак отгоняется в приемник, где связывается титрованным раствором серной кислоты:



Это даст возможность количественного учета аммиака, а по нему и азота, содержащегося во взятой для анализа навеске удобрения. Определение суммарного содержания проводится в аппарате Кьельдаля, который состоит из реакционной круглодонной колбы вместимостью около 500 см³, холодильника с каплеуловителем и приемника (колба коническая или стакан вместимостью 300–400 см³).

Проведение анализа. 2 г удобрения, предварительно растертого, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, растворяют, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Затем пипеткой отбирают 50 см³ раствора, переносят в реакционную колбу аппарата Кьельдаля, приливают туда же 150–200 см³ дистиллированной воды. Одновременно в приемник этого аппарата наливают из бюретки 100 см³ 0,2 н. H₂SO₄ (реактив 1) и несколько капель индикатора смешанного (реактив 2) и устанавливают так, чтобы кончик холодильника был погружен в раствор приемника. Затем в реакционную колбу с раствором удобрения добавляют 2–3 г сплава Декарда (реактив 4), приливают из цилиндра 30–50 см³ 40%-ного раствора NaOH (реактив 3) и немедленно плотно закрывают пробкой с каплеуловителем, соединенным с холодильником, конец трубки которого опущен в приемник с титрованным раствором кислоты. Содержимое колбы на 1 ч оставляют без нагревания. Затем проводят отгон аммиака. После этого проверяют отсутствие аммиака в конденсате, для чего кончик холодильника вынимают из приемника, обмывают, помещают в пробирку, набирают в пробирку около 1 см³ конденсата и прибавляют к нему несколько капель реактива Несслера (реактив 5). Отсутствие желтой окраски укажет на отсутствие аммиака. После окончания отгонки приемник с холодильником отсоединяют, кончик холодильника промывают дистиллированной водой; сливают промывные воды в приемник и содержащее в приемнике титруют 0,2 н. раствором NaOH (реактив 6) в присутствии смешанного индикатора до изменения окраски от фиолетовой через серую до зеленой.

Обработка результатов анализа. Содержание азота (%) вычисляют по следующей формуле:

$$N = \frac{(V_1 T_1 - V_2 T_2) K \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 50},$$

где V_1 – объем 0,2 н. раствора H_2SO_4 , налитый в приемник, $см^3$;

T_1 – поправка к титру 0,2 н. раствора H_2SO_4 ;

V_2 – объем 0,2 н. раствора щелочи, израсходованный на титрование, $см^3$;

T_2 – поправка к титру 0,2 н. раствора щелочи;

K – количество азота, соответствующее $1 см^3$ 0,2 н. раствора H_2SO_4 (0,0028);

100 – пересчет в проценты;

m – масса навески, г.

За результаты анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,2 абс. %.

Реактивы, растворы и приборы:

1) серная кислота, 0,2 н. раствор;

2) индикатор смешанный. Готовят следующим образом: $100 см^3$ 0,03%-ного раствора метилового красного в 70%-ном этиловом спирте смешивают с $15 см^3$ 0,15%-ного раствора метиленового голубого в воде;

3) натрия гидрат окиси (натр едкий) 40%-ный;

4) сплав Дебарда – сплав меди, цинка и алюминия в соотношении 50:5:45 соответственно;

5) реактив Несслера;

6) натрия гидрат окиси (натр едкий), 0,2 н. раствор;

7) вода дистиллированная;

8) прибор для отгонки аммиака – аппарат Кьельдаля.

Определение содержания усвояемого фосфора в твердых комплексных удобрениях с предварительным извлечением из анализируемого удобрения

Проведение извлечения. 1 г удобрения, дополнительно измельченного до прохождения через сито с отверстиями диаметром 0,5 мм, помещают в мерную колбу, добавляют раствор трилона Б, экстрагируют усвояемые фосфаты при условиях, указанных в табл. 2.

Затем объем раствора доводят водой до метки, перемешивают, фильтруют, отбрасывая первые порции. Фильтрат используют для определения усвояемого фосфора.

Таблица 2. Экстрагирование усвояемых фосфатов из удобрений

Удобрения	Разбавление, г/см ³	Общий объем и концентрация трилона Б	Условия анализа
Удобрения типа РК, NPK	1/250	100 см ³ , 0,01 М	Встряхивают 15 мин
Аммофос из магнийсодержащих фосфоритов	1/500	150 см ³ , 0,2 М	Выдерживают на водяной бане при (90 ± 2) °С 15 мин
Аммофос и диаммофос из апатитового концентрата	1/500 (или 1/250)	100 см ³ , 0,1 М	Встряхивают 15 мин

Реактивы и растворы:

- 1) вода дистиллированная;
- 2) соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, двухводная (трилон Б), 0,01; 0,1 и 0,2 М раствора.

Дифференциальный фотометрический метод определения содержания фосфора по желтому фосфорно-ванадиево-молибденовому комплексу

Сущность метода заключается в фотометрировании окрашенного раствора фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{HVO}_3 \cdot 11\text{MoO}_3 \cdot \text{mH}_2\text{O}$) относительно раствора сравнения, содержащего известное количество P_2O_5 .

Проведение анализа. Анализируемый раствор отбирают пипеткой в количествах, указанных в табл. 3, и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³. В мерную колбу добавляют 2 см³ соляной кислоты и 5–10 см³ воды, кипятят 5–10 мин, охлаждают, разбавляют водой примерно до 20 см³.

Таблица 3. Объем анализируемого раствора для анализа

Разбавление, г/см ³	Объем анализируемого раствора, см ³ , при содержании P_2O_5 , %			
	до 5	5–10	10–25	25–55
1/500	–	–	10	5
1/250	20	10	5	2
2/500	20	10	5	2
2,0–2,5/250	10	5	2	1
4–5/500	10	5	2	1

Затем прибавляют 25 см³ реактива на фосфаты, доливают водой до метки, перемешивают и фотометрируют.

Обработка результатов анализа. Содержание P₂O₅ (X₂, %) вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{a \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000},$$

где *a* – количество P₂O₅, найденное по градуировочному графику, мг;

V – общий объем раствора, см³;

m – масса навески удобрения, г;

*V*₁ – объем анализируемого раствора, см³.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,2 абс. % при содержании P₂O₅ в удобрениях до 15 %; 0,3 абс. % при содержании 15–29 % P₂O₅ и 0,5 абс. % при содержании 30–35 % P₂O₅.

Приборы, реактивы и растворы:

- 1) спектрофотометры или фотоэлектроколориметры;
- 2) микробюретка вместимостью 5 или 10 см³;
- 3) реактивы, растворы и построение градуировочного графика см. в работе 3.

Определение калия в сложных удобрениях

Для определения калия в сложных удобрениях используют радиометрический и пламенно-фотометрический методы. Определение калия в сложных удобрениях радиометрическим методом описано в работе 5.

Пламенно-фотометрический метод определения содержания калия в сложных удобрениях

Сущность метода заключается в измерении интенсивности излучения определяемого элемента, вводимого в пламя в виде аэрозоля.

Проведение анализа. 5 г анализируемого продукта, предварительно измельченного и взвешенного с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, приливают 200–250 см³ воды, тщательно перемешивают и часть раствора отфильтровывают, отбрасывая первые порции фильтрата. 5 см³ фильтрата помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, добавляют 12,5 см³ 2 н. раствора соляной кислоты, доводят водой до метки и тщательно

перемешивают. Полученный раствор вводят в пламенный фотометр, снимают показания прибора и по графику находят содержание калия в растворе, затем измерения повторяют и получают второй результат. При значительных колебаниях давлений воздуха и газа рекомендуется применять метод ограничивающих растворов сравнения.

Обработка результатов анализа. Содержание калия в пересчете на K_2O (X , %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C_1 + C_2) \cdot 500 \cdot 250 \cdot 1,205 \cdot 100}{2 \cdot m \cdot 5},$$

где C_1 и C_2 – концентрации калия, полученные по градуировочному графику при первом и повторном определении, мг/см³;

1,205 – коэффициент пересчета K^+ в K_2O ;

m – масса навески, мг.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,9 абс. %.

Аппаратура, реактивы и растворы:

- 1) фотометр пламенный;
- 2) калий хлористый для спектрального анализа, х. ч.;
- 3) кислота соляная, 2 н. раствор;
- 4) раствор А, содержащий 1 мг калия в 1 см³;
- 5) растворы сравнения. Готовят следующим образом: в мерные колбы вместимостью 200 см³ вносят раствор А и 2 н. раствора соляной кислоты в количествах, указанных в табл. 4. Раствор доводят водой до метки и тщательно перемешивают;
- б) вода дистиллированная.

Построение градуировочного графика. Растворы сравнения измеряют на пламенном фотометре, строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрации калия в растворах сравнения, по оси ординат – соответствующие им показания прибора.

Таблица 4. Приготовление образцовых растворов для определения калия

Концентрация калия в растворе сравнения, мг/см ³	Количество раствора А, см ³	Количество 2 н. раствора соляной кислоты, см ³
0,00	0	10
0,01	2	10
0,02	4	10
0,03	6	10
0,04	8	10
0,05	10	10

Масштаб градуировочного графика: по оси абсцисс $1 - 10^{-3}$ мг/см³ К – 5 мм, по оси ординат одно деление прибора – 2 мм. Каждая точка градуировочного графика должна представлять собой среднее арифметическое из трех результатов.

Лабораторная работа 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА, ФОСФОРА И КАЛИЯ В СУСПЕНДИРОВАННЫХ И ЖИДКИХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЯХ

Подготовка пробы к анализу. Перед взятием навески проба суспендированных или жидких комплексных удобрений (далее – ЖКУ) должна быть тщательно перемешана взбалтыванием в бутылки или палочкой в стакане в течение 5 мин.

