

МЕТОДЫ АНАЛИЗА УДОБРЕНИЙ

По внешнему виду многие минеральные удобрения различить очень трудно, так как по физическим свойствам, цвету и другим признакам они отличаются незначительно. Сложность в распознавании может возникать тогда, когда удобрения завезены навалом и хранились длительное время в складах, под навесом без надлежащего контроля за их состоянием.

Содержание питательных веществ в удобрении необходимо учитывать прежде всего при расчете доз удобрений под сельскохозяйственные культуры. Их рассчитывают в действующем веществе на 1 га, а затем на всю удобряемую площадь. Так как содержание питательных веществ в удобрениях неодинаково, то в физической массе на одну и ту же площадь приходится вносить разное их количество, а отсюда получаются разные экономические затраты на подготовку, транспортировку, внесение в почву.

Количественный анализ необходим при возникновении спорных вопросов между потребителем и поставщиком удобрений. При поступлении некачественных удобрений потребителю он может обратиться в органы, контролирующие качество. Если химический анализ подтвердит несоответствие в содержании питательных элементов, гранулометрического состава и влажности, потребитель вправе возвратить удобрения производителю или поставщику.

Органические удобрения, приготавливаемые в хозяйствах, также различаются по химическому составу. Содержание питательных элементов в навозе зависит от вида животных, применяемых кормов, подстилки, способов хранения и других факторов. Качество их также учитывают при расчете доз удобрений.

По многим причинам компосты, торф и другие органические удобрения различаются по химическому составу, поэтому перед их внесением обязательно проводят анализ.

К основным показателям качества минеральных удобрений относятся: внешний вид, влажность, растворимость в воде, реакции со щелочью, хлоридом бария, нитратом серебра, оксалатом аммония, с соляной кислотой, поведение на раскаленном угле.

По внешнему виду удобрение может быть белым, серым, розовым и других цветов, по физико-химическим свойствам — кристаллическим и аморфным (мучнистым).

Влажность поставляемых промышленностью минеральных удобрений не должна превышать установленную ГОСТом. Однако при хранении многие удобрения, поглощая пары воздуха, становятся влажными и слеживаются. Влажность удобрений определяют весовым методом.

Для этого в тарированный бюкс берут навеску, помещают в термостат и высушивают до постоянной массы.

По растворимости в воде минеральные удобрения подразделяют на хорошо растворимые, слаборастворимые и нерастворимые. Для определения растворимости в пробирку насыпают 1 г удобрения, приливают 10 мл дистиллиро-

ванной воды, встряхивают и наблюдают. Хорошо растворяются в воде все селитры, сульфаты и хлориды калия и аммония; аммонийная селитра и мочеви́на; медленно растворимы простой и двойной суперфосфат. Нерастворимы в воде все известковые удобрения.

Все селитры на раскаленном угле вспыхивают и потрескивают. Калийная селитра при сгорании окрашивает пламя горелки в фиолетовый цвет, а натриевая — в желтый. Мочевину разогревают на угле, выделяется резкий запах аммиака.

При добавлении к 2 мл водного раствора удобрения 1 мл 10%-ного NaOH или KOH и подогревании все удобрения, содержащие анион NH_4 , выделяют аммиак, который определяют по запаху. Сюда относятся $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, нитроаммофоска, нитрофоска.

Реакция с хлоридом бария показывает присутствие в удобрении сульфат-иона (SO_4^{2-}). К 2 мл раствора удобрения приливают 2—3 капли 5%-ного BaCl_2 . Если в растворе находится сульфат-ион, то выпадает белый осадок BaSO_4 . Если осадок в действительности BaSO_4 , то при прибавлении в ту же пробирку 1 мл 5%-ной HCl или CH_3COOH он не растворяется. К таким удобрениям относятся $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 .

Реакция с нитратом серебра. К 2 мл раствора удобрения прибавляют 2—3 капли 5%-ного раствора AgNO_3 . Появление белого створаживающегося осадка хлорида серебра (AgCl) указывает на присутствие в удобрении хлора. К таким удобрениям относятся KCl , $\text{KCl} + \text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, NH_4Cl , нитрофоски, аммофоски.

Если раствор удобрения с AgNO_3 образует желтый осадок (AgH_2PO_4), то это указывает на присутствие фосфора. Суперфосфат простой и двойной, аммофос и диаммофос дают плотный осадок желтого цвета во всем объеме раствора. Преципитат с AgNO_3 дает слабоокрашенный желтый осадок.

Удобрения, содержащие карбонаты, вскипают с 10%-ной HCl. При определении берут 1—2 г удобрения в фарфоровую чашку и приливают по каплям кислоту. Бурное выделение CO_2 свидетельствует о присутствии карбонатов.

Удобрения, содержащие молибден, в кислой (HCl) среде с хлоридом олова и фосфорной кислотой образуют сложные комплексные соединения голубого цвета. При отсутствии фосфорной кислоты можно использовать водную вытяжку суперфосфата.

Борные удобрения в присутствии соляной кислоты сгорают зеленым пламенем.

Фосфоритная мука в воде нерастворима и не образует с AgNO_3 желтого осадка, с 10%-ной HCl она слегка вскипает.

Труднее распознать по качественным реакциям сложные удобрения, так как в своем составе они содержат азот в аммонийной, нитратной формах, фосфор в растворимом и слаборастворимом в воде состоянии, катионы кальция, калия, анионы серной и соляной кислот. Нитрофоска, нитроаммофоска, кристаллин со всеми используемыми для распознавания реактивами дадут соответствующие качественные реакции. Основное внимание при распозна-

вании сложных удобрений обращают на состояние и цвет гранул, растворимость в воде.

Из удобрений, поступающих партиями в затаренном виде, для анализа от каждой партии отбирают около 5 % мешков. Из каждого отобранного мешка берут пробы массой не менее 200 г щупом, проходящим до 2/3—3/4 глубины мешка.

Если удобрения поступают в вагонах, навалом, то с каждого вагона берут пробы щупом, доходящим до дна вагона, не менее чем из 20 точек по всей площади вагона.

Из куч удобрений, расположенных в складах или в поле, с каждого квадратного метра поверхности кучи берут щупом 1—2 пробы, доводя до основания кучи. Пробы соединяют вместе, перемешивают и отбирают среднюю пробу массой не менее 1—2 кг.

В лаборатории среднюю пробу тщательно перемешивают и сокращают с помощью делителя ДСМ-1, ДМП-1 или любого другого, обеспечивающего равномерное деление пробы с относительной погрешностью по массе не более 10 %, до аналитической пробы массой 100—250 г каждая. Допускается сокращать пробы вручную методом квартования.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ

Азотные удобрения в зависимости от содержащихся в них форм азота подразделяются на **шесть групп**: **нитратные** (натриевая и кальциевая селитра); **аммонийные** (сульфат аммония, хлористый аммоний); **аммонийно-нитратные** (аммонийная селитра); **амидные** (мочевина); **аммиачные** (безводный аммиак, аммиачная вода); **карбамид-аммонийно-нитратные** (КАС).

Согласно утвержденному ГОСТ 30181.1—94 в аммонийной селитре, сульфате аммония, хлориде аммония и мочеvine азот определяют формалиновым методом. Принцип метода состоит в том, что при взаимодействии аммонийного азота с формалином образуется органическое вещество гексаметилен-тетрамин. Количество образующейся при этом минеральной кислоты эквивалентно содержанию аммонийного азота в навеске удобрения. Оттитровав кислоту щелочью, по ее количеству устанавливают процент азота в удобрении: $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{HCON} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$; $4\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{HCON} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 4\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$; $4\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{HCON} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 4\text{HNO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$.

