

# АГРОХИМИЯ

## Лабораторный практикум

*Допущено Министерством образования Республики Беларусь  
в качестве учебного пособия для студентов учреждений  
высшего образования по агрономическим специальностям*

Под редакцией доктора сельскохозяйственных наук,  
профессора И. Р. Вильдфлуша



Минск  
«ИВЦ Минфина»  
2020

УДК [631.8+631.4](076.58)  
ББК 40.4я73  
А26

Авторы:

И. Р. Вильдфлуш; О. И. Мишура; М. Л. Радкевич;  
Э. М. Батыршаев; Ю. В. Коготько; Т. Ф. Персикова; С. П. Кукреш;  
С. Ф. Кукреш-Ходянкowa; С. Ф. Шекунова

Рецензенты:

кафедра основ агрохимии УО «Белорусский государственный аграрный технический университет» (зав. кафедрой, доктор сельскохозяйственных наук *И. П. Козловская*);

кандидат биологических наук, доцент кафедры агрохимии, почвоведения и сельскохозяйственной экологии УО «Гродненский государственный аграрный университет», доцент *В. Н. Емельянова*;

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры агрохимии, почвоведения и сельскохозяйственной экологии УО «Гродненский государственный аграрный университет», доцент *А. К. Золотарь*

**Агрохимия:** лабораторный практикум : учеб. пособие для студентов учреждений высшего образования по агрономическим специальностям / И. Р. Вильдфлуш [и др.]; под ред. И. Р. Вильдфлуша. — Минск : ИВЦ Минфина, 2020. — 276 с.

ISBN 978-985-880-064-2.

В учебном пособии изложена подготовка к химическому анализу, рассмотрены методы анализа почвы, удобрений, растений и кормов.

Для студентов учреждений высшего образования по агрономическим специальностям. Может быть использовано при проведении лабораторных занятий по дисциплине «Методы агрохимических исследований».

УДК [631.8+631.4](076.58)  
ББК 40.4я73

ISBN 978-985-880-064-2

© Оформление.  
УП «ИВЦ Минфина», 2020

## Предисловие

---

Успешное внедрение современных технологий возделывания сельскохозяйственных культур невозможно без четкого осуществления всех мероприятий, обеспечивающих наиболее эффективное применение органических, минеральных и бактериальных удобрений. Только изучив процессы передвижения и превращения в почве питательных веществ, их поступление в растения и участия в синтезе сложных органических веществ, можно сознательно оказывать влияние на почву и растения в целях повышения плодородия почвы, получения высоких устойчивых урожаев сельскохозяйственных культур хорошего качества.

Агрохимические исследования дают возможность изучить растения, свойства почвы, их особенности и взаимовлияние, а также установить качество растениеводческой продукции, дать оценку продуктам, кормам и сырью, найти оптимальные условия для их хранения и переработки.

Основная цель практикума — помочь студентам овладеть современными методами анализа почвы, растений и удобрений, которые позволяют изучить и объяснить процессы, протекающие в почвах и растениях под действием разных факторов, что способствует решению ряда теоретических и практических вопросов, поставленных перед наукой и практикой сельскохозяйственного производства.

В связи с экологическими проблемами применения удобрений рассматривается методика определения в растениеводческой продукции и почве нитратов, тяжелых металлов и других токсинов.

При написании учебного пособия использован опыт проведения лабораторного практикума по агрохимии на кафедре агрохимии Белорусской государственной сельскохозяйственной академии. Предлагаемое учебное пособие содержит всю необходимую информацию для самостоятельной работы студентов при выполнении лабораторно-практических работ, прохождении учебной практики по агрохимии,

а также может быть использовано научными работниками, аспирантами, специалистами агрохимической службы при проведении научных исследований, выполнении анализов почвы, удобрений, кормов и растительной продукции.

В агрохимических исследованиях большое значение имеет не только определение подвижных форм элементов питания в почве, которое широко используется для расчета доз удобрений под сельскохозяйственные культуры, но и специальные методы агрохимического анализа, позволяющие лучше понять процессы взаимодействия удобрений с почвой, раскрыть закономерности поведения тех или иных питательных элементов в почвах при определенных условиях.

В последнее время большое внимание уделяется определению микроэлементного состава растениеводческой продукции. Отклонение содержания микроэлементов от оптимального в сторону уменьшения или увеличения сказываются на здоровье человека и животных. Несбалансированность элементного состава кормов и пищевых продуктов по микроэлементам приводит к нарушению минерального обмена, что является причиной и стартовым механизмом возникновения многих заболеваний, в том числе сердечно-сосудистых, онкологических и других.

За время, прошедшее после предыдущего издания практикума по агрохимии изменились градации по степени кислотности, подвижных форм элементов питания, обновились ПДК нитратов в растениеводческой продукции и тяжелых металлов в почве. Данные изменения учтены в практикуме. Дополнительно включена работа по определению фракционного состава азотных соединений почвы.

Предлагаемое практическое руководство по агрохимии содержит наиболее широко используемые методы агрохимических анализов почвы, растений, удобрений.

Практикум по агрохимии предназначен для таких агрономических специальностей, как 1-74 02 05 Агрохимия и почвоведение, 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.

## Т Е М А 1

# ПОДГОТОВКА К ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ПОЧВЫ, РАСТЕНИЙ И УДОБРЕНИЙ

### 1.1. Техника безопасности при работе в лабораториях

---

Создание необходимых условий работы, строгое соблюдение правил техники безопасности и методики проведения анализа являются основной предпосылкой предупреждения несчастных случаев в учебных агрохимических лабораториях.

Основными причинами несчастных случаев, происходящих в лабораториях, являются неподготовленность студентов к выполнению данной аналитической работы и нарушение правил техники безопасности. Только менее 1 % несчастных случаев обусловлено стечением непредвиденных обстоятельств, остальные возникают вследствие нарушения техники безопасности при работе в лаборатории (в основном нарушения технологии выполнения работ) и методики проведения анализа по небрежности или незнанию. В связи с этим заинтересованность студентов в выполнении конкретной лабораторной задачи очень важна с точки зрения повышения как качества анализа, так и техники безопасности. При выполнении работы студенты должны иметь четкое представление о значимости анализа, принципе метода и ходе (технологической последовательности проведения) анализа.

В агрохимических лабораториях студентам приходится работать с кислотами, щелочами, горючими, взрывоопасными и ядовитыми веществами, пользоваться аналитическими и электрическими прибо-

рами, поэтому работа в лабораториях требует соблюдения дисциплины и установленных правил использования и хранения наиболее употребляемых химических веществ, умения оказывать первую медицинскую помощь при отравлении и ожогах. В агрохимических лабораториях не разрешается работать без спецодежды. В помещениях лаборатории запрещается курить, принимать пищу, хранить продукты питания, загромождать рабочие столы посторонними предметами, а также громко разговаривать и пользоваться радиоприборами, смартфонами и т. д., так как любой шум отвлекает внимание и может привести к несчастным случаям.