Сухой стеклянной трубкой длиной 25–30 см и с внутренним диаметром 4–6 мм отбирают 3,0–3,5 г перемешанной пробы, быстро переносят во взвешенную бюксу, взвешивают с погрешностью $\pm 0,001$ г и количественно переносят в стакан вместимостью 250 см³, обмывая стенки бюксы 40–50 см³ воды. Затем приливают 50 см³ 20%-ного раствора соляной кислоты и кипятят, закрыв часовым стеклом, в течение 50–60 мин.

Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр «белая» или «желтая» лента, отбрасывая первые порции фильтра.

Фильтрат используют для определения общего фосфора, общего азота и различных его форм, калия и микроэлементов (кроме бора).

При анализе раствора ЖКУ марки 10-34-0 навеску удобрения количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ с предварительно помещенными 20 см³ 20%-ного раствора HCl, доводят раствор до метки и перемешивают.

При определении ортоформы P₂O₅ 3,5 г перемешанной пробы удобрения переносят при помощи воронки в мерную колбу вместимостью 500 см³ и наливают 200 см³ воды. Колбу плотно закрывают и взбалтывают 3–5 мин. Операцию по добавлению соляной кислоты и кипячению исключают. Затем раствор доводят водой до метки, тщательно перемешивают и фильтруют, отбрасывая первые порции фильтра.

Определение содержания общего азота

Принцип метода. Определение содержания азота с хромом в аммиачной, нитратной и амидной формах или в аммиачной и нитратной формах состоит в восстановлении нитратов до аммиака порошком хрома в кислой среде, превращении амидного азота в сульфат аммония концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора – соли меди (при отсутствии органического азота можно без катализатора), отгонке аммиака из щелочного раствора, абсорбции его в избытке титрованного раствора серной кислоты и обратном титровании раствором гидрата окиси натрия в присутствии индикатора.

Проведение анализа. Анализируемый раствор (раствор содержит не более 30 мг нитратного азота и 230 мг общего азота) отбирают пипеткой в объеме, указанном в табл. 5, в колбу Кьельдаля или круглодонную термостойкую колбу вместимостью 800–1000 см³ и добавляют 1,2 г порошка хрома, 7 см³ соляной кислоты.

Раствор оставляют на 5 мин при комнатной температуре, затем ставят колбу на нагревательный прибор и нагревают в течение 5–10 мин. Снимают колбу и дают ей остыть, после этого устанавливают колбу в вытяжном шкафу. Если в пробе кроме мочевины присутствуют в большом количестве другие формы органического азота, добавляют 22 г смеси твердых катализаторов.

Таблица 5. Объем анализируемого раствора

Марка ЖКУ	Содержание, г/500 см ³	Объем анализируемого раствора, взятого для определения, см ³			
		аммиака	нитратов	карбамида	общего азота
5:5:5	3–3,5	20	25	20	100
10:10:10	3–3,5	10	20	10	50
15:15:15	3–3,5	5	10	10	25
19:19:0	3–3,5	5	10	5	25

В колбу осторожно приливают 25 см³ концентрированной серной кислоты и 0,5–1 г парафина для уменьшения пенообразования. Закрывают колбу полый стеклянной пробкой, ставят ее на нагревательный прибор и кипятят 20–30 мин. Если пенообразование сильное, уменьшают нагревание до прекращения бурного выделения пузырьков газа. Продолжают нагревание колбы до полного прекращения выделения белых паров. Слегка перемешивают содержимое колбы и продолжают

кипячение еще 60 мин, дают колбе остыть. После охлаждения для отгонки аммиака к содержимому колбы осторожно приливают 250–300 см³ дистиллированной воды и 100 см³ 40%-ного раствора едкого натра.

Во избежание выбросов реакционной смеси из колбы в момент отгонки аммиака вследствие недостаточно хорошего смешивания различных слоев реакционной массы необходимо содержимое закрепленной колбы тщательно перемешать встряхиванием.

Предварительно для поглощения аммиака в приемник наливают из бюретки 50 см³ 0,1 н. раствора H₂SO₄. Для полной отгонки аммиака достаточно перегнать $\frac{2}{3}$ всей жидкости. Полноту отгонки проверяют с помощью реактива Несслера. При отсутствии аммиака не должно появляться желтой окраски. Проверку также можно проводить по индикаторной бумаге до pH 6–7.

Нагревание прекращают. Раствор в приемнике титруют 0,1 н. раствором щелочи с 4–5 каплями смешанного индикатора до перехода окраски от фиолетовой к зеленой. Проводят контрольный опыт, в котором применяются все реактивы в тех же количествах и объемах, как и при анализе ЖКУ, кроме анализируемого вещества.

Обработка результатов анализа. Содержание общего азота (X, %) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) - (V_3 - V_4) \cdot 0,0014 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot V_5},$$

где V_1 – объем точно 0,1 н. раствора H₂SO₄ в приемнике, см³;

V_2 – объем точно 0,1 н. раствора NaOH, израсходованный на титрование избытка кислоты, см³;

V_3 – объем точно 0,1 н. раствора H₂SO₄, использованный в контрольном опыте, см³;

V_4 – объем точно 0,1 н. раствора NaOH, израсходованный в контрольном опыте, см³;

V_5 – объем анализируемого раствора, взятый на определение, см³;

0,0014 – количество азота, соответствующее 1 см³ точно 0,1 н. раствора H₂SO₄, г;

m – масса навески, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое не менее двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности, равной 0,95, не должны превышать: при содержании от 5 до 10 % Нобщ – 0,4 %; при содержа-

нии от 10 до 20 % Нобщ – 1,2 %. Продолжительность анализа – 3,5–4 ч.

Приборы, посуда, реактивы и растворы:

- 1) прибор для отгонки аммиака;
- 2) колба коническая вместимостью 500 см³;
- 3) бюретка вместимостью 50 см³;
- 4) соломка корундовая для термопар (бусы, капилляры) длиной 8–12 см и диаметром 2–3 мм (чтобы избежать бурного кипения и выбросов реакционной массы);
- 5) хром металлический;
- 6) парафин или другое вещество против пенообразования;
- 7) катализатор: тонкая смесь из калия серноокислого 1000 г, меди сернокислой 50 г, серной кислоты концентрированной и 0,1 н. раствора, соляной кислоты концентрированной, натрия гидрат окиси, 40%-ный раствор и 0,1 н. раствор;
- 8) спирт этиловый;
- 9) метиловый красный;
- 10) метиловый голубой (индикатор);
- 11) индикатор смешанный, рН 5,4. Готовят, смешивая 50 см³ раствора (2 г/л) метилового красного с 50 см³ раствора (1 г/л) метилового голубого;
- 12) индикаторная бумага или реактив Несслера;
- 13) вода дистиллированная.

Примечание. Для анализов применяют реактивы установленной частоты, в особенности на содержание азота.

Определение общего фосфора в жидких и суспендированных комплексных удобрениях

Метод основан на образовании желтоокрашенного фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса и фотометрическом измерении оптической плотности этого комплекса по длине волны от 430 до 450 мм относительно раствора сравнения, содержащего известное количество Р₂О₅.

Проведение анализа. Анализируемый раствор отбирают пипеткой в объеме, указанном в табл. 6, и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют водой примерно до 20 см³. Затем приливают 40 см³ раствора Г (допускается приливать 25 см³ раствора Г), доливают водой до метки, перемешивают и дальнейшее определение проводят так же, как это описано для образцовых растворов.

Таблица 6. Объем испытуемого раствора

Содержание, г/см ³	Объем испытуемого раствора, см ³ , при содержании P ₂ O ₅ , %			
	до 5	5–10	10–25	25–55
3–3,5/500	100	5	2	1

Для построения калибровочной кривой в пять мерных колб вместимостью 100 см³ вводят поочередно заданные объемы рабочих растворов, согласно данным табл. 7, в зависимости от содержания P₂O₅ в испытуемом растворе так, чтобы это содержание находилось в пределах между наименьшим и наибольшим содержанием P₂O₅ в рабочих растворах. Рабочий раствор, содержащий 1 мг P₂O₅ в 1 см³, вводят с помощью микробюретки.

Затем приливают воду до объема 25 см³. После этого приливают 40 см³ раствора (допускается приливать 25 см³ раствора Г).

Таблица 7. Приготовление образцовых растворов

Раствор сравнений (№ п. п.)	Объем рабочего раствора, см ³ , содержащего		Количество P ₂ O ₅ в мерной колбе на 100 см ³ , мг	Количество P ₂ O ₅ в испытуемом растворе при содержании	
	0,2 мг P ₂ O ₅ в 1 см ³	1 мг P ₂ O ₅ в 1 см ³		0,02 г в мерной колбе на 100 см ³	0,01 г в мерной колбе на 100 см ³
1	5,0	1,0	1,0	5,0	10
2	7,5	1,5	1,5	7,5	15
3	10,0	2,0	2,0	10,0	20
4	12,5	2,5	2,5	12,5	25
5	15,0	3,0	3,0	15,0	30
6	17,5	3,5	3,5	17,5	35
7	20,0	4,0	4,0	20,0	40
8	22,5	4,5	4,5	22,5	45
9	25,0	5,0	5,0	25,0	50
10	27,5	5,5	5,5	27,5	55

Растворы доводят водой до метки при температуре около 20 °С (допускается при комнатной температуре) и перемешивают. Готовят две параллельные серии рабочих растворов (1 и 2) из одного из указанных исходных рабочих растворов (0,2 мг P₂O₅ в 1 см³ или 1 мг P₂O₅ в 1 см³).