При расчетах азота в аммонийной селитре результат следует удвоить, так как формалиновый метод позволяет учесть количество аммонийного азота. В ней азот находится в аммонийной и нитратной формах в одинаковых количествах. Вычисления результатов анализа проводят по формуле:

$$N = a \times K - 0,0014 - 100/n$$

где *a* — количество 0,1 н. NaOH, пошедшего на титрование кислоты, мл; *K* — поправка к титру 0,1 н. щелочи; 0,0014 — количество азота, отвечающее 1 мл 0,1 н. щелочи, г (если кислоту и щелочь берут 0,5 н., то коэффици-

ент вместо 0,0014 будет 0,007); 100 — для выражения результатов в процентах; n — навеска удобрения, отвечающая взятому для анализа объему водного раствора удобрения, г.

Азот в сульфате аммония и хлориде аммония можно определить методом открытого кипячения, который основан на том, что указанные удобрения при кипячении с 0,5 н. раствором NaOH распадаются с выделением аммиака по следующему уравнению: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. При этом расходуется количество щелочи, эквивалентное содержанию сульфата аммония или хлорида аммония.

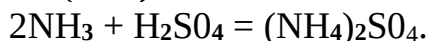
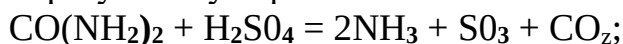
Остаток щелочи, не пошедшей в реакцию, оттитровывают 5 н. серной кислотой в присутствии индикатора фенолфталеина.

Содержание азота, %, вычисляют по формуле

$$N = (50 - v) \times 0,007 \times 100 / n$$

где 50 — количество 0,5 н. раствора щелочи в колбе, мл; v — количество 0,5 н. H_2SO_4 , пошедшей на титрование избытка щелочи, мл; 0,007 — для перевода 1 мл 0,5 н. NaOH на азот, г; 100 — для выражения результатов в процентах; n — навеска удобрения, г.

В мочеvine (карбамиде) азот определяют после перевода серной кислотой амидного азота (NH_2) в аммоний (NH_4) формалиновым методом. При кипячении навески удобрения с концентрированной серной кислотой в течение 3 ч образуется сульфат аммония:



Обобщенно можно записать уравнение следующим образом: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 + \text{CO}_2$.

К разбавленному и нейтрализованному сульфату аммония приливают 40 мл 25%-ного формалина. В результате реакции образуются гексаметилентетраамин и серная кислота, которую оттитровывают 1 н. NaOH.

Результаты анализа вычисляют по формуле

$$N = a \times K \times 0,03003 \times 100 \times 0,4664 / n$$

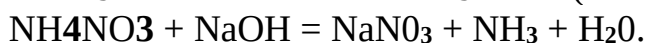
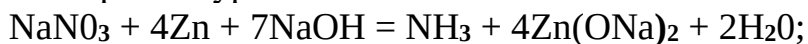
где a — количество 1 н. NaOH, израсходованного на титрование, мл; K — поправка к титру щелочи; 0,03003 — количество $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, отвечающее 1 мл 1 н. NaOH, г; 100 — коэффициент для выражения результатов в процентах; 0,4664 — для пересчета на азот; n — навеска удобрения, г.

Азот в мочеvine можно определить спектрофотометрическим методом. Он основан на измерении оптической плотности окрашенного комплекса, который образуется при взаимодействии амидного азота удобрений с парадиметиламинобензальдегидом. Оптическую плотность окрашенного раствора сравнивают со шкалой образцовых растворов на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре.

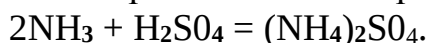
Определение азота в нитратных и сложных удобрениях рекомендуют проводить по методу Деварда (ГОСТ 2085.1—75). Метод позволяет определить суммарное содержание аммонийного и нитратного азота. Сущность метода

закljučается в следующем. Раствор удобрения переносят в отгонную колбу аппарата Кьельдаля, кладут 2—2,5 г сплава меди, цинка, алюминия (сплав Декарда) и наливают 25—30 мл 30—40%-ного NaOH. Чтобы не допустить потерь аммиака, отгонную колбу соединяют через каплеуловитель с холодильником и приемником.

В приемную колбу из бюретки наливают 50 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 и вносят несколько капель индикатора — метилового красного или смешанного. Кипячение проводят до прекращения выделения аммиака, который определяют с реактивом Несслера. Процесс восстановления нитратного азота можно выразить уравнениями:



Связывание аммиака в приемной колбе происходит по уравнению



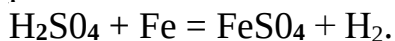
Часть кислоты в приемной колбе расходуется на связывание аммиака, не израсходованную часть оттитровывают щелочью и по разнице определяют ту часть кислоты, которая пошла на связывание аммиака.

Расчет азота, %, ведут по следующей формуле:

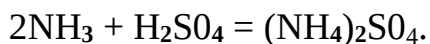
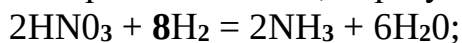
$$N = (50 \times K_1 - v \times K_2) \times 0,0014 \times 100 / n$$

где 50 — количество 0,1 н. H_2SO_4 в приемной колбе, мл; — поправка к титру 0,1 н. H_2SO_4 ; v — количество 0,1 н. NaOH, пошедшего на связывание остатка серной кислоты, мл; K_2 — поправка к титру 0,1 н. NaOH; 0,0014 — количество азота, соответствующее 1 мл 0,1 н. H_2SO_4 , г; 100 — для выражения результатов в процентах; k — навеска удобрения, соответствующая объему раствора удобрения, взятого для анализа, г.

Хорошие результаты получают при определении азота в нитратных и сложных удобрениях по методу Ульша. В отличие от метода Декарда восстановление нитратов до аммиака по Ульшу проводят в кислой среде (H_2SO_4) при кипячении с восстановленным металлическим железом в приемнике. При реакции H_2SO_4 с металлическим железом выделяется водород:



Водород восстанавливает нитратный азот до аммиака, который связывается серной кислотой, образуя сульфат аммония:



Аммиак сульфата аммония отгоняют в аппарате Кьельдаля со щелочью, как и по методу Декарда.

Определение азота в водном аммиаке ведут объемным химическим методом. Для анализа берут в стеклянные ампулы 3—5 мл водного аммиака и помещают в стеклянную банку с притертой пробкой, в которую предварительно налито 40 мл 1 н. титрованного раствора серной кислоты. Разбив ампулу внутри банки и дав прореагировать водному аммиаку с серной кислотой, оттитровывают избыток серной кислоты 0,1 н. NaOH в присутствии нескольких капель метилового красного.

Вычисление результатов анализа ведут по формуле

$$N=(40 \times K_1 - v \times K_2) \times 0,01703 \times 0,82 \times 100/n$$

где 40 — количество 1 н. H_2SO_4 , мл; K_1 — поправка к титру кислоты; v — количество 1 н. $NaOH$, израсходованного на титрование остатка кислоты, мл; K_2 — поправка к титру щелочи; 0,01703 — количество аммиака, отвечающее 1 мл 1 н. H_2SO_4 , г; 0,82 — для пересчета на азот; 100 — для выражения результатов в процентах; n — навеска удобрения, взятая для титрования, г.