При работе с кислотами и щелочами необходимо соблюдать особую осторожность. Для работы с концентрированными кислотами и щелочами обязательно следует надевать прорезиненный или полиэтиленовый фартук, резиновые перчатки, предохранительные очки. Поверхности, на которые пролиты кислоты, промывают водой и нейтрализуют содой или мелом до прекращения вскипания кислот.

Ядовитые вещества, концентрированные кислоты и щелочи, едкие и летучие жидкости берут с помощью мерных цилиндров или автоматической пипетки, снабженной специальным заборным устройством (резиновой грушей, шприцем).

Гранулированную (твердую) щелочь растворяют в фарфоровой чашке при постоянном помешивании и охлаждении. Концентрированные кислоты и другие жидкости переливают только в вытяжном шкафу. Во избежание разбрызгивания концентрированных кислот при нагревании во время приготовления растворов приливают кислоту в воду, а не наоборот.

Недопустимо использование открытых электронагревательных приборов, спиртовых и газовых горелок при работе с легковоспламеняющимися веществами. Запрещается хранение в лабораториях легковоспламеняющихся жидкостей (бензина, эфира, ацетона и др.) в количестве большем, чем необходимо для выполнения текущей работы. Хранят их в толстостенных склянках с притертыми пробками в вытяжных шкафах, удаленных от открытого огня и обогрева. Нельзя оставлять без присмотра работающие приборы с легковоспламеняющимися и взрывоопасными веществами, газовые горелки, сетевые аналитические и электронагревательные приборы. Категорически запрещается выливать легковоспламеняющиеся жидкости в канализацию. Отработанные жидкости собирают в специальную герметически закрывающуюся тару, и в дальнейшем в зависимости от их ценности либо регенерируют, либо сжигают в безопасном месте.

Сосуды с огнеопасными веществами (эфир, ацетон и т. д.) нельзя ставить вблизи нагревательных приборов. При возникновении пожара такие сосуды в первую очередь необходимо выносить из лаборатории. Разлитую легковоспламеняющуюся жидкость засыпают песком. Затем песок сгребают деревянной лопаткой. Железными лопатками пользоваться нельзя, так как при трении железа о песчинки образуются искры, что может привести к взрыву. Запрещается сгребать песок валиком или щеткой — при трении они электризуются, что также может привести к взрыву.

Органические вещества, не растворяющиеся в воде, тушить водой нельзя, так как при этом поверхность их увеличивается, что усиливает пожар. Кроме песка можно использовать кошму или листы асбеста, которыми накрывают пламя.

При работе с сухими реактивами комочки вещества следует брать щипцами, пинцетами, совочками, но не голыми руками.

Все электроприборы, питающиеся от сети, должны быть заземлены, перед каждым прибором на полу должен лежать резиновый коврик. Следует помнить, что напряжение 220 и 127 В может быть смертельным для человека. Перед включением прибора необходимо тщательно осмотреть шнур, проверить исправность изоляции, устранить резкие перегибы, захлесты, перекручивание. В местах перегибов и захлестов проверить, нет ли разрыва провода под изоляцией. Влажная кожа обладает значительно большей электропроводностью, чем сухая, поэтому не следует включать электроприборы мокрыми руками.

Если чувствуется характерный запах жженой резины, карболита или какой-либо другой пластмассы, необходимо сразу же выключить нагревательный прибор, произвести осмотр штепселей, вилок, пленки, проводки и сообщить дежурному лаборанту.

Работающие в лаборатории должны знать, где находится рубильник, выключатель и предохранительные пробки, с помощью которых электропроводка отключается от сети. После ее отключения пожар можно тушить песком, водой. Если же очаг пожара от сети не отключен, его можно тушить только сухим песком или специальным сухим огне-тушителем.

**Оказание первой медицинской помощи при пожаре в лаборатории.** При механических ранениях, порезах стеклом рану промывают 2–3%-м раствором марганцовокислого калия или 3%-м раствором перекиси водорода, дезинфицируют спиртовым раствором йода, перевязывают стерильным бинтом. При глубоких ранениях кровотечение останавли-

вают тампоном ваты, смоченным 2–3%-м раствором хлорида железа или перекиси водорода, и обращаются в лечебное учреждение. При сильном кровотечении пострадавшему до прихода врача накладывают резиновый жгут.

При тепловых ожогах (огнем, паром, горячими предметами) пораженное место смачивают 3%-м раствором пищевой соды или марганцовокислого калия, после чего смазывают мазью от ожогов и накладывают повязку. Лучшее средство для примочек — 96%-й этиловый спирт. При тяжелых ожогах делают только примочки из марганцовокислого калия, накладывают сухую стерильную повязку и незамедлительно обращаются к врачу. При больших поверхностях ожога необходимо срочно вызвать врача.

При химических ожогах (кислотами, щелочами и другими едкими веществами) прежде всего ватным тампоном удаляют с пораженного места остатки (капли), промывают большим количеством воды и обрабатывают нейтрализующими веществами — 2–3%-м раствором пищевой соды или 5%-го бикарбоната аммония при поражении серной, азотной, фосфорной кислотами и 2%-м раствором уксусной кислоты при поражении щелочью. Затем пораженные места смазывают мазью от ожогов или борным вазелином и накладывают повязку.

При попадании химических веществ в глаза следует промыть их под струей воды, при ожогах кислотами — 3%-м раствором бикарбоната натрия, при ожоге щелочами — 2%-м раствором борной кислоты.

При попадании едких или ядовитых веществ в органы пищеварения до прихода врача вызывают рвоту с помощью пальцев, или 1%-го раствора медного купороса (1 столовая ложка раствора) или мыльной воды, промывают желудок водой и дают пострадавшему молоко, активированный уголь или крепкий чай.

При поражении электротоком следует немедленно обесточить пострадавшего путем отключения рубильника или устранения контакта с ним при помощи любого изоляционного материала (резиновых перчаток, палки и т. д.). Если пострадавший находится в бессознательном состоянии, необходимо расстегнуть ему одежду, создать приток свежего воздуха, дать понюхать нашатырный спирт, обрызгивать лицо водой, растереть тело. При отсутствии у пострадавшего признаков жизни (дыхания и пульса) следует немедленно и непрерывно до прибытия врача делать искусственное дыхание и наружный массаж сердца.