Через 15 мин (но не более чем через 50 мин) измеряют оптическую плотность окрашенных рабочих растворов относительно раствора с наименьшим содержанием P₂O₅. Допускается измерение оптической

плотности окрашенных рабочих растворов относительно 1 мг P_2O_5 в 100 см^3 .

Рабочие растворы готовят одновременно с приготовлением испытуемого раствора, причем оптическую плотность рабочих растворов 1-й серии измеряют в начале испытания, а растворов 2-й серии – в конце испытания, определяют среднее арифметическое и строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс содержание P_2O_5 в миллиграммах, на оси ординат – соответствующие величины оптической плотности.

Обработка результатов анализа. Содержание фосфора (X , в общей или ортоформах) в пересчете на P_2O_5 (%) вычисляют по формуле

$$X = \frac{M \cdot V_0 \cdot 100}{m \cdot V \cdot 100} = \frac{M \cdot V_0 \cdot 0,1}{m \cdot V},$$

где M – содержание фосфора (P_2O_5) в испытуемой пробе, определенное по калибровочной кривой или по формуле, приведенной ниже, мг;

V_0 – объем мерной колбы, применяемой при извлечении, см^3 ;

V – объем испытуемого раствора, отобранный по табл. 5, см^3 ;

m – масса навески, г.

$$M = \frac{d}{d_1} (a_1 - a_0) + a_0,$$

где d – оптическая плотность раствора сравнения;

d_1 – оптическая плотность рабочего раствора;

a_0 – количество P_2O_5 в растворе сравнения, мг;

a_1 – количество P_2O_5 в рабочем растворе, мг.

За результат анализа принимают среднее арифметическое не менее двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности, равной 0,95, не должны превышать: при содержании от 5 до 10 % P_2O_5 – 0,3 %; при содержании свыше 10–35 % P_2O_5 – 0,6 %.

Приборы, реактивы и растворы:

1) спектрофотометр с монохроматором или фильтром с фотоэлектрическим элементом с кюветами с толщиной поглощающего свет слоя раствора не менее 1 см или фотоэлектроколориметр;

2) кислота азотная плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$ и разбавленная 1:2;

3) кислота серная;

- 4) кислота соляная, 20%-ный раствор;
 - 5) микробюретка вместимостью 5 или 10 см³;
 - 6) бюретка вместимостью 25 см³;
 - 7) мерная колба вместимостью 100 см³;
 - 8) калий фосфорнокислый однозамещенный;
 - 9) раствор, содержащий 4 мг Р₂О₅ в 1 см³. Готовят следующим образом: 7,6696 г однозамещенного фосфорнокислого калия растворяют в воде с добавлением 50 см³ 65%-ного раствора азотной кислоты, полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доливают водой (температура около 20 °С) до метки;
 - 10) калий фосфорнокислый однозамещенный перед взвешиванием высушивают при температуре около 105 °С в течение 2 ч;
 - 11) титр полученного раствора устанавливают весовым методом;
 - 12) калий фосфорнокислый однозамещенный – рабочий раствор, содержащий 0,2 мг Р₂О₅ в 1 см³. Готовят следующим образом: 50 см³ раствора калия однозамещенного, содержащего 4 мг Р₂О₅ в 1 см³, отбирают пипеткой в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доливают водой при температуре около 20 °С до метки. Раствор устойчив не более 1 недели;
 - 13) в качестве рабочего раствора можно использовать раствор КН₂РO₄ с концентрацией 1 мг Р₂О₅ в 1 см³. Готовят следующим образом: 4–5 г однозамещенного фосфорнокислого калия помещают в бюкс диаметром от 32 до 58 мм и высотой (30 ± 2) мм, высушивают в сушильном шкафу при температуре (108 ± 4) °С в течение 2 ч, затем охлаждают в эксикаторе в течение 40–60 мин. Далее 1,9175 г однозамещенного фосфорнокислого калия взвешивают с погрешностью ±0,0002 г, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³, приливают 10 см³ концентрированной серной кислоты, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают.
- Приготовление реактивов на фосфаты описано в работе 3.

Определение содержания калия пламенно-фотометрическим методом

Сущность метода заключается в измерении интенсивности излучения калия, вводимого в пламя в виде аэрозоля, и сравнении ее с интенсивностью излучения растворов с известным содержанием калия.

Проведение анализа. 5 см³ фильтрата переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 200 см³, приливают 10 см³ 2 н. раствора НСl, доводят водой до метки и перемешивают.

Полученный раствор фотометрируют, снимают показания прибора и по графику находят содержание калия в растворе, затем измерения повторяют и получают второй результат.

Обработка результатов анализа. Содержание калия в ЖКУ в пересчете на K_2O (X , %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(C_1 + C_2) \cdot 500 \cdot 200 \cdot 1,205 \cdot 100}{2 \cdot m \cdot 1000 \cdot 5},$$

где C_1 и C_2 – концентрации калия, полученные по градуировочному графику при первом и повторном определении, мг/см³;

1,205 – коэффициент пересчета K^+ на K_2O ;

m – масса анализируемого продукта, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое не менее двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности, равной 0,95, не должны превышать: при содержании от 5 до 10 % K_2O – 0,7 %; при содержании от 10 до 15 % K_2O – 1,6 %. Продолжительность анализа (без учета подготовки пробы) – 20 мин (применяемые аппаратура, реактивы, растворы и построение градуировочного графика см. в работе 4).

Лабораторная работа 8. АНАЛИЗ ИЗВЕСТКОВЫХ УДОБРЕНИЙ

Определение суммарного содержания углекислого кальция и углекислого магния в пересчете на углекислый кальций распространяется на известняковую муку, получаемую из карбонатных пород, и доломитовое удобрение, применяемые в сельском хозяйстве для известкования кислых почв.

Технические требования. Известняковая мука должна быть изготовлена в соответствии с требованиями настоящего стандарта по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке.

Известняковую муку, в зависимости от прочности карбонатной породы, подразделяют на два класса: 1-й класс – прочность породы 60 МПа включительно; 2-й класс – прочность породы более 60 МПа. В зависимости от содержания влаги известняковую муку разделяют на пылящую и слабопылящую.

По физико-химическим показателям известняковая мука должна соответствовать нормам, указанным в табл. 8.

Физико-химические показатели доломитового удобрения улучшенного качества приведены в табл. 9.

Таблица 8. Технические требования к известняковой муке

Показатель	Норма для классов			
	1		2	
	1-й сорт	2-й сорт	1-й сорт	2-й сорт
1. Суммарная массовая доля углекислого кальция и углекислого магния, %, не менее	88	85	88	85
2. Массовая доля влаги, %, не более:				
в пылящей (не более)	1,5	1,5	1,5	1,5
слабопылящей	4–6	4–6	4–6	4–6
3. Гранулометрический состав: остаток на сите с размером отверстий, %, не более:				
5 мм	Не нормируется		Не нормируется	
3 мм	0	3	0	0
1 мм	6	15	3	5
остаток на сите с сеткой 0,25 мм	15–45	Не более 45	10–35	Не более 35

Таблица 9. Технические требования к доломитовому удобрению улучшенного качества

Показатель	Норма
Суммарная массовая доля углекислого кальция и углекислого магния, %, не менее	90,0
Массовая доля влаги, %, не более	1,5
Гранулометрический состав: остаток на сите с размером отверстий, %, не более:	
3 мм	0
1 мм	3,0
0,25 мм	35,0

Определение суммарной массовой доли углекислого кальция и магния в известняковой муке (при массовой доле $MgCO_3$ до 6 %)

Проведение анализа. 1 г высушенной до постоянной массы известняковой муки взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, смачивают несколькими каплями дистиллированной воды и добавляют из бюретки 25 см³ соляной кислоты. Содержимое колбы накрывают часовым стеклом и кипятят на электрической плитке до полного разложения карбонатов кальция и магния.

Колбу снимают с плитки и горячей водой тщательно смывают ее внутренние стенки, доводят объем жидкости в колбе до 100–120 см³, затем добавляют 4–5 капель раствора фенолфталеина и титруют 1 н.

раствором гидроокиси натрия до появления устойчивой розовой окраски.

Обработка результатов анализа. Суммарную массовую долю углекислого кальция и магния (X , %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(KV - K_1V_1)0,05 \cdot 100}{m},$$

где K – поправочный коэффициент к титру 1 н. раствора соляной кислоты;

V – объем точно 1 н. раствора соляной кислоты, взятый для разложения карбонатов кальция и магния, см^3 ;

K_1 – поправочный коэффициент к титру 1 н. раствора гидроокиси натрия;

V_1 – объем точно 1 н. раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование, см^3 ;

0,05 – масса карбоната кальция, соответствующая 1 см^3 1 н. раствора соляной кислоты, г;

m – масса навески, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,2 %.

Реактивы и растворы:

- 1) кислота соляная, 1 н. раствор;
- 2) натрия гидроокись, 1 н. раствор;
- 3) фенолфталеин (индикатор), 1%-ный спиртовой раствор;
- 4) вода дистиллированная.

Определение суммарной массовой доли углекислого кальция и магния (при массовой доле MgCO_3 более 6 %)

Проведение анализа. 0,5 г известняковой муки, высушенной до постоянной массы, взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в стакан вместимостью 200–250 см^3 , смачивают 10 см^3 дистиллированной воды, прибавляют 30 см^3 1 н. раствора соляной кислоты и 20 см^3 воды. Стакан закрывают часовым стеклом, нагревают до кипения и кипятят (не бурно) в течение 5 мин. После охлаждения содержимое стакана переливают в мерную колбу вместимостью 250 см^3 , при этом часовое стекло и внутренние стенки стакана тщательно промывают дистиллированной водой, доливают водой до метки и хорошо

перемешивают. После отстаивания раствора отбирают пипеткой 25 см³, переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 100 см³ дистиллированной воды и перемешивают. Затем добавляют 3 см³ триэтаноламина, 20 см³ 28%-ного раствора гидрата окиси калия и вновь перемешивают. Через 1–2 мин добавляют на кончике шпателя флуорексон и титруют раствором трилона Б до исчезновения флуоресценции при наблюдении на черном фоне (X₁).