Анализ фосфорных удобрений

Для анализа фосфорных удобрений необходимо прежде всего перевести фосфорную кислоту в вытяжку и затем количественно ее определить.

Существует несколько методов определения фосфора в удобрениях. В основе их лежит различная растворимость фосфорных соединений, отчего зависят качество удобрения и скорость поступления фосфора в растения. По степени растворимости фосфорные удобрения разделяют на две группы: водорастворимые — простой и двойной суперфосфат (в том числе обогащенный) и нерастворимые в воде. Нерастворимые в воде делят на три подгруппы:

а) растворимые в щелочном цитратном растворе, 2% -ной лимонной кислоте, растворе трилона Б, 2% -ной муравьиной кислоте и т.п. К этой группе относят: томасшлак, фосфатшлак, обесфторенный фосфат, термофосфат, преципитат;

б) труднорастворимые — фосфоритная мука, костная мука. Фосфор из этих удобрений извлекается 20%-ным раствором HCl или смесью соляной и азотной кислот;

в) комбинированные фосфорные удобрения — суперфос и другие частично разложенные фосфорной кислотой фосфориты. Эти удобрения называют комбинированными, потому что они содержат в своем составе все различающиеся по растворимости фосфаты — водорастворимые, цитратнорастворимые и труднорастворимые.

В водорастворимых фосфорных удобрениях основное количество фосфора легко извлекается водой. Однако небольшая часть фосфора хотя и доступна растениям, но в воде не растворяется, эта часть фосфора извлекается из водорастворимых удобрений раствором лимоннокислого аммония, трилоном Б.

Если воздействовать на водорастворимые фосфорные удобрения щелочным раствором лимоннокислого аммония, трилоном Б, то эти реактивы извлекают как растворимую, так и нерастворимую в воде фосфорную кислоту. Извлекаемую раствором данных реактивов водорастворимую и нерастворимую в воде P_2O_5 называют усвояемой. Для расчета нормы удобрений нужно знать содержание именно усвояемой формы фосфорной кислоты, в связи с чем и проводят анализ суперфосфатов.

В суперфосфате находится немного неразложившегося фосфорита или ап-

патита, а также фосфатов железа и алюминия, образовавшихся в процессе получения удобрения. Фосфорную кислоту, содержащуюся в этих соединениях, не растворяют ни вода, ни другие указанные реактивы. Эта кислота недоступна большей части растений. Лишь 20%-ный раствор HCl полностью разлагает фосфорит, апатит и фосфаты железа и алюминия. Таким образом, обрабатывая суперфосфат 20%-ной HCl , мы определяем в нем общее содержание P_2O_5 (включая водорастворимую, усвояемую и неусвояемую формы). В водорастворимых фосфатах, как правило, определяют усвояемые формы P_2O_5 .

Преципитат, томасшлак, фосфатшлак, обесфторенный фосфат, термофосфаты не содержат растворимых в воде солей фосфорной кислоты. В этих удобрениях определяют только усвояемую форму и общее содержание фосфорной кислоты.

В фосфоритной и костной муке определяют общее содержание P_2O_5 . Эти удобрения не содержат водорастворимой фосфорной кислоты. В них имеется небольшое количество усвояемой P_2O_5 .

Сложные удобрения, полученные на основе нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком, содержат в основном водорастворимую фосфорную кислоту, кроме того, небольшое количество фосфатов, извлекаемых щелочным раствором лимоннокислого аммония. Если сложные удобрения получают путем азотнокислого разложения фосфатного сырья, то они содержат кроме доступных растениям фосфатов небольшое количество неразложенного фосфатного сырья и фосфатов железа и алюминия, образовавшихся в процессе получения удобрений.

Принцип метода заключается в фотометрировании окрашенного в желтый цвет раствора фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{HVO}_3 \cdot 11\text{MoO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$). Измерив оптическую плотность этого комплекса на ФЭК при длине волны 450 нм относительно раствора сравнения с известной концентрацией P_2O_5 , можно вычислить массовую долю фосфора в анализируемом удобрении.

Анализ фосфорных удобрений включает два этапа:

1. Извлечение фосфора из удобрений.
2. Фотометрическое определение содержания фосфора.

Извлечение усвояемого фосфора раствором трилона Б. 1 г удобрения, дополнительно измельченного до прохождения через сито с отверстиями диаметром 0,5 мм, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в фарфоровую ступку, комочки растирают пестиком, вливают 25 см³ раствора трилона Б и вновь растирают. Жидкости дают отстояться и затем, не переносая остатка, сливают ее в мерную колбу вместимостью 500 см³. Остаток в ступке обрабатывают трилоном Б еще несколько раз и полностью переносят в мерную колбу. Общий объем трилона для извлечения должен составлять 200 см³.

Раствор в колбе встряхивают в течение 15 мин, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и фильтруют, отбрасывая первые мутные порции фильтрата. В фильтрате определяют усвояемый фосфор.

Этот метод используют для извлечения фосфора из суперфосфатов. Для других форм удобрений требования представлены в таблице 1.

Извлечение общего фосфора из удобрений солянокислым (азотнокислым) раствором. С погрешностью не более 0,001 г взвешивают 2,0-2,5 г удобрения. Навеску переносят в стакан или коническую колбу вместимостью 250-300 см³ и смачивают 5-10 см³ воды и добавляют 50 см³ кислоты. Стакан (колбу) накрывают часовым стеклом и медленно нагревают содержимое до кипения. Слабое кипение в стакане поддерживают 30 мин, время от времени перемешивая раствор стеклянной палочкой.

Таблица 1. Требования к анализу при извлечении из удобрений усвояемого фосфора раствором трилоном Б

Наименования удобрения	Разбавление, г/см ³	Общий объем и концентрация трилона Б	Условия анализа
Удобрения типа РК, NPK, NP	1/250	100 см ³ 0,01 М	Встряхивают 15 минут
Аммофос и диаммофос из фосфоритового сырья	1/500	150 см ³ 0,2 М	Выдерживают на водяной бане при 90 + 2 °С 15 минут
Аммофос и диаммофос из апатитового концентрата	1/500 или 1/250	100 см ³ 0,1 М	Встряхивают 15 минут
Простой суперфосфат	1/500	200 см ³ 0,2 М	Встряхивают 15 минут с раствором трилона Б, предварительно нагретого до 90 – 95 °С
Двойной суперфосфат	1/500	200 см ³ 0,2 М	Встряхивают 15 минут с раствором трилона Б, предварительно нагретого до 90 – 95 °С

После кипячения раствор разбавляют водой вдвое и переносят вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 250 см³, тщательно обмывая стенки стакана (колбы) водой. После охлаждения до комнатной температуры объем раствора доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата. В полученном растворе определяют общий фосфор. Данный метод используется для извлечения общего фосфора из фосфоритной муки.

Реактивы: 1. Кислота соляная 20%-ный раствор или кислота азотная (плотностью 1,4 г/см³) разбавленная 1:2. Взять 497 см³ HCl (плотность 1,19 г/см³) и развести в мерной колбе дистиллированной водой до 1 дм³.