## 1.2. Подготовка химической посуды. Приготовление и хранение растворов

---

**Общие сведения о растворах.** Приготовление и правильное хранение растворов имеют первостепенное значение в аналитической работе. В агрохимических исследованиях наиболее широко используют объемные методы количественного анализа, основанные на измерении объема израсходованного раствора с точно установленной концентрацией вещества. С приготовлением растворов приходится также постоянно сталкиваться при постановке лабораторных и вегетационных опытов, использовании химических, инструментальных и других методов анализа почв, растений и удобрений.

Любой раствор состоит из растворителя и растворенного в нем вещества. Как правило, растворителем считается тот компонент, который в растворе находится в таком же агрегатном состоянии, что и до растворения. Например, в водном растворе сахарозы (твердое вещество) растворителем служит вода. При приготовлении растворов из компонентов, находящихся в одном и том же агрегатном состоянии (жидком, газообразном), растворителем называют то вещество, которое преобладает в этом растворе. Например, в зависимости от соотношения количества спирта и воды приготовленный раствор может быть раствором спирта в воде или воды в спирте (аналогично для неводных растворов недиссоциированных веществ).

В растворах электролитов независимо от соотношения компонентов электролиты рассматривают как растворенные вещества (например, 96%-й раствор серной кислоты в воде, 65%-й раствор нитрата кальция).

Растворы представляют собой гомогенные однофазные системы переменного состава двух или нескольких компонентов. В зависимости от агрегатного (фазового) состояния составляющих веществ растворы могут быть *жидкими*, *твердыми* и *газообразными*. В агрохимической практике чаще всего приходится иметь дело с жидкими водными растворами.

Важнейшей характеристикой раствора является его *концентрация* — количество растворенного вещества (компонента), содержащегося в определенной массе или объеме раствора или растворителя. Наи-

более часто в аналитической работе применяют следующие способы выражения концентрации: массовая концентрация (доля), молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента (нормальность раствора), объемная концентрация (доля), титр раствора и др.

*Массовая концентрация (доля)* — безразмерная величина, ее выражают чаще всего в долях единицы, например 0,25, и в сотых долях — процентах (%). В очень разбавленных растворах (0,1 %) массовую долю растворенного вещества выражают в тысячных долях — промилле и обозначают ‰ или ppt, а также в миллионных долях ( $\text{млн}^{-1}$ , мг/кг, ppm). Нередко концентрацию витаминов и других биологически активных веществ выражают в миллиграммах процентах (мг %) — это количество миллиграмм вещества в 100 г массы или 100 мл ( $\text{см}^3$ ) раствора. Массовую концентрацию (долю) определяют как частное от деления массы растворенного вещества на массу раствора.

*Молярную концентрацию* выражают в моль/ $\text{м}^3$ , моль/ $\text{дм}^3$ , моль/ $\text{см}^3$ , моль/л, ммоль/л (миллимоль/литр), моль/мл. В агрохимических исследованиях предпочтительнее выражать концентрацию растворов в моль/л (или моль/мл), принимая, что 1  $\text{дм}^3$  в точности равен 1 л, а 1  $\text{см}^3$  — 1 мл. Моль соответствует массе вещества, которая содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул (ионов).

В объемных стехиометрических реакциях наиболее удобно использовать эквивалентные (равноценные) растворы. Все вещества реагируют между собой эквивалентами (закон кратных отношений Дальтона). Эквивалентом называют частицу вещества (или кратную часть ее), которая в кислотно-основных реакциях эквивалентна одному иону водорода (взаимодействует с одним ионом водорода), в окислительно-восстановительных реакциях — одному электрону, в обменных реакциях между солями — единице заряда (однозарядному катиону или аниону).

*Молярная масса эквивалента* (эквивалентная масса) в зависимости от характера реакций может быть различно. Массу одного моля эквивалента вещества (эквивалентную массу) в кислотно-основных реакциях определяют путем деления молекулярной массы вещества на основность кислоты или кислотность основания, в окислительно-восстановительных реакциях — путем деления молекулярной или атомной массы на количество электронов, принятых или отданных веществом (атомом или ионом) в данной реакции. Так, эквивалентная масса  $\text{KMnO}_4$  в зависимости от количества электронов марганца, принимающих участие в окислительно-восстановительных реакциях, может быть равной молекулярной массе — 158 г, если участвует один электрон, S массы, если участвует два электрона, и 31,6 г, если принимают участие пять электронов.

Моль любого вещества представляет собой такое его количество, выраженное в граммах, в котором число частиц вещества равно числу атомов  $^{12}\text{C}$ , т. е. числу Авогадро —  $6,02 \cdot 10^{23}$  частиц. Таким образом, моль является средством (своеобразным метром) подсчета атомов, ионов и молекул порциями  $6,02 \cdot 10^{23}$  частиц. Для приготовления молярных растворов необходимо знать химическую формулу вещества и по ней рассчитать массу молекулы, которая равна количеству вещества в граммах, численно равному его молекулярной массе, выраженной в атомных единицах массы.

**Виды растворов.** Водные растворы в зависимости от содержания в них вещества бывают разбавленные, концентрированные и насыщенные, а по точности их приготовления — приближенные и титрованные (точные). Концентрацию вещества приближенных растворов чаще всего выражают в массовых или объемных процентах, точных растворов — молярностью (моль/л), нормальностью (моль экв/л), моляльностью (моль/кг) и титром (г/дм<sup>3</sup>, г/см<sup>3</sup> или г/мл).

Все перечисленные растворы готовят только на дистиллированной или деминерализованной воде.

Процентными называют растворы, содержащие известное количество частей какого-либо вещества в 100 частях раствора, выраженных в одних и тех же единицах массы или объема. Отсюда массовые проценты — масса вещества в граммах, растворенного в 100 г раствора (но не в 100 см<sup>3</sup> растворителя или раствора). Например, 10%-й раствор хлорида калия содержит 10 г KCl в 100 г раствора, т. е. для его приготовления необходимо взять 10 г соли и 90 г воды.

*Объемные проценты* — число объемов растворенного вещества (газа и жидкости) в 100 объемах раствора. Например, 40%-й раствор этилового спирта содержит 40 см<sup>3</sup> спирта в 100 см<sup>3</sup> раствора, или примерно 34 г спирта на 100 г раствора, т. е. 34 массовых процента.

Следует отметить, что приготовление объемных растворов жидкостей связано с определенными затруднениями в расчетах, вызванными тем, что при смешивании разных жидкостей их суммарный объем может изменяться вследствие межмолекулярного взаимодействия веществ. Следовательно, кратность раствора обычно не пропорциональна концентрации вещества. В таких случаях следует пользоваться справочными таблицами и ареометром.