Из этой же мерной колбы отбирают пипеткой 25 см³ раствора, переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³ и приливают 100 см³ дистиллированной воды, затем 5–10 см³ аммиачно-буферного раствора, 5–7 капель индикатора – кислотного хрома темно-синего и титруют при интенсивном взбалтывании 0,05 н. раствором трилона Б до перехода окраски раствора от красной до сине-зеленой или синей (X₂).

Обработка результатов анализа. Массовую долю углекислого кальция (X₁, %) вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{V_1 \cdot K \cdot 0,002502 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25},$$

где V₁ – объем 0,05 н. раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³;

K – поправочный коэффициент к титру 0,05 н. раствора трилона Б;
0,002502 – масса углекислого кальция, соответствующая 1 см³ 0,05 н. раствора трилона Б, г;

m – масса навески, г.

Массовую долю углекислого магния (X₂, %) вычисляют по следующей формуле:

$$X_2 = \frac{(V_2 - V_1) K \cdot 0,002108 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25},$$

где V₂ – объем 0,05 н. раствора трилона Б, израсходованный на титрование суммы углекислого кальция и магния, см³;

V₁ – объем 0,05 н. раствора трилона Б, израсходованный на титрование углекислого кальция, см³;

K – поправочный коэффициент к титру 0,05 н. раствора трилона Б;
0,002108 – масса углекислого магния, соответствующая 1 см³ 0,05 н. раствора трилона Б, г;

m – масса навески, г.

Суммарную массовую долю углекислого кальция и магния (%) вычисляют по формуле $X = X_1 + X_2$.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,2 %.

Реактивы и растворы:

1) раствор аммиачно-буферный. Готовят следующим образом: 67,5 г хлористого аммония растворяют в 200 см³ дистиллированной воды, фильтруют, прибавляют 570 см³ 25%-ного раствора аммиака, доливают до 1 дм³ дистиллированной водой и хорошо перемешивают;

2) аммиак водный;

3) аммоний хлористый, х. ч.;

4) раствор индикатора – кислотного хрома темно-синего. Готовят следующим образом: 0,5 г индикатора – кислотного хрома темно-синего растворяют в 10 см³ аммиачно-буферного раствора и разбавляют этиловым спиртом до 100 см³ (спирт этиловый синтетический технический или спирт этиловый технический);

5) соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, двухводная (трилон Б), 0,05 н. раствор. Готовят следующим образом: 10 г трилона Б растворяют в мерной колбе в 300–400 см³ дистиллированной воды при незначительном нагревании, если раствор получится мутным, его фильтруют, затем доливают до 1 дм³ дистиллированной водой и хорошо перемешивают.

Для установки титра 0,05 н. раствора трилона Б в коническую колбу вместимостью 250–300 см³ приливают из бюретки 10 см³ 0,05 н. титрованного раствора сернокислого магния, приготовленного из фиксанала, разбавляют раствор до 100 см³ дистиллированной водой, нагревают до 60–70 °С, приливают 7–10 см³ аммиачно-буферного раствора и 5–7 капель индикатора – кислотного хрома темно-синего и титруют 0,05 н. раствором трилона Б при интенсивном помешивании до перехода красной окраски раствора в устойчивую сине-сиреневую или синюю с зеленоватым оттенком. Титрование повторяют до получения сходящихся результатов трех параллельных определений. Поправочный коэффициент (К) к титру 0,05 н. раствора трилона Б вычисляют по формуле

$$K = \frac{10}{V},$$

где V – объем 0,05 н. раствора трилона Б, израсходованный на титрование 10 см³ 0,1 н. раствора сернокислого магния, см³;

- 6) калия гидрат окиси (калий едкое), 28%-ный раствор, хранят в полиэтиленовой посуде;
- 7) калий хлористый;
- 8) индикатор-флуорексон, сухая смесь. Готовят следующим образом: 1 г флуорексона тщательно растирают в ступке с 99 г безводного хлористого калия. Индикаторную смесь рекомендуется хранить в склянке с притертой пробкой в темном месте;
- 9) триэтаноламин, 50%-ный водный раствор;
- 10) вода дистиллированная.

Определение углекислого кальция и магния в известковых удобрениях трилонометрическим методом

В доломите и известняковой муке с содержанием более 10 % $MgCO_3$ рекомендуется отдельно определять углекислый кальций и углекислый магний трилонометрическим методом.

Метод основан на взаимодействии в растворе ионов Ca и Mg с трилоном B и образовании комплексных соединений. По количеству пошедшего на связывание Ca и Mg трилона B легко вычислить содержание $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в анализируемом материале.

Проведение анализа. Определение содержания углекислого кальция. На аналитических весах взвешивают (с точностью до 0,0002 г) 0,5 г известняковой муки или доломита (предварительно их высушивают в термостате до постоянной массы). Навеску помещают в стакан вместимостью 300 см³, смачивают дистиллированной водой (15 см³) и добавляют 10 см³ соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:3. Стакан прикрывают часовым стеклом. Через 5 мин наливают еще 50 см³ дистиллированной воды. После этого стакан нагревают на асбестовой сетке до кипения и кипятят на слабом огне в течение 5 мин. Раствор охлаждают и без потерь переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³. Содержимое колбы доводят водой до метки и тщательно перемешивают. В полученном растворе определяют углекислый кальций и углекислый магний. Раствор в количестве 50 см³ переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 50 см³ дистиллированной воды, 10 см³ трилона B, 5 см³ 20%-ного раствора гидроксида калия и мурексид (на кончике ланцета). Полученную смесь титруют раствором трилона B до перехода красной окраски раствора в лиловую.

Определение содержания углекислого магния. Приготовленный для анализа раствор (50 см^3) переносят в коническую колбу, добавляют 20 см^3 буферного раствора и на кончике ланцета хромоген черный. Полученную смесь титруют раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски раствора в голубовато-зеленую.

Обработка результатов анализа. Массовую долю углекислого кальция (X , %) вычисляют по формуле

$$X = V_1 \cdot T_1 \cdot 100 : b,$$

где V_1 – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см^3 ;

T_1 – титр раствора трилона Б (определение титра раствора трилона Б см. ниже в «Реактивы и растворы»), г CaCO_3 ;

100 – коэффициент для выражения результатов в процентах;

b – масса известняковой муки, содержащейся в объеме титруемого раствора, г.

Массовую долю углекислого магния (X_1 , %) вычисляют по формуле

$$X_1 = (V_1 - V_2)T_2 \cdot 100 : b,$$

где V_1 – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование (объем раствора трилона Б на титрование при определении содержания углекислого кальция см. выше), см^3 ;

V_2 – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, при определении содержания углекислого магния, см^3 ;

T_2 – титр раствора трилона Б (определение титра раствора трилона Б см. ниже в «Реактивы и растворы»), г MgCO_3 ;

b – масса навески известняковой муки, содержащейся в объеме титруемого раствора, г.

Суммарное содержание углекислого кальция и углекислого магния в известняковой муке (X_2 , %) определяют по формуле $X_2 = X + X_1$.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,2 %.

Реактивы и растворы:

1) кислота соляная, ч. д. а., разбавленная в соотношении 1:3;

2) трилон Б, 0,05 н. раствор – 10 г трилона Б растворяют в 200 см^3 дистиллированной воды, фильтруют и разбавляют водой до 1 л. Титр трилона Б определяют следующим образом. Пробу углекислого каль-

ция высушивают до постоянной массы. Затем на аналитических весах взвешивают (с точностью до 0,0002) 0,5 г CaCO_3 . Навеску переносят в колбочку вместимостью 100 cm^3 и растворяют при нагревании в 10 cm^3 соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:3. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 cm^3 . Содержимое колбы доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают 50 cm^3 раствора и переносят в коническую колбу вместимостью 250 cm^3 , добавляют 50 cm^3 гидроксида калия, перемешивают и титруют раствором трилона Б в присутствии мурексида, который добавляют на кончике ланцета.

Титр трилона Б (T_1) вычисляют по следующей формуле (в г CaCO_3):

$$T_1 = b \cdot a : 100 \cdot V,$$

где b – содержание CaCO_3 в титруемом объеме раствора, г;

a – содержание CaCO_3 в препарате, %;

V – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, cm^3 .

Титр трилона Б (T_2) находят по формуле (в г MgCO_3): $T_2 = T_1 \cdot 0,83$ (T_1 – титр трилона Б по CaCO_3);

3) гидроксид калия, 20%-ный раствор – 200 г КОН растворяют в 1 dm^3 дистиллированной воды. После отстаивания раствор фильтруют и хранят в полиэтиленовой посуде.

Определение массовой доли влаги

Проведение анализа. 5 г известняковой муки помещают в предварительно высушенную и взвешенную бюксу с крышкой. Высушивают в течение 2 ч при температуре 200–205 $^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу при снятой крышке бюкса. Перед взвешиванием бюксу закрывают крышкой и охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин. Взвешивают с погрешностью не более 0,01 г.

Обработка результатов анализа. Массовую долю влаги (X_3 , %) вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{(m - m_1)}{m} 100,$$

где m – масса навески, г;

m_1 – масса известняковой муки после сушки, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,3 %.

Аппаратура: весы технические с пределом взвешивания до 1 кг, шкаф сушильный.