Определение фосфора дифференциальным фотометрическим методом

Ход анализа. Анализируемый раствор, приготовленный по одному из двух указанных методов извлечения, отбирают пипеткой и переносят в мерную

колбу на 100 см³ в следующих количествах: простой суперфосфат – 10 см³, двойной суперфосфат – 5 см³, фосфоритная мука – 2 см³. Разбавляют водой до 20 см³. После этого прибавляют 25 см³ реактива на фосфаты и доливают водой до метки. Тщательно перемешивают и через 5-10 мин фотометрируют. По градуировочной кривой находят содержание Р₂О₅ в анализируемом растворе (мг/100 см³).

Построение градуированного графика. Для построения градуировочного графика готовят серию образцовых растворов. Для этого в мерные пронумерованные колбы вместимостью 100 см³ микробюреткой вносят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 см³ раствора А, что соответствует 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 мг Р₂О₅ в 100 см³. Объем раствора в каждой колбе доводят водой до 20 см³, добавляют по 25 см³ реактива на фосфаты, доводят водой до метки и перемешивают. Через 5—10 мин измеряют оптическую плотность полученных образцовых растворов. Измерения проводят при длине волны 450 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя раствора 10 мм на спектрофотометре.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержащееся в образцовых растворах количество Р₂О₅ мг/100 см³ раствора, а по оси ординат — соответствующее значение оптической плотности. Градуировочный график проверяют ежедневно по трем точкам.

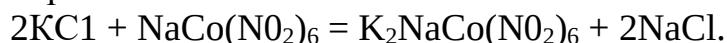
Вычисление результатов. По градуировочной кривой находят содержание Р₂О₅ в анализируемом растворе (в мг/100 см³) Содержание Р₂О₅ (%) вычисляют по формуле:

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

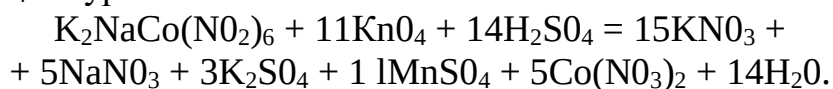
где а – количество Р₂О₅, найденное по градуировочному графику, мг; V — общий объем раствора, полученный при извлечении, см³; V₁ — объем анализируемого раствора, см³; m — масса навески удобрения, г.

Количественный анализ калийных удобрений

Длительное время основным методом определения калия в калийных удобрениях был объемный кобальтнитритный. Этим методом калий из нейтрального или подкисленного уксусной кислотой раствора осаждают кобальтнитритом натрия:

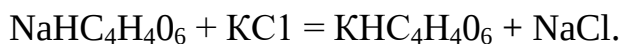


Осадок кобальтнитрита калия-натрия разрушается титрованием 0,1 н. раствором КМnО₄ по уравнению

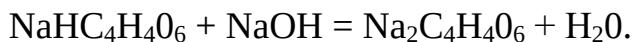


1 мл 0,1 н. КМnC>4 соответствует 0,000556 г К₂О. По количеству 0,1 н. КМnО₄ делают расчет К₂О в удобрении.

Для быстрого определения калия в калийных удобрениях рекомендуют тартратный метод. По этому методу калий в растворе взаимодействует с кислым тартратом натрия, образуя труднорастворимую соль — кислый тартрат калия, по уравнению



Остаток не израсходованного на связывание калия битартрата натрия устанавливают титрованием щелочью. По разнице между взятым объемом битартрата натрия и оттитрованным находят ту часть, которая пошла на связывание калия:



Титрование проводят в присутствии фенолфталеина до появления слабо-розовой окраски.

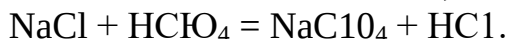
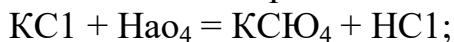
Расчет ведут по формуле

$$\text{K}_2\text{O} = (\alpha \times \text{K}_1 - \beta \times \text{K}_2) \times 4,4 \times 0,1 \times 0,047 \times 100 / \eta$$

где α — количество (66 мл) битартрата натрия, прилитого к 2 мл раствора удобрения, мл; AT — поправка к титру битартрата натрия; β — количество 0,1 н. NaOH, пошедшего на титрование избытка битартрата натрия, мл; K_2 — поправка к титру щелочи; 4,4 — для пересчета результатов титрования на весь объем раствора;

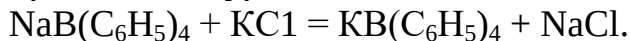
0,047 — для пересчета на K_2O ; 100 — для выражения результатов в процентах; κ — навеска удобрения, г.

Длительное время стандартным методом определения калия в удобрениях считался перхлоратный. По этому методу калий в растворе осаждают хлорной кислотой. При этом выделяются перхлораты калия и натрия:



При промывании этих солей спиртом все соли растворяются, а KClO_4 остается в осадке, который отфильтровывают, сушат и взвешивают. По массе осадка вычисляют K_2O , 1 г KClO_4 отвечает 0,3399 г K_2O .

В настоящее время основным методом определения содержания калия в минеральных удобрениях является тетрафенилборат-ный (ГОСТ 20851.3 — 93). По этому методу калий осаждают в уксуснокислой среде тетрафенилборатом натрия с последующим высушиванием и взвешиванием полученного осадка тетрафенилбората калия. Метод рекомендован для определения калия в удобрениях, содержащих 9—63 % K_2O . Реакция осаждения калия протекает по уравнению



Расчет проводят по следующей формуле:

$$\text{K}_2\text{O} = \eta \times 0,1314 \times 100 / \eta_1$$

где η — масса осадка тетрафенилбората калия, г; 0,1314 — для пересчета тетрафенилбората калия на K_2O ; 100 — для выражения результатов в процентах; η_1 — навеска анализируемого удобрения, соответствующая взятому для анализа объему раствора, г.

В калийных удобрениях, содержащих K_2O от 3 до 53 %, рекомендуют определять его фотометрическим методом с использованием пламенных фотометров любой марки (ГОСТ 2085.3 — 93). Метод основан на измерении

интенсивности излучения калия, вводимого в пламя в виде аэрозоля. В этом методе очень важно правильно отобрать аналитическую пробу, провести взвешивание навески и растворение ее в воде. При малейшем отклонении от строгих условий подготовки образца к анализу результаты получатся искаженными.

При приготовлении шкалы образцовых растворов важно строго соблюдать установленные требования. В анализе хлорсодержащих калийных удобрений для шкалы образцовых растворов используют химически чистую соль хлорида калия, а в анализе сернокислых солей — сульфат калия.

На калийных комбинатах и реже в агрохимических лабораториях определение калия проводят радиометрическим методом. Этот метод не отличается высокой точностью и пригоден для определения больших количеств калия в анализируемых объектах. Принцип определения калия сводится к измерению естественной радиации удобрений, по которой проводят количественное определение калия в них.

Для измерения активности радиоактивного излучения используют радиометр с газовым счетчиком Гейгера — Мюллера.

При попадании в пространство между электродами счетчика, находящимися под высоким напряжением, в газе, наполняющем счетчик, развивается электрический разряд. Разряд дает импульс, который усиливается усилителем и отмечается электромеханическим счетчиком. Отсчет следует вести в течение 10 мин в трехкратном повторении.

Результаты вычисляют по формуле

$$K_2O = (v - a) \times 52,44 \times 1,204 / b - a$$

где v — число импульсов при анализе калийсодержащего удобрения; a — число импульсов при пустой кювете (фон); 52,44 — содержание калия в х. ч. хлориде калия; 1,204 — для пересчета К на K_2O ; b — число импульсов при исследовании х. ч. хлорида калия.