*Молекулярная масса* вещества в отличие от эквивалентной массы не зависит от основности кислот, кислотности оснований и характера протекающих окислительно-восстановительных реакций. Моль любого вещества содержит всегда одно и то же количество молекул. Моляр-

ность обозначается символом М, например, запись 1,5 М КСl означает, что в 1 л (дм<sup>3</sup>) раствора содержится (растворено 111,8 г) полтора моля КСl. Для получения правильного молярного раствора вещество сначала растворяют в меньшем объеме воды, а затем осторожно добавляют воду до нужного объема. Особую осторожность следует соблюдать при получении растворов кислот.

Для приготовления деци-, санти- и миллимолярных растворов в 1 л (дм<sup>3</sup>) растворяют соответственно 0,1; 0,01 и 0,001 моля вещества.

Например, для приготовления 1 М раствора серной кислоты необходимо в 1 дм<sup>3</sup> растворить 98,08 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,1 М — 9,81; 0,01 М — 0,98; 0,001 — 0,098 г.

Следует отметить, что растворы многих солей подчиняются правилу аддитивности объемов, т. е. суммарный объем раствора приблизительно равен исходному объему растворителя плюс объем (масса, поделенная на плотность) растворяемого вещества. Пользоваться правилом аддитивности следует осторожно, так как ошибка составляет 1–5 %.

Концентрацию раствора иногда выражают в молях на 1 кг чистого растворителя (но не раствора) — *моляльность*. Моляльность обозначается символом Мл. Для приготовления, например, 1 Мл раствора КСl следует растворить 74,55 г (моль) соли в 1 кг (или в 1 л) воды. Объем полученного раствора будет равен примерно 1036 мл. Если в качестве растворителя используют не воду, а другие жидкости, то при переводе от массы в объем необходимо учитывать их плотность.

Нормальными называют растворы, содержащие в 1 дм<sup>3</sup> один моль эквивалентов (моль-эквивалент) какого-либо вещества, т. е. количество граммов вещества, численно равное его молярной эквивалентной массе. Численное значение молярной эквивалентной массы (эквивалента) определяется молекулярной (для элементов — атомной) массой и характером протекающих реакций. Молярный эквивалент любого вещества равноценен (химически эквивалентен) 1 молю ионов (атомов) водорода или 0,5 моля кислорода. Следовательно, моль эквивалента вещества является единицей измерения количества зарядов ионов или электронов порциями по  $6,02 \cdot 10^{23}$  частиц, участвующих в химических реакциях, а эквивалентная масса показывает, сколько граммов вещества необходимо взять, чтобы в химической реакции приняло участие  $6,02 \cdot 10^{23}$  (1 моль) электронов или зарядов ионов.

Для определения молярной эквивалентной массы (Эм) какого-либо вещества необходимо его молекулярную (или атомную) массу разделить: для веществ, вступающих в реакции обмена, — на число зарядов обменивающихся ионов; для веществ, вступающих в реакции

нейтрализации, — на число ионов водорода или гидроксида, участвующих в реакции; при окислительно-восстановительных реакциях — на число электронов, отдаваемых восстановителем или принимаемых окислителем.

Для кислот, способных высвобождать один ион водорода (протон) на молекулу (например,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), эквивалентная масса равна молекулярной. Точно также для  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  эквивалентные и молекулярные массы совпадают. Для двухосновных кислот, способных высвобождать два иона водорода на молекулу ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , янтарная, щавелевая кислоты и др.), в зависимости от условий реакции, эквивалентная масса равна половине, если два иона водорода принимают участие в реакции, или всей молекулярной массе, если участвует один ион водорода. Для трехосновных, например фосфорной ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и лимонной кислот, мольная масса эквивалента (т. е. масса кислоты в граммах, которая образует один моль ионов водорода) может быть равна молекулярной массе, половине ее и одной трети молекулярной массы кислот.

В целом для солей, кислот и оснований эквивалентную массу находят путем деления молекулярной массы на суммарный заряд положительных (или отрицательных) ионов молекулы, принимающих участие в химических реакциях.

Нормальность раствора выражают буквами *n.* или *n.* В аналитической работе обычно используют 1,0–0,001 *n.* растворы; более разбавленные растворы неустойчивые при хранении и быстро портятся.

Титрованные растворы являются основными рабочими растворами при объемном количественном анализе в агрохимических исследованиях. Концентрацию вещества титрованных растворов выражают, как правило, нормальностью или молярностью. Массовую концентрацию, выраженную в граммах вещества в миллилитре, называют *титром*. Концентрация раствора через его титр ( $\text{г/см}^3$  или  $\text{г/мл}$ ) выражается редко, однако производный от него термин *титрование* — определение концентрации вещества исследуемого раствора по количеству миллилитров израсходованного раствора с известной концентрацией — широко используют при объемном анализе. Согласно современной терминологии *титрованным раствором* называют любой раствор (нормальный и молярный) с точно установленной концентрацией вещества.

Стандартным (эталонным, или образцовым) называют раствор, в 1  $\text{дм}^3$  ( $\text{см}^3$  или 1 мл) которого содержится определенное (удобное для пользования, например 1 мг, 5 или 10  $\text{мг/см}^3$ ) количество какого-либо элемента или вещества. Эталонные растворы широко используют для

калибровки приборов при колориметрическом, пламенно-эмиссионном, газохроматографическом и других инструментальных методах анализа. В зависимости от вида анализа и разрешающей способности используемых приборов концентрация рабочих эталонных растворов может варьировать от  $10^{-2}$  до  $10^{-8}$  г/см<sup>3</sup>.

**Приготовление растворов.** Для приготовления водных растворов необходимо использовать дистиллированную или деминерализованную воду, а при работе с микроэлементами — бидистиллированную или полученную в кварцевых перегонных аппаратах.

Большое количество растворов готовят обычно в бутылках, емкость которых должна на 10–15 % превышать объем приготавливаемого раствора. Небольшое количество раствора готовят в мерных колбах с притертыми пробками емкостью 0,1–2 дм<sup>3</sup>. Бутылки большой емкости предварительно градуируют восковым карандашом, отмечая каждый раз на внешней стенке бутылки объем прилитой (цилиндром или мерной колбой) воды до тех пор, пока бутылка не заполнится до плеча.

Растворы хранят в склянках с притертыми или резиновыми пробками. Так как при комнатной температуре удельная масса (плотность) воды несущественно отличается от единицы, то вместо взвешивания воду берут мерным цилиндром.