Определение гранулометрического состава

Проведение испытания. 100 г известняковой муки, предварительно высушенной в сушильном шкафу в течение 2 ч при температуре 200–250 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,01 г и просеивают сквозь сита с сетками 5, 3 и 1 мм в течение 15 мин.

Частный остаток на сите в граммах соответствует массовой доле зерен данной крупности в процентах. За результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,5 %.

Аппаратура: весы электронные; шкаф сушильный; прибор для отсева – решетный классификатор типа РКФ-2У или любой другой прибор для механического просеивания; набор сит.

Физическая доза вносимых известковых удобрений определяется содержанием карбонатов кальция и магния с учетом влажности мелиоранта. Для расчета физической дозы применяют следующие формулы.

При использовании твердых известковых пород (доломит, известняк):

$$Дф = Д_0 \cdot 10^6 : М : (100 - В) : (A_1 + 0,7 \cdot A_2 + 0,5 \cdot A_3 + 0,2 \cdot A_4),$$

где Дф – физический вес мелиоранта, т/га;

Д₀ – расчетная доза СаСО₃, т/га;

М – содержание кальция и магния в пересчете на СаСО₃, % в пересчете на сухое вещество;

В – влажность, %;

A₁ – доля частиц менее 1 мм, %;

A₂ – доля частиц 1–3 мм, %;

A₃ – доля частиц 3–5 мм, %;

A₄ – доля частиц более 5 мм, %;

0,7, 0,5, 0,2 – нейтрализующая способность частиц в сравнении с размером менее 1 мм.

Физическую дозу доломитовой муки, у которой содержание частиц менее 1 мм приближается к 100 %, а влажность незначительна, можно рассчитывать по формуле

$$Дф = Дo : 0,95.$$

При использовании дефеката, карбонатного сапропеля и других мягких известковых материалов применяется формула

$$Дф = Дo \cdot 10^d : M : (100 - B).$$

Лабораторная работа 9. АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЙ

Для правильного использования навоза и других органических удобрений необходимо знать содержание в них питательных веществ.

Данные по содержанию питательных веществ в навозе и других органических удобрениях, приводимые в справочниках, являются обобщенными средними и при решении практических вопросов в конкретных условиях они могут быть использованы только как грубо ориентировочные.

Содержание питательных веществ в навозе зависит от возраста и вида животных, рациона их кормления, способов содержания, системы его удаления.

При организации изучения химического состава навоза и других органических удобрений следует руководствоваться следующими указаниями.

Отбор проб органических удобрений

В зависимости от назначения отобранные пробы органических удобрений подразделяются на разовые, общие и средние. Разовая проба – количество органического удобрения, составленное из разовых проб, взятых из одной партии. Средняя проба – количество органического удобрения, отобранное из общей пробы после тщательного перемешивания. Средняя проба должна быть представительной для данного материала по всем контролируемым показателям. Для небольших количеств органических удобрений общая проба одновременно является и средней.

Отбор проб твердых органических удобрений

Пробы органических удобрений из штабелей следует отбирать во время вывозки их на поля для внесения в почву (незадолго до внесения). Масса разовой пробы должна быть не менее 1 кг от каждых 50 т удобрений. Отобранные разовые пробы органических удобрений объединяют в общую пробу, тщательно перемешивают и методом квартирования сокращают до массы 1 кг.

Отбор проб жидкого навоза

Перед отбором из навозохранилища жидкий навоз тщательно перемешивается механическими или гидравлическими устройствами не менее 30 мин. Пробоотборником с различной глубины хранилища (в 20 см от дна, в середине слоя и в 20 см от поверхности на расстоянии 1 м от стен навозохранилища) отбирают 8 разовых проб. Отбор проб жидкого навоза можно проводить во время перекачки его из хранилища в цистерны жиже-разбрасывателей. В этом случае отбирают также 8 разовых проб. Объем разовой пробы не менее 1 дм³. Из цистерн жиже-разбрасывателей пробоотборником с разной глубины отбирают 8 разовых проб из разливочно-раздаточного устройства жиже-разбрасывателей по 1 дм³ каждая. Все разовые пробы жидкого навоза помещают в емкость, тщательно перемешивают и отбирают черпаком среднюю пробу объемом 1 дм³ в емкость, которую снабжают этикеткой и отправляют в лабораторию.

Подготовка средней пробы к анализу

Среднюю пробу подстилочного навоза массой 1 кг тщательно перемешивают, неперепревшую солому измельчают ножницами на части длиной 1 см. Из измельченной хорошо перемешанной средней пробы навоза или компоста отбирают пробу для анализов массой 0,5 кг. Среднюю пробу бесподстилочного жидкого навоза тщательно перемешивают и отливают в плотно закрывающуюся емкость вместимостью 500 см³. Перед взятием навески жидких органических удобрений пробу необходимо тщательно перемешивать. В подготовленные пробы для анализов органических удобрений для консервации добавляют 3 см³ толуола, тщательно перемешивают. Пробы органических удобрений для контрольных определений следует хранить в холодильнике при температуре ниже 10 °С не более 1 месяца.

Определение влажности и сухого остатка в органических удобрениях

В твердых органических удобрениях (подстилочный навоз, компосты) и полужидком навозе (влажность 80–90 %) определяют содержание влаги, а в жидком бесподстилочном навозе и стоках (влажность 90–99 %) определяют сухой остаток.

Определение влажности

Сущность метода основана на определении изменения массы продукта до и после высушивания его до постоянной массы. В прокаленные, охлажденные и взвешенные с погрешностью не более 0,1 г фарфоровые чаши диаметром от 60 до 95 мм берут на электронных весах навески хорошо перемешанного измельченного навоза массой 10–15 г. Чаши с пробами ставят в сушильный шкаф, предварительно нагретый до 105–110 °С, и при этой температуре высушивают в течение 5 ч. Затем чаши с пробами вынимают из сушильного шкафа, охлаждают на воздухе в течение 30 мин и взвешивают.

Повторное взвешивание проводят после 30 мин охлаждения чаш с пробами на воздухе. Анализ считается законченным, если расхождение между первым и вторым взвешиванием не превышает 0,1 г.

Расчет влажности ведется по формуле

$$W = \frac{(a - \epsilon)100}{m},$$

где W – влажность, %;

a – масса чаши и навоза до высушивания, г;

ϵ – масса чаши и навоза после высушивания, г;

100 – пересчет в проценты;

m – масса навески, г.

Определение сухого остатка

В прокаленные, охлажденные и взвешенные со стеклянными палочками с точностью до 0,1 г фарфоровые чаши диаметром от 120 до 160 мм берут навески хорошо перемешанного жидкого навоза массой 150–200 г. Пробы выпаривают на водяной бане досуха при перио-

дическом перемешивании стеклянной палочкой. Затем чаши ставят в предварительно нагретый сушильный шкаф и высушивают при температуре 105–110 °С до постоянной массы. Первое взвешивание проводят через 1 ч, повторное – через 30 мин. Каждый раз перед взвешиванием чаши с пробами охлаждают на воздухе в течение 30 мин.

Анализ считается законченным, если расхождение между первым и вторым взвешиванием не превышает 0,1 г.

Содержание сухого остатка (C , %) рассчитывают по формуле

$$C = \frac{(a - \vartheta)100}{m},$$

где a – масса чаши со стеклянной палочкой и сухого остатка, г;

ϑ – масса чаши со стеклянной палочкой, г;

m – масса навески продукта, г.

Содержание влаги (W , %) в продукте вычисляют по формуле

$$W = 100 - C,$$

где C – содержание сухого остатка, %.

Определение азота, фосфора и калия в одном минерализате навоза

Сущность метода. При наличии в органических удобрениях нитратного азота (перепревший навоз) минерализацию навески удобрений следует проводить раствором фенола в серной кислоте (метод Иодльбауэра).

В органических удобрениях, не содержащих заметных количеств нитратов (такие удобрения в основном применяются в производстве), минерализацию сухого органического удобрения проводят с серной кислотой тремя способами: 1) с добавлением хлорной кислоты; 2) перекиси водорода; 3) по Кьельдалю (селен + $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

При выборе способа минерализации сухих навесок органических удобрений аналитик должен иметь в виду, что хлорная кислота наряду с ускорением процесса минерализации способствует потерям азота, поэтому минерализацию с хлорной кислотой следует проводить только в тех случаях, когда требуется быстро проанализировать большое количество образцов удобрений. В обычных условиях минерализацию проводят по Кьельдалю или с перекисью водорода.

Подготовка образца навоза к анализу и озоление. После определения влажности из образца органического удобрения при естествен-

ной влажности отбирают пробу 10 г для определения аммиачного азота. Сухую пробу, полученную после определения влажности удобрений, растирают в ступке до полного прохождения через сито с размером отверстий 1 мм и в дальнейшем используют для определения азота, фосфора, калия. На аналитических весах берут навеску измельченного высушенного навоза 1 г с погрешностью не более 0,001 г, помещают в колбу Кьельдаля вместимостью 100–250 см³ и проводят сжигание одним из трех приведенных ниже способов.

1. *Минерализация с хлорной кислотой.* В вытяжном шкафу навески в колбах заливают 20 см³ концентрированной серной кислоты (H₂SO₄). На следующий день добавляют в каждую колбу по 5 см³ хлорной кислоты (HClO₄). Во время озоления возможно дополнительное добавление 1–2 см³ хлорной кислоты. Озоление ведут в закрытых стеклянными пробками или воронками колбах, температуру сжигания увеличивают через час после начала озоления постепенно, начиная от 100 до 400 °С. Время озоления – 5–6 ч до полного осветления жидкости в колбе.

2. *Минерализация по Кьельдалю.* К сухой навеске навоза добавляют 20 см³ концентрированной H₂SO₄ и 0,5 смешанного катализатора, нагревают до обесцвечивания и продолжают нагрев еще 20 мин после обесцвечивания.