Определение калия в однокомпонентных и комплексных удобрениях на пламенном фотометре. Принцип метода заключается в измерении интенсивности излучения калия, вводимого в пламя в виде аэрозоля. Метод применим для удобрений с массовой долей K_2O не более 30% и сульфата калия.

Отобранную пробу удобрений измельчают и просеивают через сито с отверстиями размером не более 0,25 мм.

Для подготовки анализируемого раствора однокомпонентных или комплексных удобрений взвешивают 5 г просеянной пробы с погрешностью не более 0,001 г. Пробу однокомпонентных удобрений помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, добавляют 150-200 см³ воды, доводят до кипения и кипятят в течение 10 мин. Затем раствор охлаждают, доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухой стакан, отбрасывая первую порцию фильтрата 50 см³.

Пробу комплексного удобрения (5 г) помещают в мерную колбу 500 см³. В колбу наливают 400 см³ воды и перемешивают на механическом встряхивателе в течение 30 минут. Затем объем раствора доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют, первые порции фильтрата отбрасывают.

Для комплексных удобрений 5 см³ фильтрата помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, добавляют 10 см³ соляной кислоты, доводят водой до метки и перемешивают. Полученный раствор фотометрируют.

При анализе однокомпонентных удобрений 5 см³ фильтрата переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор фотометрируют.

Растворы сравнения для комплексных удобрений готовят следующим образом. В мерные колбы вместимостью 200 см³ вносят основной раствор и соляную кислоту в количествах, указанных в табл. 2. Растворы доводят водой до метки, и тщательно перемешивают.

Таблица 2. Приготовление шкалы образцовых растворов для определения калия

Концентрация калия в растворе сравнения, мг/см ³	Объем основного раствора, см ³	Объем 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

Растворы сравнения при анализе однокомпонентных удобрений готовят так же, но без введения соляной кислоты.

Построение градуированного графика. Измеряют интенсивность излучения растворов сравнения и строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрации калия в растворах сравнения, по оси ординат – соответствующие им показания прибора.

Масштаб градуировочного графика по оси абсцисс: 0,001 мг/см³ K⁺ - 5 мм по оси ординат: одно деление прибора – 2 мм. Каждая точка градуировочного графика должна представлять собой среднее арифметическое из трех результатов измерений.

Вычисление результатов. При определении по градуировочному графику массовая доля калия в необезвоженном продукте в пересчете на K₂O в процентах равна:

$$\text{для комплексных удобрений:} \\ X = \frac{(C_1 + C_2)}{2} \cdot \frac{500 \cdot 200 \cdot 1,205 \cdot 100}{m \cdot 5}$$

$$\text{для однокомпонентных удобрений:} \\ X = \frac{(C_1 + C_2)}{2} \cdot \frac{500 \cdot 500 \cdot 1,205 \cdot 100}{m \cdot 5}$$

где C₁ и C₂ — концентрации калия, полученные по градуировочному графику при первом и втором определении, мг/см³; m — масса навески анализируемой пробы, мг; 1,205 — коэффициент пересчета K⁺ на K₂O.

При необходимости пересчета массовой доли калия на сухое вещество значения, вычисленные по формулам, умножают на коэффициент:

$$K = \frac{100}{100 - X_{H_2O}}$$

где X_{H_2O} – массовая доля влаги.

Анализ известковых удобрений

Известковые удобрения, применяемые для нейтрализации кислотности почв, делятся: на твердые известковые породы, требующие размола или обжига; мягкие известковые породы, не требующие размола; отходы промышленности, богатые известью.

Нейтрализующая способность известковых удобрений зависит от содержания карбонатов кальция и магния ($CaCO_3 \cdot AiMgCO_3$). Факторами нейтрализации кислотности почв кроме карбонатов являются оксиды и гидроксиды кальция и магния. Под общей нейтрализующей способностью известковых удобрений понимают суммарное содержание оксидов, гидроксидов и карбонатов кальция и магния, выражая их в CaO или $CaCO_3$.

По содержанию $CaCO_3$ и $MgCO_3$ твердые породы делят на следующие группы: 1) известняки, содержат 98—100 % $CaCO_3$ и до 2 % $MgCO_3$; 2) известняки доломитизированные, содержат 75—98 % $CaCO_3$ и до 20 % $MgCO_3$; 3) доломиты, содержат 53—57 % $CaCO_3$ и 38—42 % $MgCO_3$. По содержанию глины, песка и других примесей твердые породы делят на чистые известковые — не более 5 % примесей (известняк, доломит), мергелистые — 5—25 %, мергель или песчаные, известковые — от 25 до 50 % глины и песка.

К мягким известковым породам относятся туфы, содержат 80—98 % $CaCO_3$, и гаж (озерная известь), содержит 80—95 % $CaCO_3$ и примеси.

Из промышленных отходов сланцевая зола содержит 30—50 % CaO (в пересчете на $CaCO_3$ — 53—89 %) и от 1,5 до 4 % MgO (в пересчете на $MgCO_3$ — 3—8,5 %); дефекал содержит 60—75 % $CaCO_3$, 10—15% органического вещества, около 1 % N, 1—2% P_2O_5 и 0,2 % K_2O .

Определение массовой доли влаги. 5 г известняковой муки помещают в предварительно высушенную и взвешенную бюксу с крышкой. Высушивают в течение 2 ч при температуре 200-205°C в сушильном шкафу при снятой крышке бюксы. Перед взвешиванием бюксу закрывают крышкой и охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин. Взвешивают с погрешностью не более 0,01 г.

Вычисление результатов. Массовую долю влаги (%) вычисляют по формуле

$$X = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100$$

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%.

Оборудование: весы технические с пределом взвешивания до 1 кг; шкаф сушильный.

Определение гранулометрического состава

100 г известняковой муки, предварительно высушенной в сушильном шкафу в течение 2 ч при 200-250°C, взвешивают с погрешностью не более 0,01 г и просеивают сквозь сито с сетками № 5, 3, 1 мм в течение 15 мин.

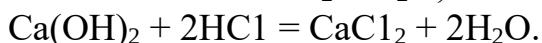
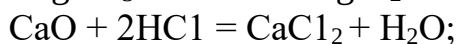
Частный остаток на сите в граммах соответствует массовой доле частиц данной крупности в процентах. За результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,5%.

Оборудование: весы технические с пределом взвешивания до 1 кг; шкаф сушильный; прибор для рассева – решетчатый классификатор типа РКФ-2У или другой прибор для механического просеивания; набор сит КЗФ с сеткой № 025 с круглыми штампованными отверстиями диаметром 5,3 и 1 мм. При отсутствии прибора для механического просеивания допускается рассев вручную.

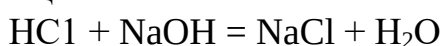
Определение общей нейтрализующей способности извести титрованием

Нейтрализующая способность известковых удобрений зависит от содержания в них карбонатов кальция и магния, а также свободных оксидов и гидрооксидов. Но для агрономических целей нет необходимости определять содержание в известковых удобрениях отдельных из указанных соединений. Для этого достаточно определить общую нейтрализующую способность. Подготовленное соответствующим образом известковое удобрение обрабатывают при нагревании соляной кислотой.