При приготовлении процентных растворов солей, содержащих кристаллизованную воду постоянного состава, в расчетах учитывают массу воды, т. е. массу навески водной соли увеличивают во столько раз, во сколько ее молекулярная масса больше молекулярной массы безводной соли. Таким образом, чтобы приготовить 5%-й раствор сульфата меди из ее водной соли, нужно 75 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворить в 922 см<sup>3</sup> воды. Аналогичным образом готовят растворы кислот и щелочей.

Растворение концентрированных кислот и твердых щелочей всегда сопровождается выделением большого количества тепла, что может привести к разбрызгиванию раствора или растрескиванию стеклянной посуды. По этой причине гидроксид натрия или калия растворяют в фосфорных или термостойких химических стаканах в вытяжном шкафу при перемешивании и охлаждении.

Следует отметить, что приготовление объемных растворов жидкостей связано с затруднениями в расчетах, вызванных тем, что при смешивании разных жидкостей может изменяться их суммарный объем вследствие межмолекулярного взаимодействия веществ. В связи с этим кратность раствора в большинстве случаев не пропорциональна концентрации вещества. В таких случаях следует пользоваться справочными таблицами (приложение 1–3).

Для приготовления процентных растворов из жидких исходных веществ с известным удельным весом берут пипеткой или мерным цилиндром указанное в приложении 1 количество раствора и доводят его в литровой мерной колбе дистиллированной водой до метки, закрывают и, взбалтывая, перемешивают.

Обычно готовят самый концентрированный раствор и в дальнейшем получают все другие приведенные в таблице концентрации его разбавлением.

Вещества с удельным весом больше единицы обязательно следует наливать в колбу, наполненную не менее чем на 1/3 дистиллированной водой.

**Приготовление эталонных (образцовых) растворов.** Эталонные (образцовые) растворы готовят из высокочистых химических реактивов квалификации ос.ч. (особо чистые), х. ч. (химически чистые) или государственных стандартных образцов.

Концентрация рабочих эталонных растворов обычно составляет  $10^{-2}$ – $10^{-8}$  г/см<sup>3</sup>. Взять точную навеску для приготовления таких растворов достаточно сложно, кроме того, при хранении они быстро портятся. В связи с этим в лабораторной практике готовят сначала более концентрированные исходные (запасные) образцовые растворы с содержанием  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>, из которых в день анализа получают путем разбавления эталонные рабочие растворы нужной концентрации.

Массу навески вещества, необходимого для приготовления эталонного исходного раствора ( $\text{г} \cdot \text{см}^3$ ), рассчитывают по формуле

$$m = \frac{M \cdot T \cdot V}{A},$$

где  $m$  — навеска вещества, г;  $M$  — молекулярная масса вещества;  $T$  — необходимое содержание элемента или вещества, г/см<sup>3</sup>;  $V$  — объем приготавливаемого раствора, мл;  $A$  — атомная (ионная или молекулярная) масса определяемого вещества, г.

Допустим, для спектрофотометрического определения нитратного азота необходимо приготовить 100 см<sup>3</sup> стандартного раствора  $\text{KNO}_3$  с содержанием азота  $10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>. Подставляя значение молекулярной массы ( $M$ )  $\text{KNO}_3$  — 101,1 и атомной массы ( $A$ ) азота — 14, находим

$$m = \frac{101,1 \cdot 0,001 \cdot 100}{14} = 0,722 \text{ г.}$$

Если нужно приготовить 100 см<sup>3</sup> эталонного раствора этой же соли с содержанием 10<sup>-3</sup> г/см<sup>3</sup> нитратов (*M* нитрат-иона равна 62), то масса навески будет равна  $\frac{101,1 \cdot 0,001 \cdot 100}{62} = 0,163$  г.

**Приготовление нормальных растворов.** Нормальность раствора выражают числом грамм-эквивалентов вещества в 1 дм<sup>3</sup> раствора. Для приготовления нормальных растворов используют мерные колбы на 0,5–2 дм<sup>3</sup> или предварительно отградуированные бутылки емкостью 5–20 дм<sup>3</sup>.

Чтобы приготовить, например, 1 н. раствор хлорида калия, отвешивают на технических весах 74,56 г (г-эquiv) соли и переносят в мерную колбу объемом 1 дм<sup>3</sup>. Затем наливают в колбу около половины объема дистиллированной воды и перемешивают до полного растворения соли, после чего объем раствора доводят до метки и тщательно перемешивают.

Для приготовления нормальных растворов кислот и оснований необходимо знать химизм протекающих реакций. Так, при взаимодействии фосфорной кислоты с раствором гидроксида калия в зависимости от соотношения кислоты и основания могут образовываться соли: КН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub>, К<sub>2</sub>НРO<sub>4</sub> и К<sub>3</sub>РO<sub>4</sub>. Эквивалентная масса КОН равна 56,1 г. Эквивалентная масса фосфорной кислоты в случае образования однозамещенного фосфата калия равна ее молекулярной массе — 98 г, двухзамещенного — 49 г, трехзамещенного — 32,7 г. Отсюда для приготовления 1 дм<sup>3</sup> 1 н. раствора фосфорной кислоты в первом случае необходимо взять 98 г (54 см<sup>3</sup>), во втором — 49 г (27 см<sup>3</sup>), в третьем — 32,7 г (18 см<sup>3</sup>) 98%-й Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub>. Для приготовления 1 дм<sup>3</sup> 1 н. серной кислоты необходимо взять 49,04 г (г-эquiv) Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Раствор готовят следующим образом. В мерную колбу объемом 1 дм<sup>3</sup> приливают примерно 0,5 л дистиллированной воды, а затем мерным цилиндром добавляют 27,8 см<sup>3</sup> (49 г) 98%-й Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После перемешивания и охлаждения раствор доводят до метки.

**Приготовление титрованных растворов.** Титрованный раствор — основной рабочий раствор в объемном анализе. Поскольку содержание определяемого вещества рассчитывают по объему титрованного раствора, израсходованного на титрование, достоверность анализа зависит от тщательности его приготовления. Концентрация титрованного раствора должна быть определена с высокой точностью.

Титрованные растворы обычно готовят в тщательно вымытых бутылках емкостью 5–20 дм<sup>3</sup>. Растворы, разлагающиеся под действием света, готовят в бутылках из темного (коричневого) стекла или обернутых в черную бумагу. Титрованные растворы должны быть изолированы от атмосферного воздуха, так как из них могут поглощаться аммиак,

углекислота и другие газы. Бутыль плотно закрывают корковой или резиновой пробкой, снабженной трубкой с поглотителем аскаритом или натронной известью.