3. *Минерализация с перекисью водорода.* Сухую навеску в колбе заливают 20 см³ концентрированной H₂SO₄, 3 см³ 30%-ного раствора перекиси водорода и оставляют на ночь. На следующий день в колбу добавляют 3–5 см³ 30%-ного раствора перекиси водорода и нагревают. После обесцвечивания раствора в колбе минерализацию можно считать законченной.

Во время сжигания содержимое колбы Кьельдаля нужно постоянно перемешивать, следя за тем, чтобы проба не присыхала к колбе. По окончании озоления минерализаты из колб Кьельдаля переносят в мерные колбы вместимостью 250 см³, доводят дистиллированной водой до метки и дальнейшее определение азота, фосфора и калия ведут из этих растворов. Содержание общего азота в органических удобрениях находят суммированием азота, определенного в сухих органических удобрениях, и аммиачного азота.

Определение общего азота в сухих органических удобрениях

При определении общего азота в минерализатах органических удобрений используют метод колориметрического определения окра-

шенного индофенольного соединения, в котором ион аммония окислен хлором до хлорамина, а последний с салицилатом натрия образует окрашенное индофенольное соединение голубого цвета с максимумом светопоглощения около 655 нм. В качестве катализатора используют нитропруссид натрия.

Реактивы и растворы:

1) смешанный катализатор: 100 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ смешивают с 3 г селена и растирают в ступке;

2) запасной образцовый раствор аммония: 1,910 г NH_4Cl растворяют в дистиллированной безаммиачной (катионированной) воде, объем раствора доводят дистиллированной водой до 1 дм³. Этот раствор содержит 0,5 мг/см³ азота. Шкалу образцовых растворов готовят в мерных колбах вместимостью 100 см³, приливая в каждую колбу объема запасного образцового раствора (табл. 10). Затем в каждую колбу добавляют 50 см³ дистиллированной воды, 8 см³ концентрированной H_2SO_4 и перемешивают. После охлаждения объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и снова перемешивают;

Таблица 10. Шкала образцовых растворов для определения общего азота

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем запасного образцового раствора, см ³	0	4	8	12	16	20	24	28	32
Содержание азота, %	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0

3) запасной окрашивающий раствор: 56,7 г салицилата натрия, 16,7 г сегнетовой соли и 26,7 г гидроокиси натрия растворяют примерно в 700 см³ дистиллированной воды. Раствор кипятят около 20 мин для удаления следов аммиака. После охлаждения в полученный раствор добавляют 0,4 г нитропруссид натрия и доводят объем до 1 дм³ дистиллированной водой. В хорошо закрытой склянке реактив может сохраняться в холодильнике до месяца;

4) рабочий окрашивающий раствор: к 500 см³ запасного окрашивающего раствора приливают 4000 см³ дистиллированной воды, 200 см³ 2 н. раствора NaOH , затем добавляют трилон Б до получения его 0,2%-ного раствора (на 4700 см³ раствора – 9,4 г трилона Б). Раствор готовят в день проведения анализа. Этого количества рабочего раствора достаточно для проведения 100 определений азота;

5) гипохлорит натрия, запасной раствор: 150 г хлорной извести перемешивают в стакане вместимостью 500 см³ с 255 см³ дистиллиро-

ванной воды. В другом стакане 105 г углекислого натрия растворяют в 255 см³ дистиллированной воды. Оба раствора сливают при постоянном перемешивании. Масса сначала густеет, затем разжижается. Суспензию оставляют на 1–2 суток для отстаивания, затем прозрачную жидкость сливают и фильтруют. В полученном реактиве определяют концентрацию активного хлора. Для этого 1 см³ прозрачного фильтра разбавляют в конической колбе вместимостью 100 см³ дистиллированной водой до 40–50 см³, прибавляют 2 г йодистого калия и 10 см³ 1 н. раствора HCl. Образовавшийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, приготовленным из фиксанала, до исчезновения вишневой окраски (1 см³ раствора соответствует 0,00355 г хлора). Например, на титрование 1 см³ приготовленного раствора гипохлорита натрия пошло 22,2 см³ 0,1 н. раствора Na₂S₂O₃, следовательно, если 1 см³ 0,1 н. раствора Na₂S₂O₃ соответствует 0,00355 г Cl, то 22,2 см³ – 0,0788 г Cl. Таким образом, в 1 см³ приготовленного раствора содержится 0,0788 г Cl, т. е. получаем 7,88%-ный раствор. Для получения 100 см³ 0,125%-ного раствора гипохлорита натрия следует взять 1,58 см³ полученного раствора:

$$X = \frac{0,125 \cdot 100}{7,88} = 1,58 \text{ см}^3.$$

Реактив (6–10%-ный раствор) в склянке из темного стекла сохраняют в холодильнике в течение года;

б) гипохлорит натрия, рабочий раствор: запасной раствор гипохлорита натрия разбавляют дистиллированной водой до 0,125%-ной концентрации и используют для анализа в течение дня.

Проведение анализа и обработка результатов. Из образцовых растворов шкалы и анализируемых минерализатов в химические стаканы, конические колбы вместимостью 100 см³ или бытовые банки в кассетах отбирают шприцем-дозатором или автоматической пипеткой 0,5 см³ раствора и приливают дозатором 47 см³ рабочего окрашивающего раствора. Растворы в емкостях перемешивают, прибавляют шприцем-дозатором 2,5 см³ 0,125%-ного раствора гипохлорита натрия и вновь перемешивают. Растворы оставляют на 1 ч при комнатной температуре для полного развития окраски.

Фотокolorиметрирование окрашенных растворов проводят при длине волны 655 нм с использованием кюветы с толщиной просвечиваемого слоя 10 мм на ФЭК.

Содержание азота в анализируемом материале находят по калибровочному графику, построенному по результатам измерения оптических плотностей образцовых растворов шкалы и процентному содержанию азота (см. табл. 10), которое рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot b}{b} \frac{V}{n \cdot 1000} 100,$$

где X – содержание азота, %;

a – объем запасного образцового раствора, взятый для приготовления шкалы, см^3 ;

b – концентрация азота в запасном образцовом растворе, $\text{мг}/\text{см}^3$;

b – объем колб, в которых готовят растворы шкалы, см^3 ;

V – объем разведенного минерализата, см^3 ;

$n \cdot 1000$ – навеска навоза, взятая для озоления, мг ;

100 – пересчет в проценты.

Определение аммиачного азота в навозе

Приготовление запасного окрашивающего раствора и гипохлорита натрия описано при определении общего азота. Отличие заключается в приготовлении запасного образцового раствора и рабочего окрашивающего раствора, а также в приготовлении вытяжки.

Приготовление растворов:

1) запасной образцовый раствор аммония: 1,910 г NH_4Cl растворяют в 1000 см^3 0,05 н. раствора HCl . Этот раствор содержит 0,5 мг $\text{N}-\text{NH}_4$ в 1 см^3 . Шкалу образцовых растворов готовят в колбах вместимостью 100 см^3 , приливая в каждую колбу запасной образцовый раствор аммония (табл. 11). Колбы доводят до метки 0,05 н. раствором HCl ;

Таблица 11. Шкала образцовых растворов для определения аммонийного азота

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем запасного образцового раствора, см^3	0	4	8	12	16	20	24	28	32
Содержание $\text{N}-\text{NH}_4$, %	0	0,04	0,08	0,12	0,16	0,20	0,24	0,28	0,32

2) рабочий окрашивающий раствор: к 500 см^3 запасного окрашивающего раствора приливают 4200 см^3 дистиллированной воды и добав-

ляют трилон Б, концентрация которого в растворе должна составлять 0,2 %. Реактива достаточно на 100 определений. Раствор готовят в день анализа.

Проведение анализа. Навеску 10 г навоза с естественной влажностью помещают в емкости вместимостью 500 см³, заливают 200 см³ 0,05 н. раствора НС1, закрывают крышками и встряхивают на аппарате для встряхивания жидкости 30 мин. Фильтруют через сухой складчатый фильтр в темную колбу вместимостью 500 см³. Остаток на фильтре промывают 2–3 раза 0,05 н. НС1 порциями по 30–50 см³, а затем объем жидкости в колбе доводят до метки той же кислотой.

Дальнейший ход анализа, последовательность, количества отбираемых испытуемых растворов и образцовых растворов шкалы, а также количество приливаемых реактивов и формула расчета аналогичны описанным в разделе «Определение общего азота». Расчет содержания аммиачного азота в навеске производят с учетом поправки на влажность. Содержание общего азота в навозе и других органических удобрениях находят, суммируя содержание азота в сухом органическом удобрении и аммиачного азота, определенного при натуральной влажности.

Приборы, материалы и реактивы:

- 1) шприц-пипетка вместимостью 5 и 25 см³;
- 2) шприц-дозатор вместимостью 25 см³;
- 3) дозатор вместимостью 47 см³ (погрешность дозирования не более 1 %);
- 4) микропипетка вместимостью 0,5 и 1 см³;
- 5) колбы Кьельдаля вместимостью 100–250 см³;
- 6) воронки или стеклянные пробки для закрывания колб Кьельдаля;
- 7) мерные колбы вместимостью 100, 250, 500 см³;
- 8) весы электронные;
- 9) фотоэлектроколориметр;
- 10) ручная мельница или электромельница;
- 11) аммоний хлористый, х. ч.;
- 12) натр едкий, х. ч.;
- 13) натрий салициловокислый, х. ч.;
- 14) натрий нитропруссидный, ч. д. а.;
- 15) этилендиамин-N, N, N¹, N¹-тетрауксусной кислоты динатриевая соль, двухводная, трилон Б;
- 16) хлорная известь техническая;
- 17) натрий углекислый безводный, х. ч.;

- 18) кислота соляная плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$, х. ч.;
- 19) калий йодистый, х. ч.;
- 20) натрий серноватистокислый (тиосульфат) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,1 н. раствор (фиксанал);
- 21) вода дистиллированная;
- 22) кислота серная, х. ч. или ч. д. а., плотностью $1,83\text{--}1,84 \text{ г/см}^3$ при 20°C ;
- 23) кислота хлорная;
- 24) калий фосфорнокислый однозамещенный.