При этом образуются нейтральные соединения – хлориды кальция и магния:



Соляную кислоту для анализа берут с избытком. Остаток ее оттитровывают щелочью:



По разности между количеством соляной кислоты, взятой для анализа, и ее остатком после реакции с известью устанавливают количество соляной кислоты, пошедшей на связывание оснований, которое эквивалентно нейтрализующей способности суммы карбонатов, окисей, гидроокисей, содержащихся в удобрении.

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

Высушенной до постоянной массы 1 г 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 1 н. соляной кислоты. Содержимое колбы накрывают часовым стеклом и кипятят до полного разложения карбонатов кальция и магния.

Колбу снимают с плитки и горячей водой тщательно смывают ее внутренние стенки. Промывные воды собирают в колбу до 100-120 см³, затем добавляют 4-5 капель раствора фенолфталеина и титруют 1 н. раствором гидроксида натрия до появления устойчивой розовой окраски.

Вычисление результатов. Суммарную массовую долю углекислого кальция и магния (%) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(KV - K_1V_1) \cdot 0.05 \cdot 100}{m}$$

где V - объем 1 н. раствора соляной кислоты, взятой для разложения карбонатов кальция и магния, см³; K - поправочный коэффициент к титру 1 н. раствора соляной кислоты; V₁ - объем 1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование, см³; K₁ - поправочный коэффициент к титру 1 н. раствора гидроксида натрия; 0,05 - масса карбоната кальция, соответствующая 1 см³ 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%.

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):

$$D_{\phi} = D_0 \cdot 10^6 : M : (100 - B) : (A_1 + 0,7 \cdot A_2 + 0,5 \cdot A_3 + 0,2 \cdot A_4)$$

где D_φ - физический вес мелиоранта, т/га;

D₀ - расчетная доза CaCO₃, т/га;

M - содержание кальция и магния в пересчете на CaCO₃, % на сухое вещество;

B - влажность, %

A₁ - доля частиц менее 1 мм, %;

A₂ - доля частиц 1 - 3 мм, %;

A₃ - доля частиц 3 - 5 мм, %;

A₄ - доля частиц 5 мм, %;

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

Физическая доза доломитовой муки у которой содержание частиц менее 1 мм приближается к 100%, а влажность незначительна, можно применять формулу:

$$D_{\phi} = D_0 : 0,95$$

При использовании дефеката, карбонатного сапропеля применяется формула:

$$D_{\phi} = D_0 \cdot 10^4 : M : (100 - B) : 0,8$$

Для других мягких известковых пород расчет ведется по формуле:

$$D_{\phi} = D_0 \cdot 10^4 : M : (100 - B)$$

Анализ органических удобрений

Органические удобрения – удобрения, содержащие питательные вещества в форме органических соединений растительного и животного происхождения.

Средний состав органических удобрений при естественной влажности приведен в таблице. Следует отметить, что содержание в органических элементах удобрений питания в зависимости от вида подстилки, типа кормления животных, метода уборки, сроков хранения и способов приготовления может измениться в широких пределах, что обуславливает необходимость контроля за качеством удобрений и содержанием в них основных элементов питания.

Средний состав основных видов органических удобрений

Удобрение	Влажность, %	Содержание, кг/т			
		органическое в-во	азот	Фосфор	калий
Соломистый навоз					
КРС	75	210	5,0	2,5	6,0
Свины	70	240	5,0	2,0	6,0
Овцы	65	300	8,0	2,5	6,5
Лошади	70	220	6,0	3,0	6,5
Смешанный	75	220	5,0	2,5	6,0
Жидкий навоз					
КРС	95	40	2,0	1,0	2,5
Свины	95	40	2,5	0,9	1,8
Птичий помет					
Куры	55	350	16,0	15,0	8,0
Утки	70	250	7,0	9,0	6,0
Гуси	75	230	5,0	5,0	9,0
Индюки	75	230	7,0	6,0	5,0
Смешанный	60	320	15,0	14,0	7,0
Птичий помет жидкий	95	40	3,0	2,5	1,0

Отбор проб и подготовка их к анализу

Отбор проб твердых органических удобрений. Пробы органических удобрений из штабелей отбирают во время вывозки их на поля незадолго до внесения в почву. Масса разовой пробы должна быть не менее 1 кг от каждой 50 т удобрений. Отобранные разовые пробы объединяют в общую пробу, тщательно перемешивают и методом квадратирувания сокращают до массы 1 кг.

Отбор проб жидкого навоза. Перед отбором из навозохранилища жидкий навоз тщательно перемешивают механическими или гидравлическими устройствами не менее 30 мин. Пробоотборником с различной глубины хра-

нилища (в 20 см от дна, в середине слоя и в 20 см от поверхности на расстояние 1 м и от стен навозохранилища) отбирают 8 разовых проб. Отбор проб жидкого навоза проводят 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, неперебившую 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 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. Пробу органических удобрений для контрольных определений следует хранить в холодильнике при температуре ниже 10°C не более 1 мес.

Определение массовой доли влаги

Принцип метода основан на определении потери массы пробы органического удобрения при высушивании до постоянной массы.

В предварительно высушенные в сушильном шкафу при температуре 105—110°C до постоянной массы и взвешенные с погрешностью не более 0,1 г фарфоровые чашки или бюксы помещают навеску хорошо перемешанного измельченного навоза массой 15—20 г (с погрешностью не более 0,1 г). Затем чашку или бюкс с навеской ставят в сушильный шкаф, предварительно нагретый до температуры 105—110°C, и высушивают в течение 5 ч. Затем чашку или бюкс с навеской охлаждают на воздухе в течение 30 мин и взвешивают. Каждое последующее взвешивание проводят после высушивания в течение 30 мин и охлаждения чашки или бюксы с навеской на воздухе в течение 30 мин.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений

Массовая доля влаги, %	Допускаемые расхождения, %
До 30	0,3
От 30 до 70	1,0
От 70 до 92	1,2
Более 92	0,3

Анализ считается законченным, если разность результатов двух последующих взвешиваний не превышает 0,1 г.

Вычисление результатов. Массовую долю влаги (%) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100$$

где m_1 — масса чашки или бюксы с навеской до высушивания, г; m_2 — масса чашки или бюксы с навеской после высушивания, г; m — масса навески органического удобрения, г.

Допускаемое расхождение между результатами двух параллельных определений массовой доли влаги при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должно превышать значений, указанных в табл. 4.6.

Определение массовой доли сухого остатка

Принцип метода основан на определении потери массы пробы органического удобрения при высушивании до постоянной массы.

В предварительно высушенные в сушильном шкафу при температуре 105 - 110°C до постоянной массы (взвешивают с погрешностью не более 0,1 г) фарфоровые чашки со стеклянными палочками берут навеску хорошо перемешанного жидкого навоза массой 150 - 200 г (взвешивание проводят с погрешностью не более 0,1 г). Чашку с навеской помещают на водяную баню и выпаривают досуха при периодическом помешивании стеклянной палочкой. Затем чашку переносят в предварительно нагретый сушильный шкаф и высушивают при температуре 105 - 110°C до постоянной массы. Первое взвешивание проводят через 1 ч, повторное через 30 мин. Каждый раз перед взвешиванием чашку с навеской охлаждают на воздухе в течение 30 мин. Анализ считается законченным, если разность результатов двух последующих взвешиваний не превышает 0,1 г.