Для приготовления титрованных растворов можно использовать безводные и водные химически чистые (х. ч.) или чистые для анализа (ч. д. а.) вещества. Если для работы используют безводные химически чистые соли (например,  $KCl$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $AgNO_3$  и др.), то их навеску рассчитывают исходя из химической формулы с точностью до 0,0002 г. Массу навески для приготовления необходимого количества раствора рассчитывают по формуле

$$m = V \cdot \Theta \cdot n,$$

где  $m$  — навеска, г;  $V$  — объем приготавливаемого раствора, л;  $\Theta$  — эквивалентная масса вещества, г;  $n$  — нормальность раствора.

Например, для приготовления 2 дм<sup>3</sup> 0,1 н. раствора  $KI$  ( $M$  166,01) на аналитических весах отвешивают 33,202 г ( $m = 2 \cdot 0,1 \cdot 166,01 = 33,202$ ) йодида калия, помещают в мерную колбу, растворяют сначала в небольшом объеме дистиллированной воды, а затем объем раствора доводят водой до 2 дм<sup>3</sup>.

Если титрованные растворы готовят из водных растворов солей, имеющих непостоянный состав кристаллизованной воды, и веществ, содержащих трудноотделимые примеси (например,  $KOH$  и  $NaOH$  постоянно содержат примеси карбонатов натрия и калия), то сначала из них готовят растворы с приближенной концентрацией (молярные и нормальные), а затем точно устанавливают концентрацию (титр) приготовленного раствора и вводят коэффициент поправки к концентрации. Коэффициент поправки ( $K$ ) показывает, на сколько концентрация приготовленного раствора отличается от заданной, т. е. выражает отношение реальной концентрации к заданной и показывает, на сколько нужно умножить объем приготовленного раствора, чтобы получить объем раствора точно заданной концентрации, или на сколько следует умножить заданную нормальность (молярность), чтобы получить фактическую.

**Приготовление титрованных растворов из фиксаналов.** Для быстрого приготовления точных растворов наиболее удобно пользоваться фиксаналом (стандарт-титр). Он представляет собой стеклянную запаянную ампулу, содержащую строго определенное количество вещества в сухом (карбонат натрия, перманганат калия, щавелевая кислота и др.) или в жидком (растворы кислот и оснований) виде. Фиксаналы изготавливают в заводских условиях в специальных лабораториях. Продаются

они в картонных коробках, содержащих по 10 ампул, на каждой из которых имеется надпись с указанием формулы и количества вещества.

Исходные вещества, содержащиеся в фиксанале, соответствуют квалификации х. ч. или ч. д. а. В каждой ампуле обычно содержится 0,1 г-экв, реже — 0,01 г-экв. При растворении содержимого ампулы в 1 дм<sup>3</sup> получают 0,1 н. растворы. Фиксаналы, в которых вещество находится в сухом виде, и фиксаналы кислот хорошо сохраняются длительное время. Срок годности фиксаналов щелочей не превышает 6 месяцев вследствие выщелачивания стекла и образования осадка аморфной соли кремниевой кислоты.

Для приготовления титрованного раствора из фиксанала предварительно вымытую дистиллированной водой ампулу разбивают над воронкой бойком, а ее содержимое переносят в мерную колбу. Затем в верхней части ампулы пробивают стеклянной палочкой другое отверстие и через него внутренние стенки ампулы тщательно ополаскивают водой. Аккуратно приготовленный титрованный раствор достаточно точен и не требует введения поправки к концентрации.

В случае, если растворы из фиксаналов приготавливают в немерной посуде (градуированных бутылках и склянках), требуется дополнительно установить титр раствора или поправки к концентрации раствора.

**Установление точной концентрации (титра) раствора.** Титр, нормальность, молярность и коэффициент поправки титрованного раствора устанавливают по раствору (приготовленному из фиксанала), нормальность которого точно известна благодаря введению поправочного коэффициента, а также путем титрования взятой на аналитических весах навески вещества, химический состав которого строго соответствует его формуле.

Так, если имеется титрованный раствор, приготовленный из фиксанала ( $K = 1$ ), то коэффициент поправки к концентрации исследуемого раствора рассчитывают по формуле

$$K_{\Phi} = \frac{V}{V_x},$$

где  $V$  — объем раствора, приготовленного из фиксанала, см<sup>3</sup>;  $V_x$  — объем исследуемого раствора, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>.

Установленная с помощью коэффициента поправки точная концентрация (нормальность, молярность, титр) приготовленного приближенного раствора может служить в дальнейшем для установления других приближенных растворов.

Коэффициент поправки  $K_n$  вновь приготовленного приближенного раствора по приближенному раствору с ранее установленным поправочным коэффициентом  $K_1$  определяют по формуле

$$K_n = \frac{V \cdot K_1}{V_x},$$

где  $V$  — объем раствора точно установленной концентрации,  $\text{см}^3$ ;  $K_1$  — коэффициент поправки эталонного раствора;  $V_x$  — объем исследуемого раствора, израсходованного на титрование эталонного раствора,  $\text{см}^3$ .

Например, требуется установить коэффициент поправки к титру приготовленного 0,1 н. раствора щелочи по приближенному 0,1 н. раствору кислоты, имеющему коэффициент поправки концентрации  $K_1 = 0,985$ . Допустим, на титрование 25  $\text{см}^3$  кислоты пошло 25,8  $\text{см}^3$  щелочи, в этом случае коэффициент поправки к концентрации щелочи  $K_n = 25 \cdot 0,985 / 25,8 = 0,955$ .

При приготовлении титрованных растворов из концентрированных растворов кислот берут указанные в приложении 2 их количества (в зависимости от заданной нормальности и объема) и разбавляют водой в мерной колбе до черты. От взаимодействия воды с кислотой (особенно серной) наблюдается сильное разогревание раствора, ему дают остыть до комнатной температуры и лишь после этого доливают колбу до метки, закрывают пробкой и, взбалтывая, перемешивают; если после взбалтывания уровень раствора опустился ниже метки, в колбу снова доливают (каплями) воду до метки и опять взбалтывают ее содержимое (плавно переворачивая несколько раз горлышком вниз).

Коэффициент поправки к концентрации приготовленной кислоты устанавливают по титрованному раствору гидроксида натрия, тетрабората натрия (буре) или карбоната натрия (соде).