Определение содержания общего фосфора

Сущность метода заключается в определении оптической плотности раствора фосфорно-молибденового комплекса, восстановленного аскорбиновой кислотой.

Приборы, реактивы и растворы:

- 1) фотоэлектроколориметр или спектрофотометр любого типа;
- 2) стаканы химические или колбы конические вместимостью 100 см^3 или банки бытовые;
- 3) колбы мерные вместимостью 100, 250, 500, 1000 и 2000 см^3 ;
- 4) шприц-дозатор вместимостью $2,0 \text{ см}^3$ или градуированные пипетки (погрешность дозирования не более 1 %);
- 5) пипетки мерные вместимостью 2 и 20 см^3 ;
- 6) цилиндры мерные вместимостью 50, 100, 200 см^3 ;
- 7) вода дистиллированная;
- 8) кислота серная, 5 н. раствор. Готовят следующим образом: к $600\text{--}700 \text{ см}^3$ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 приливают 140 см^3 концентрированной кислоты и после охлаждения объем раствора доводят до метки;
- 9) аммоний молибденовокислый, х. ч. или ч. д. а., 5%-ный раствор, хранят в полиэтиленовой посуде;
- 10) калий сурьмяновиннокислый, х. ч., 0,3%-ный раствор, свежеприготовленный;
- 11) кислота аскорбиновая, 2%-ный раствор, свежеприготовленный;
- 12) калий фосфорнокислый однозамещенный, х. ч.;
- 13) смесь реактивов. Готовят в 500-миллилитровой мерной колбе: к 200 см^3 раствора 5 н. серной кислоты прибавляют 60 см^3 5%-ного раствора молибденовокислого аммония, 20 см^3 0,3%-ного раствора сурьмяновиннокислого калия, 120 см^3 2%-ного раствора аскорбиновой

кислоты, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Раствор устойчив в течение суток;

14) основной образцовый раствор KN_2PO_4 . Готовят 1,916 г KN_2PO_4 , высушенного при температуре 100–105 °С до постоянной массы, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора водой до 1 дм³. В 1 см³ полученного раствора содержится 1 мг P_2O_5 и 0,66 мг K_2O .

Построение градуировочного графика. Для построения градуировочного графика готовят шкалу образцовых растворов: в мерные колбы вместимостью 500 см³ отбирают объемы образцового раствора KN_2PO_4 , указанные в табл. 12.

Таблица 12. Приготовление образцовых растворов для определения фосфора

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем образцового раствора, см ³	0	2	4	6	8	10	12	16	20	25
Содержание P_2O_5 , мг/100 см ³ раствора сравнения	0	0,016	0,032	0,048	0,064	0,080	0,096	0,128	0,160	0,200
Содержание P_2O_5 , % в пересчете на сухое вещество	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,6	2,0	2,5

Затем в каждую колбу доливают до половины объема дистиллированную воду, добавляют 15 см³ концентрированной серной кислоты, после охлаждения колб объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Из образцовых растворов шкалы в мерные колбы вместимостью 100 см³ шприцем-дозатором или автоматической пипеткой отбирают по 4 см³, добавляют 60–70 см³ дистиллированной воды, 20 см³ смеси реактивов, доводят объем до метки водой и перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность растворов сравнения на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром (№ 8) или спектрофотометре при длине волны 710 нм в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 10 или 20 мм.

Одновременно в мерной колбе вместимостью 100 см³ готовят контрольный раствор, не содержащий KN_2PO_4 .

По результатам измерений оптической плотности образцовых растворов строят градуировочный график, на оси абсцисс откладывают процентное содержание фосфора.

Проведение анализа. Перед проведением анализа минерализат разбавляют водой в 2 раза. Из разбавленных растворов минерализатов в мерные колбы вместимостью 100 см³ отбирают пипеткой 4 см³, добавляют 60–70 см³ дистиллированной воды, перемешивают и прибавляют 20 см³ смеси реактивов. Объем растворов в колбе доводят водой до метки, перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора, по которой, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание P₂O₅ в анализируемом растворе.

Окраска устойчива в течение 2 ч.

Растворы сравнения и минерализата можно окрашивать в конических колбах или бытовых банках. Для этого смесь реактивов для окрашивания общим объемом 250 см³ разбавляют дистиллированной водой до объема 1200 см³. Из образцовых растворов шкалы и минерализата в конические колбы вместимостью 100 см³ или бытовые банки отбирают по 2 см³ и добавляют 48 см³ разбавленной смеси реактивов. Через 15 мин измеряют оптическую плотность растворов.

Обработка результатов анализа. Содержание P₂O₅ ($X_{P_2O_5}$, %) вычисляют по формуле

$$X_{P_2O_5} = C_1 - C_2,$$

где C_1 – содержание P₂O₅ в анализируемом образце, найденное по градуировочному графику, %;

C_2 – содержание P₂O₅ в контрольном определении, найденное по градуировочному графику, %.

Приведенная шкала растворов сравнения позволяет определить содержание P₂O₅ до 2,5 % в пересчете на сухое вещество. Если содержание P₂O₅ в анализируемом удобрении превышает 2,5 %, то необходимо дополнительно разбавить минерализат и учесть это в последующих расчетах, умножая $X_{P_2O_5}$ на коэффициент P , показывающий, во сколько раз проведено разбавление.

$$P = \frac{V_1}{V},$$

где V_1 – объем разбавленного раствора, см³;

V – объем исходного раствора, см³.

Для определения азота и фосфора необходимо проводить контрольное определение, при котором повторяют все этапы определения с реактивами, начиная с озоления, но без навески навоза. Этот контрольный (нулевой) раствор при просматривании на фотоэлектроколориметре является раствором сравнения.

Определение калия и обработка результатов

Пламенно-фотометрическое определение калия основано на излучении этого элемента при введении его в пламя горелки и возбуждении.

Спектр, излучаемый исследуемым веществом, направляют через светофильтры на фотоэлемент, и по силе возникшего тока судят о концентрации калия в растворе.

Калий определяют в анализируемых растворах без дополнительно разведения и при разведении в 4–5 раз. Образцовые растворы шкалы и анализируемые растворы вводят в пламя фотометра.

Концентрацию калия в испытуемых растворах определяют по калибровочному графику, откладывая на оси ординат показатели гальванометра по каждой колбе шкалы, а на оси абсцисс – содержание калия в процентах (табл. 13), которое рассчитывают по формуле

$$X = \frac{a \cdot b}{v} \frac{V}{n \cdot 1000} 100,$$

где X – содержание калия, %;

a – объем запасного образцового раствора, взятый для приготовления шкалы см^3 ;

b – концентрация калия в запасном образцовом растворе, $\text{мг}/\text{см}^3$;

v – объем колб, в которых готовят растворы шкалы, см^3 ;

V – объем разведенного минерализата, см^3 ;

$n \cdot 1000$ – навеска навоза, взятая для озоления, мг;

100 – пересчет в проценты.

Приборы, материалы и реактивы:

- 1) пламенный фотометр;
- 2) колбы мерные вместимостью 100, 500 и 1000 см^3 ;
- 3) калий фосфорнокислый однозамещенный, х. ч.;
- 4) запасной образцовый раствор для определения калия. Готовят следующим образом: 4,393 г $\text{KН}_2\text{PО}_4$ растворяют в дистиллированной

воде и доводят объем раствора до 1 дм³. Запасной образцовый раствор содержит 1,5196 мг/см³ К₂О. Шкалу образцовых растворов готовят в колбах вместимостью 500 см³, отбирая в них объемы запасного образцового раствора (табл. 13), и доводят объемы до меток дистиллированной водой.

Таблица 13. Шкала образцовых растворов для определения калия

№ колбы	Объем запасного образцового раствора, см ³	Содержание К ₂ О, %
1	1	0,076
2	2	0,152
3	4	0,304
4	6	0,380
5	8	0,608
6	10	0,760
7	16	1,216
8	20	1,520
9	25	1,900
10	30	2,280

Допускаемые расхождения между параллельными определениями в одной лаборатории приведены в табл. 14.

Таблица 14. Допустимые расхождения между параллельными определениями при анализах на содержание азота, фосфора и калия в органических удобрениях

Содержание абс. %	Допустимые отклонения, отн. %		
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Менее 0,5	15	20	20
0,5–1,0	10	15	15
1,0–1,5	10	10	15
1,5–2,0	8	8	10
Более 2,0	8	8	8

Для пересчета азота, фосфора и калия в сухом удобрении на натуральную влажность результат умножают на коэффициент К.

$$K = \frac{100 - W}{100},$$

где W – влажность удобрения, %.

Лабораторная работа 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Значение анализа. Обеспечение сельского хозяйства минеральными удобрениями является комплексной проблемой, для решения которой необходимо не только увеличить выпуск и поставки средств химизации, но и расширить ассортимент, повысить качество туков и обеспечить необходимое соотношение в них питательных веществ.

Качество минеральных удобрений определяется совокупностью свойств: химическим составом (содержание питательных веществ, концентрация вредных и балластных примесей); физико-химическими свойствами (растворимость удобрения или его составных частей в воде или других растворителях, гигроскопичность, химическая и физиологическая кислотность); физико-механическими свойствами (гранулированный состав, тонина помола, форма и поверхность гранул, их механическая прочность, склонность к слеживанию, рассыпчатость и др.); особыми эксплуатационными свойствами (пожаро- и взрывоопасность, токсичность).