Вычисление результатов. Массовую долю сухого остатка (%) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100$$

где m_1 — масса чашки со стеклянной палочкой и сухим остатком, г; m_2 — масса чашки со стеклянной палочкой, г; m — масса навески, г.

Массовую долю влаги (%) вычисляют по формуле

$$X_1 = 100 - X.$$

Допустимые расхождения между результатами двух параллельных определений массовой доли сухого остатка при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать 0,3%.

Определение массовой доли золы

Принцип метода заключается в определении потери массы пробы органического удобрения после прокаливания при температуре 800°C.

Фарфоровые тигли предварительно должны быть прокалены в муфельной печи при температуре 800 °C до постоянной массы и взвешены с погрешностью не более 0,001 г.

Для определения массовой доли золы используют сухой остаток навески

после определения массовой доли влаги. Из сухого остатка после его тщательного перемешивания не менее чем из 5 точек отбирают навеску массой 3 г (с погрешностью не более 0,001 г). Навески помещают в фарфоровых тиглях в холодную муфельную печь, постепенно доводят температуру печи до 800°C и прокаливают при этой температуре в течение 2 ч.

Тигли с зольным остатком охлаждают в открытой выключенной печи, а затем в эксикаторе в течение 30 мин, после чего взвешивают с погрешностью не более 0,001 г. Каждое последующее взвешивание проводят после озоления в течение 1 ч и охлаждения в течение 30 мин. Анализ считается законченным, если расхождения между результатами двух последующих взвешиваний не превышают 0,01 г.

Вычисление результатов. Массовую долю золы (%) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100$$

где m_1 — масса тигля с навеской после озоления, г; m_2 — масса тигля, г; m — масса навески, г.

Пределы возможных значений погрешности определения массовой доли золы при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляют, % : $\pm 0,3$ — при массовой доле золы от 5 до 12%; $\pm 0,4$ — от 12 до 20%; $\pm 0,8$ — свыше 20%.

Определение аммиачного азота в навозе по И.Ф. Ромашкевичу

Содержание аммиачного азота в навозе — важный показатель его качества, так как действие навоза как источника азота в первый год почти исключительно зависит от содержания в нем аммиачного азота. Кроме того, количество аммиачного азота в навозе свидетельствует об условиях его хранения.

Принцип метода заключается в вытеснении и одновременном связывании аммиака 0,05 н. соляной кислотой по схеме $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ и определении оптической плотности окрашенного раствора йодистого меркураммония, образуемого при взаимодействии солей аммония с реактивом Несслера, т.е. со щелочным раствором йодистой ртутно-калиевой соли K_2HgJ_4 , образуется йодистый меркураммоний $\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{KOH} + 2\text{K}_2(\text{HgJ}_4) = \text{HgOHg} \cdot (\text{NH}_2)\text{J} + 7\text{KJ} + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Это соединение дает желтую окраску раствора, тем более интенсивную, чем больше было в растворе аммония. Присутствие некоторых примесей в растворе (ионы Mg, Ca и др.) мешает определению аммония вследствие образования осадка с реактивом Несслера и помутнения раствора. Вредное действие этих примесей может быть устранено прибавлением к испытуемому раствору сег-нетовой соли. Эта соль связывает ионы кальция и магния в недиссоциирующие соединения, что устраняет их взаимодействие с реактивом Несслера.

В колбу вместимостью 500 см³ помещают 10 г навоза естественной влажности и приливают 200 см³ 0,05 н. соляной кислоты (реактив 1). Содержимое

колбы встряхивают на ротаторе 30 мин и фильтруют.

10 см³ прозрачного фильтрата переносят в мерную колбу емкостью 250 см³, доводят дистиллированной водой, не содержащей аммиака, до метки и хорошо перемешивают. Из этой колбы берут 25 см³ раствора, помещают в мерную колбу на 100 см³, приливают 4 см³ 25% -ного раствора сегнетовой соли (реактив 2), доливают воды, не содержащей аммиака, до 80—90 см³, перемешивают и приливают 4 см³ реактива Несслера (реактив 3). Той же водой доводят раствор до метки и тщательно перемешивают.

Одновременно готовят образцовые растворы. В три мерные колбы по 100 см³ берут 10, 20 и 25 см рабочего образцового раствора (реактив 4). Содержание NH₄ в колбах соответственно 0,05, 0,10 и 0,12 мг/100 и поступают так же, как с испытуемым раствором, исключая добавление сегнетовой соли.

Через 15 мин оптическую плотность растворов измеряют на ФЭКе с синим светофильтром при длине волны 400-440 нм относительно контрольного раствора, состоящего из дистиллированной воды и реактива Несслера. После этого строят градуировочную кривую, откладывая на оси абсцисс содержание азота (мг/100 см³), на оси ординат – показания прибора.

Вычисление результатов. Массовую долю аммиачного азота в навозе (%) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a \cdot 100}{H}$$

где а – количество азота по градуировочной кривой для исследуемого раствора (анализируемого образца), мг/100 см³; Н – навеска навоза, соответствующая объему раствора для анализа, мг; 100 – коэффициент для выражения результатов в процентах.

Определение азота, фосфора и калия в одном минерализате навоза

Минерализация навесок

Принцип метода. В органических удобрениях, не содержащих заметных количеств нитратов (такие удобрения в основном применяются в производстве), минерализацию сухого органического удобрения проводят по методу Кьельдаля: 1) с добавлением хлорной кислоты; 2) перекиси водорода; 3) смешанного катализатора.

При выборе способа минерализации сухих навесок органических удобрений следует иметь в виду, что хлорная кислота наряду с ускорением процесса минерализации способствует потерям азота.

Сухую пробу органического удобрения, полученную после определения массовой доли влаги, тщательно перемешивают и отбирают навеску. Масса навески должна быть 1,0 г. Взвешивание проводят с погрешностью не более 0,001 г.

Минерализация навески сухого органического удобрения с использованием перекиси водорода. Отобранную навеску анализируемого удобрения помещают в колбу Кьельдаля, добавляют 20 см³ концентрированной серной кислоты, 3 см³ раствора перекиси водорода с массовой долей 30% и

оставляют на 12-15 ч. Затем в колбу добавляют еще 3-5 см³ того же раствора перекиси водорода и помещают в вытяжной шкаф на колбонагреватель или над газовой горелкой таким образом, чтобы ее ось была наклонена под углом 35°. В отверстие колбы помещают воронку и осторожно нагревают до тех пор, пока содержимое колбы не перестанет пениться. Потом нагрев усиливают, доводя смесь в колбе до слабого кипения. Кипячение продолжают до полного обесцвечивания раствора. После обесцвечивания раствор кипятят еще в течение 15-20 мин, затем в колбе охлаждают.

Минерализация навески сухого органического удобрения с использованием смешанного катализатора. Навеску анализируемого удобрения помещают в колбу Кьельдаля, добавляют 20 см³ концентрированной серной кислоты и 0,5 г смешанного катализатора. Содержимое колбы тщательно перемешивают легкими круговыми движениями, обеспечивая полное смачивание навески, и оставляют на 12-15 ч. Далее минерализацию удобрения проводят, как описано выше.

Минерализация органического удобрения с исходной влажностью в присутствии смешанного катализатора. Пробу удобрения тщательно перемешивают и отбирают навеску 20 г с погрешностью не более 0,1 г. Навеску анализируемого удобрения помещают в колбу Кьельдаля, заливают 40 см³ концентрированной серной кислоты и добавляют 1,0-1,5 г смешанного катализатора. Далее минерализацию проводят, как описано выше.