**Установление титра кислот.** Для установления точной концентрации и молярных растворов кислот используют фиксаналы щелочей или гидролитически щелочные соли с большой молекулярной массой постоянного химического состава. Наиболее удобен для этих целей тетраборат натрия или карбонат натрия. Для получения тетрабората натрия, химический состав которого точно соответствует формуле  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , его перекристаллизовывают из насыщенного при температуре  $+57\dots+60^\circ\text{C}$  раствора. При более высокой температуре раствора бора теряет часть кристаллизационной воды и ее молекулярная масса может меняться. Насыщенный раствор буре сначала фильтруют, а затем фильтрат охлаждают до температуры  $+10\dots+15^\circ\text{C}$ . Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают (лучше через воронку Бюхнера)

и сушат фильтровальной бумагой до тех пор, пока мелкие кристаллы буры не будут прилипать к стеклянной палочке. Хранят тетраборат натрия в герметичных стеклянных банках.

Большая молекулярная (381,4) и эквивалентная (190,7) масса тетрабората натрия позволяет уменьшить ошибку при взвешивании и достаточно точно приготовить растворы заданной нормальности.

Для установления титра по буре ее раствор готовят такой же нормальности, как и приближенный раствор кислоты, концентрация которой подлежит определению. Так как взять точно рассчитанную навеску на аналитических весах достаточно трудно, обычно берут навеску, близкую к расчетной, и вводят коэффициент поправки к титру (нормальности).

Например, для приготовления 200 см<sup>3</sup> 0,01 н. раствора буры необходимо взять навеску 0,3814 г. На аналитических весах была взята навеска буры 0,3865 г. Отсюда коэффициент поправки к нормальности буры равен 1,013 (0,3865 / 0,3814), а нормальность приготовленного раствора — 0,01013. Следует отметить, что при более концентрированных растворах буры (0,1 н. или 1 н.) или больших объемах коэффициент поправки вследствие уменьшения различия между расчетной и взятой навеской приближается к единице и им можно пренебречь.

Для установления нормальности кислот в 2–3 конические колбы емкостью 150–200 см<sup>3</sup> наливают (точно отградуированной пипеткой или из бюретки) по 20 или 25 см<sup>3</sup> раствора буры, добавляют по 2–3 капли раствора индикатора метилового оранжевого и титруют раствором кислоты. Коэффициент поправки к концентрации кислоты находят по формуле

$$K_n = \frac{V \cdot K_1}{V_x},$$

где  $V$  — объем раствора тетрабората натрия, см<sup>3</sup>;  $K_1$  — коэффициент поправки к концентрации раствора буры;  $V_x$  — объем кислоты, израсходованной на титрование буры, см<sup>3</sup>.

Если нормальность раствора кислоты устанавливают по точно приготовленному раствору карбоната натрия, то перед взятием навески соль предварительно высушивают при температуре +146,8...+156,8 °С.

**Установление нормальности раствора щелочи по титрованному раствору кислоты.** В 2–3 конические колбы емкостью 150–200 см<sup>3</sup> наливают по 20 или 25 см<sup>3</sup> точно приготовленного (из фиксанала) раствора серной или соляной кислоты и титруют раствором щелочи до перехода оранжево-розовой окраски в желто-зеленую. Затем добавляют по 2–3 капли раствора фенолфталеина и титруют до появления розовой

окраски. Коэффициент поправки рассчитывается дважды (по метиловому оранжевому и по фенолфталеину):

$$K_n = \frac{V \cdot K_1}{V_2},$$

где  $V$  — объем титрованной кислоты,  $\text{см}^3$ ;  $K_1$  — коэффициент поправки к концентрации кислоты (для кислоты, приготовленной из фиксанала,  $K_1 = 1$ );  $V_2$  — объем щелочи, израсходованной на титрование,  $\text{см}^3$ .

Расхождение между коэффициентами поправки щелочи, установленными по метиловому оранжевому и по фенолфталеину, свидетельствуют о загрязнении щелочи карбонатами.

Допустим, на титрование  $25 \text{ см}^3 0,1 \text{ н.}$  раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , имеющего поправку к титру  $1,018$  (т. е.  $25 \text{ см}^3 0,1018 \text{ н.}$  раствора кислоты), израсходовано  $25,3 \text{ см}^3 0,1 \text{ н.}$  раствора  $\text{NaOH}$ . Отсюда коэффициент поправки щелочи равен  $(25 \cdot 1,018 / 25,3) = 1,006$ , а ее концентрация —  $0,1006 \text{ н.}$

## ТЕМА 2

# АГРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВЫ

Агрохимический анализ почвы используется для определения в почве содержания питательных элементов питания, потребности в удобрениях, а также для изучения тех свойств почвы, которые определяют необходимость применения удобрений и проведения химической мелиорации почв (поглотительная и буферная способность почвы, реакция почвы и т. д.).

## Отбор почвенных проб и подготовка их к анализу

Для проведения аналитической работы важно правильно взять пробу почвы.

В полевых опытах при площади опытной делянки до 20 м<sup>2</sup> один смешанный образец отбирается не менее чем из 5 проб, 20–100 м<sup>2</sup> — из 10–15, а при площади более 100 м<sup>2</sup> — не менее чем из 20 проб. В стационарных опытах, кроме того, в год закладки отбираются почвенные образцы по профилю почвы. Для этого вырываются почвенные разрезы на одной из делянок каждого повторения и отбирается по одному смешанному образцу, который составляется на дерново-подзолистых почвах из 10 индивидуальных проб.

Методика отбора почвенных проб при проведении агрохимического картирования почвы рассматривается при прохождении курса «Агрохимическое обслуживание сельского хозяйства».

Для взятия пробы из вегетационных сосудов пользуются специальным небольшим буром, шпателем или ножом, стараясь отобрать почву со всей глубины сосуда. Пробу почвы берут из 5–6 мест.

Агрохимический анализ почвы проводят со свежими или высушенными образцами. Результаты анализов пересчитывают на сухую почву, поэтому непременным условием является параллельное определение влажности почвы.

Поскольку в большинстве случаев невозможно провести анализы в день отбора образцов, их доводят до воздушно-сухого состояния. Это прекращает деятельность микроорганизмов, вызывающих значительные изменения агрохимических свойств почвы, которые могут происходить при хранении во влажном состоянии.

Сушку почвенных образцов проводят в специальных сушильных помещениях или камерах, оборудованных стеллажами. При этом в воздухе сушильных помещений должны отсутствовать пары аммиака и кислот.

После высушивания образцы размалываются. Большая часть агрохимических анализов требует измельчения почвы до частиц 2 мм. В отдельных случаях пробы просеивают через сито 1 мм или даже 0,25 мм. Методика подготовки почвенного образца к анализу указана при описании техники проведения конкретного анализа. Вся аналитическая работа проводится с двумя параллельными навесками.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЧВЫ, ПОДВИЖНОГО АЛЮМИНИЯ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ КИСЛОТНОСТИ

## 1.1. Определение реакции почв потенциометрическим методом

---



**Цель занятия.** Определить реакцию почвы потенциометрическим методом.

**Задание.** Изучить методику определения реакции почвы потенциометрическим методом.

---

В зависимости от состояния ионов водорода различают следующие виды кислотности почвы: актуальную (активную) и потенциальную (скрытую).