Если химический состав и растворимость во многом определяют агрохимическую эффективность удобрений, то физико-механические свойства определяют технологию применения, поведение удобрений при погрузочно-разгрузочных работах, хранении и внесении в почву, конструкцию рабочих органов машин и механизмов.

Настоящие методические указания устанавливают методы определения физико-механических свойств минеральных удобрений, наиболее широко применяемых в сельскохозяйственном производстве.

Определение гранулометрического состава гранулированных удобрений

Одной из основных характеристик физико-механических свойств удобрений является гранулометрический состав, от которого в значительной степени зависят другие физико-механические свойства удобрений, как, например, насыпная плотность, уплотнение, величина внутренних сил трения и сцепления, угол естественного откоса, способность к аэрированию и сводообразованию, слеживаемость, пригодность удобрений к тукосмешиванию и ряд других свойств.

Сущность метода заключается в разделении пробы удобрений на фракции с различным размером частиц путем рассева пробы на ситах с последовательно уменьшающимися отверстиями и определении массы фракций, оставшихся на каждом сите.

Подготовка пробы к испытанию. Среднюю пробу удобрений массой от 1 до 2,5 кг делят на делителе типа ДСМ-1 или ДМТ-1 на аналитические пробы массой 100–250 г. Для испытания необходимо 200–250 г удобрения. Если при сокращении средней пробы на делителе получают аналитические пробы массой больше или меньше требуемой, то объединяют полностью содержимое такого количества приемных емкостей, которое при повторном делении обеспечило бы получение аналитических проб требуемой массы.

Проведение испытания. Устанавливают набор сит с диаметром отверстий 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 мм. Номера сит в наборе возрастают снизу вверх. Сита должны быть предварительно высушены и очищены.

Аналитическую пробу массой 200–250 г взвешивают на электронных весах с погрешностью не более 0,1 г и помещают на верхнее сито. Набор сит закрепляют на приборе типа РКФ-1 или РКФ-2У и проводят рассев в течение 2 мин.

После окончания отсева остаток на каждом сите или поддоне взвешивают с погрешностью не более 0,1 г. Допускается объединять остатки на ситах в пределах фракций, установленных стандартами и техническими условиями на конкретный вид удобрений. Частицы, застрявшие в ячейках сит, присоединяют к надситовой фракции. Разрушение комков и частиц не допускается. Потери при отсеве не должны превышать 1 абс. %. В противном случае испытания проводят повторно.

Обработка результатов анализа. Содержание фракции (X , %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} 100 ,$$

где m_1 – масса остатка на сите (поддоне), г;

m – масса пробы, г.

За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые отклонения между которыми не должны превышать 1 абс. %. Результаты испытаний оформляют в виде табл. 15.

Таблица 15. Гранулометрический состав гранулированных удобрений

Фракция (размер отверстия, мм)	Масса пробы, г	Остаток на сите					
		1-я повторность		2-я повторность		Среднее	
		г	%	г	%	г	%

Определение гранулометрического состава порошкообразных удобрений

Подготовка пробы для анализа. Из средней пробы массой 1–2,5 кг на делителе типа ДСМ-1 или ДМТ-1 выделяют аналитические пробы массой 100–150 г, которые высушивают при температуре 105 °С 3 ч.

Проведение испытания. Высушенную аналитическую пробу взвешивают на электронных весах с погрешностью не более 0,1 г, переносят на верхнее сито набора сит с отверстиями 7,0; 6,0; 5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 мм, закрывают крышкой и после закрепления сит в приборе РКФ-1 или РКФ-2У проводят рассев в течение 3 мин. После отсева аналитической пробы на фракции взвешивают каждую фракцию отдельно, предварительно перенеся ее во взвешенный стакан. При перенесении остатка на сито, порошок, приставший к стенке сита, осторожно протирают кистью через сетку в сито с меньшим размером отверстий.

Обработка результатов анализа. Содержание фракции (X , %) вычисляют по формул:

$$X = \frac{m_1}{m} 100 ,$$

где m_1 – масса остатка на сите, г;

m – масса пробы после высушивания, г.

За результат принимают среднее арифметическое параллельных определений, допускаемые отклонения между которыми не должны превышать 2 абс. %. Полный остаток на сите определяют как сумму частных остатков на всех ситах с более крупными отверстиями плюс остаток на данном сите. Потери порошка при выполнении анализа не должны превышать 1 % от массы пробы.

Определение динамической прочности и истираемости гранул

Сущность метода. Сущность метода заключается в определении доли неразрушенных гранул (зерен, кристаллов) после воздействия на них ударных нагрузок и сил трения в соответствующем приборе.

Подготовка проб к испытанию. Среднюю пробу минерального удобрения массой 1–2,5 кг делят на делителе типа ДСМ-1 или ДМП-1

на аналитические пробы массой 100–250 г каждая. Частичное увеличение или уменьшение пробы в приемных емкостях не допускается. Если при сокращении средней пробы получают аналитические пробы массой больше или меньше требуемой, то объединяют полностью содержимое такого количества приемных емкостей, которое при повторном делении обеспечило бы получение проб требуемой массы. Допускается ручное сокращение средней пробы способом последовательного квартования. Для испытания необходима проба массой 200–250 г.

Проведение испытания. Пробу массой 200–250 г помещают на сито № 20 классификатора РКФ-1 или РКФ-2У и отсевают фракцию с размером частиц менее 1 мм. Использование сита № 20 необходимо для более полного отсева фракции с размером частиц менее 1 мм.

Пробу, оставшуюся на ситах № 20 и № 10, после отсева фракций размером частиц менее 1 мм, взвешивают с погрешностью не более 0,1 г и помещают в барабан прибора ПКПГ-1 вместе с металлическими шарами диаметром 5 мм. Масса шаров должна быть равна массе пробы. Прибор ПКПГ-1 подготавливают к проведению испытания в соответствии с технической инструкцией, для чего необходимо: 1) снять барабан с вала редуктора, потянув барабан на себя; 2) снять крышку с барабана, вращая ручку против часовой стрелки; 3) засыпать навеску гранул в отсеки барабана; 4) закрыть крышку, вращая ручку по часовой стрелке; 5) поставить барабан на вал редуктора; 6) установить рукоятку реле времени на цифру 10; 7) прибор пустить в работу, переводя рукоятку тумблера в положение 1. Испытания проводятся в течение 10 мин до автоматического отключения прибора.

По окончании испытания снимают барабан и съемную крышку, извлекают металлические шары с помощью постоянного магнетика. Затем переносят пробу на верхнее сито классификатора РКФ-1 или РКФ-2У и вновь отсевают фракцию размером частиц менее 1 мм. Пробу после отсева взвешивают с погрешностью не более 0,1 г.

Обработка результатов анализа. Динамическую прочность (P_d , %) гранул (кристаллов, зерен) вычисляют по формуле

$$P_d = \frac{m_1}{m} 100,$$

где m_1 – масса пробы после повторного отсева фракции с размером частиц менее 1 мм, г;

m – масса пробы после первого отсева частиц менее 1 мм, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые отклонения между которыми не должны превышать 5 абс. %.

Окончательный результат испытания выражают в целых числах. Результаты испытания оформляют в виде табл. 16.

Таблица 16. **Определение динамической прочности**

Удобрения	Влажность, %	Масса пробы после отсева ча- стиц менее 1 мм, г (<i>m</i>)	Масса пробы после повторного отсева частиц менее 1 мм, г (<i>m</i> ₁)	Динамическая прочность, %

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Практикум по агрохимии / В. Г. Минеев [и др.]; под ред. В. Г. Минеева. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 689 с.
2. Справочник агрохимика / В. В. Лапа [и др.]; Ин-т почвоведения и агрохимии; под ред. акад. В. В. Лапа. – Минск: ИВЦ Минфина, 2021. – 260 с.
3. Агрохимия. Практикум: учеб. пособие / И. Р. Вильдфлуш [и др.]; под ред. И. Р. Вильдфлуша, С. П. Кукреша. – Минск: ИВЦ Минфина, 2010. – 368 с.
4. Практикум по агрохимии: учеб. пособие / Б. А. Ягодин [и др.]; под ред. Б. А. Ягодина. – М.: Агропромиздат, 1998. – 513 с.
5. Агрохимия: лабораторный практикум: учеб. пособие / И. Р. Вильдфлуш [и др.]; под ред. И. Р. Вильдфлуша. – Минск: ИВЦ Минфина, 2020. – 276 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ОТБОР ПРОБ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ ДЛЯ АНАЛИЗА	4
Лабораторная работа 1. Определение азота в амидных удобрениях спектрофотометрическим методом	5
Лабораторная работа 2. Анализ карбамид-аммиачной селитры (КАС) (на основе технических указаний, разработанных Гродненским НПО «Азот»).....	6
Лабораторная работа 3. Определение фосфора в суперфосфатах и фосфоритной муке фотометрическим методом.....	12
Лабораторная работа 4. Анализ односторонних калийных удобрений на содержание калия.....	15
Лабораторная работа 5. Определение калия в односторонних и сложных калийных удобрениях радиометрическим методом.....	17
Лабораторная работа 6. Анализ твердых комплексных удобрений. Определение суммы аммонийного и нитратного азота по методу Деварда.....	18
Лабораторная работа 7. Определение общего содержания азота, фосфора и калия в суспендированных и жидких комплексных удобрениях.....	24
Лабораторная работа 8. Анализ известковых удобрений.....	31
Лабораторная работа 9. Анализ органических удобрений.....	40
Лабораторная работа 10. Определение физико-механических свойств минеральных удобрений	54
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	59