Разведение минерализата. После охлаждения минерализат из колбы Кьельдаля переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, предварительно налив в нее 25—30 см³ воды. При этом происходит разогревание содержимого колбы. После охлаждения объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

Полученный раствор минерализата служит исходным для определения массовой доли общих форм азота, фосфора и калия.

Фотометрический метод определения общего азота в сухих органических удобрениях

Принцип метода заключается в измерении оптической плотности окрашенного индофенольного соединения, образующегося в щелочной среде при взаимодействии аммиака с гипохлоритом и салицилатом натрия.

Построение градуированного графика. Приготовление запасного образцового раствора хлористого аммония: 1,910 г NH₄Cl, предварительно высушенного до постоянной массы при температуре 100-150°C, растворяют в дистиллированной воде, объем раствора доводят дистиллированной водой до 1 дм³. Этот раствор содержит в 1 см³ 0,5 мг азота.

Образцовые растворы готовят в мерных колбах вместимостью 100 см³, приливая в каждую колбу объем запасного образцового раствора, указанной в табл. 4.7. Затем в каждую колбу добавляют по 50 см³ дистиллированной воды, 8 см³ концентрированной H₂SO₄ и перемешивают.

После охлаждения объем раствора доводят дистиллированной водой до

метки и снова перемешивают. Эти растворы хранят в холодильнике не более 3 мес.

Шкала образцовых растворов для определения общего азота

Показатель	№ колбы									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем запасного образцового раствора, см ³	0	2	4	8	12	16	20	24	28	32
Содержание азота, % на сухой продукт	0	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0

Из образцовых растворов шкалы в химические стаканы, конические колбы вместимостью 100 см³ или бытовые банки отбирают шприцем-дозатором или автоматической пипеткой по 0,5 см³ образцовых растворов и приливают 50 см³ рабочего окрашивающего раствора. Растворы перемешивают, прибавляют по 2,5 см³ рабочего гипохлорита натрия, перемешивают и оставляют на 1 ч до полного окрашивания.

Оптическую плотность образцовых растворов измеряют относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 655 нм с использованием кюветы с толщиной просвечиваемого слоя 10 мм или с красным светофильтром на ФЭК. По результатам строят градуировочный график, на оси абсцисс откладывают процентное содержание азота на сухой продукт, на оси ординат — оптическую плотность. Для построения графика необходимо не менее пяти точек, которые должны быть равномерно распределены диапазону измерений.

Градуировочный график должен представлять собой прямую линию.

В химические стаканы или конические колбы вместимостью 100 см³ или бытовые банки отбирают по 0,5 см³ анализируемого минерализата и те же реактивы в тех же количествах, что и при приготовлении шкалы образцовых растворов для построения графика. Оптическую плотность раствора измеряют относительно образцового раствора № 1 при длине волны 655 нм, используют кюветы толщиной поглощаемого свет слоя 10 мм.

Вычисление результатов анализа. Содержание общего азота (%) в анализируемой пробе вычисляют по формуле:

$$X = (X_1 - X_2) + X_{(ам)}$$

где X_1 — содержание азота в анализируемой пробе, найденное по градуировочному графику, %; X_2 — то же в контрольном определении, %; $X_{(ам)}$ — массовая доля аммонийного азота, % на сухой продукт.

Для пересчета на натуральную влажность полученное содержание азота умножают на $K = \frac{100 - B}{100}$,

где В – влажность органического удобрения, %.

Если результат измерений оптической плотности анализируемого раствора выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив анализируемый раствор дистиллированной водой. Результат, найденный по графику, умножают на коэффициент Р показывающий, во сколько раз проведено разбавление, который вычисляют по формуле:

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

где V_1 – объем разбавленного раствора, см^3

V – объем анализируемого раствора, взятый для разведения 1 см^3

Определение содержания общего фосфора

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

В химические стаканы, или конические колбы вместимостью 100 см^3 , или бытовые банки помещают по 2 см^3 анализируемого раствора и растворов сравнения, добавляют по 50 см^3 реактива А, перемешивают и оставляют растворы на 30 мин при комнатной температуре для полного развития окраски. Оптическую плотность растворов измеряют относительно раствора сравнения № 1 на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром или на спектрофотометре при длине волны 710 нм, используя кюветы толщиной поглощающего свет слоя 10 мм.

По результатам определения оптической плотности окрашенных растворов сравнения в день проведения анализа строят градуировочный график, отмечая по оси абсцисс массовую долю общего фосфора в процентах на сухой продукт, а по оси ординат – соответствующие им значения оптической плотности. Для построения графика необходимо иметь не менее пяти точек.

Пользуясь градуировочным графиком, по результатам определений оптической плотности анализируемых растворов находят массовую долю общего фосфора в процентах. Массовую долю общего фосфора (X) в сухом удобрении вычисляют по формуле:

$$X = X_1 + X_2$$

Где X_1 – массовая доля общего фосфора в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, % на сухой продукт;

X_2 – массовая доля общего фосфора в контрольном опыте, найденная по градуировочному графику, %.

Пересчет результатов анализа общего фосфора проводят на продукт с исходной влажностью.

Коэффициент К, который вычисляют по формуле:

$$K = \frac{100 - B}{100}$$

где В – влажность органического удобрения, %.

Шкала образцовых растворов для определения фосфора

Характеристика	№ раствора сравнения									
	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
Массовая доля Р ₂ О ₅ , % на сухой продукт	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,5	1,2	1,6	2,0	2,5

Определение калия

Принцип метода. 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.

В химические стаканы вместимостью 50 см³ помещают анализируемый раствор минерализата и растворы сравнения, вводят их в пламенный фотометр и снимают показания прибора.

Вычисление результатов. По результатам определения оптической плотности растворов сравнения в день проведения анализа строят градуировочный график, отмечая по оси абсцисс массовую долю общего калия в процентах на сухой продукт, а по оси ординат – соответствующие им значения оптической плотности.

Пользуясь градуировочным графиком, по результатам определения оптической плотности анализируемых растворов находят массовую долю общего калия в процентах:

$$X = X_1 + X_2$$

где X_1 – массовая доля общего калия в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, % на сухой продукт;

X_2 – массовая доля общего калия в контрольном опыте, найденная по градуировочному графику, %.

Пересчет результатов анализа определения массовой доли общего калия проводят на продукт с исходной влажностью.

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

где X – массовая доля влаги, %.

Приготовление растворов сравнения. Для приготовления растворов сравнения используют образцовый раствор, который был приготовлен для определения фосфора. В 1 см³ образцового раствора однозамещенного фосфорнокислого калия содержится 0,66 мг К₂О.

В мерные колбы вместимостью 500 см³ помещают указанные в таблице, объемы образцового раствора.

Шкала образцовых растворов для определения калия

Характеристика раствора	№ раствора сравнения								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем образцового раствора, см ³	0	1	5	10	15	20	25	30	35
Массовая доля К ₂ О, % на сухой продукт	0	0,03	0,16	0,33	0,50	0,66	0,82	0,99	1,16

В каждую колбу доливают до половины объема дистиллированную воду, добавляют по 15 см³ концентрированной серной кислоты, после охлаждения содержимого колб объемы растворов доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Фотометрирование растворов сравнения проводят одновременно с анализируемыми растворами.