**Актуальная кислотность** обусловлена содержанием свободных ионов водорода в почвенном растворе и действует непосредственно на корневую систему и почвенные микроорганизмы. Ее величина и стабильность определяются прежде всего буферными свойствами почвы. Актуальная кислотность тесно связана с потенциальной. Определяется она в водной вытяжке и измеряется в единицах рН.

**Потенциальная кислотность** зависит от наличия ионов водорода и алюминия в почвенном поглощающем комплексе, обладающих способностью обмениваться на другие ионы, и подразделяется на обменную и гидролитическую.

Обменная кислотность определяется обработкой почвы раствором 1 М КСl. При этом в раствор вытесняются обменно-поглощенные ионы водорода и алюминия и происходит его подкисление. Однако однократной обработкой почвы нейтральной солью вытесняют лишь часть способных к обмену водородных ионов. Полную величину обменной кислотности можно установить многократной обработкой почвы раствором нейтральной соли.

По степени кислотности (рН в КС1) минеральные почвы подразделяются на следующие группы: I — сильнокислые (рН менее 4,5), II — среднекислые (рН 4,51–5,00), III — кислые (рН 5,01–5,5), IV — слабокислые (рН 5,51–6,00), V — близкие к нейтральным (рН 6,01–6,5), VI — нейтральные (рН 6,51–7,0), VII — слабощелочные (рН более 7,0).

Результаты определения обменной кислотности используются для определения доз извести.

**Принцип метода.** Потенциометрическое определение рН заключается в измерении электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента, состоящего из двух электродов: сравнения с известным потенциалом и измерительного. В качестве измерительных (индикаторных) электродов используют стеклянные и мембранные электроды, а в качестве электродов сравнения (вспомогательных) чаще всего хлорсеребряные электроды. Измерение ведется в широком диапазоне рН.



#### **Материалы и оборудование.**

1. Образцы почвы.
2. Технические весы.
3. Колбы вместимостью 200 см<sup>3</sup>, пипетки.
4. Ионметр или рН-метр.
5. 1 М раствор КС1 (74,56 г соли растворяют в 400–500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и доводят объем до 1 дм<sup>3</sup>; раствор должен иметь рН 5,6–6,0, в противном случае добавляют по каплям 10%-й НС1 или КОН до получения указанного значения рН).
6. Буферные растворы с точным значением рН для установки прибора готовят из фиксаналов или специальных таблеток.

**Ход анализа.** Из подготовленного для анализа образца на технических весах берут навеску почвы 30 г, помещают в бытовую банку или химический стакан и прибавляют 75 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (водная вытяжка) или 1 М раствора хлористого калия при отношении почвы к раствору 1:2,5.

Почву с раствором хорошо перемешивают в течение 1 мин на встряхивателе или электромеханической мешалке и в суспензии (без отстаивания жидкости) измеряют рН с помощью рН-метра. Для этого после настройки прибора в стаканчик с суспензией почвы погружают измерительный электрод и солевой контакт электрода сравнения и спустя 1,5 мин измеряют рН.

Торфяные почвы по степени кислотности (рН в КС1) подразделяются на группы: I — сильнокислые (рН менее 4), II — среднекис-

лые (рН 4,01–4,50), III — кислые (рН 4,51–5,0), IV — слабокислые (рН 5,01–5,50), V — близкие к нейтральным (рН 5,51–6,00), VI — нейтральные (рН 6,01–6,50), VII — слабощелочные (рН более 6,5).

Измерения рН суспензии проводят иономером лабораторным И-160МП или И-160.1МП. В качестве измерительного электрода, в зависимости от диапазона измерения рН и температуры анализируемого раствора, рекомендуется использовать измерительные электроды (ЭСЛ-43-07СР или ЭСЛ-63-07СР) или комбинированный электрод (например, ЭСКЛ-08М.1).

Перед проведением настройки войдите в режим измерения активности рХ, нажав кнопку «2/рХ».

Настройку приборов для измерения рН следует производить после проведения подготовительных операций, описанных в теме 1.

Для настройки приборов рекомендуется применять контрольные растворы, приготовленные из стандарт-титров по ГОСТ 8.135-2004.

Для настройки прибора в единицах рН используются два контрольных раствора с равными температурами. В качестве первого контрольного раствора следует использовать раствор, наиболее близкий к началу, второго раствора — наиболее близкий к концу диапазона измерения. Контроль настройки осуществляется по третьему контрольному раствору с температурой, равной температуре растворов при настройке, в режиме измерения активности рХ.

Для настройки по первому контрольному раствору произведите следующие действия.

Нажмите кнопку «9/НАСТР».

На дисплее отобразится информация для выбора способа настройки. Нажимая на кнопки «↑», «↓», выберите режим настройки «По растворам». Нажмите кнопку «ВВОД». На дисплее появится указание «Поместите электрод в первый раствор». Поместите электрод в первый раствор.

Промойте электродную систему. Поместите электродную систему в первый контрольный раствор и дождитесь установления значения ЭДС электродной системы (отображается в левом верхнем углу дисплея, например, «E = 130.9»). Нажмите кнопку «ВВОД».

На дисплее появится значение рН «XXX.XXX» с первой мигающей цифрой, где «XXX.XXX» — значение рН, автоматически выбранное прибором в соответствии с температурной зависимостью стандартных буферных растворов — рабочих эталонов рН. Введите значение рХ с помощью клавиатуры.

Нажатием кнопки «ВВОД» подтвердите значение рН первого раствора, автоматически выбранное прибором, или для точной настройки введите другое значение рН первого раствора.

Для ввода необходимой цифры в текущую мигающую цифру меню нажмите на одну из кнопок с соответствующей цифрой или на кнопки «↑», «↓» для циклического увеличения или уменьшения числа. Нажимая на кнопки «←» или «→» вы можете сдвигать курсор (мигающая цифра) в позицию слева или справа соответственно.

После ввода значения рН первого раствора нажмите кнопку «ВВОД».

На дисплее появится указание «Поместите электрод во второй раствор».

При работе приборов в узком диапазоне измерения рН ( $\pm 1$  рН) допускается выполнять настройку по одному раствору.

Для этого после появления на дисплее указания «Поместите электрод во второй раствор» нажмите кнопку «ОТМЕНА».

На дисплее отобразится информация с расчетом параметров настройки электродной системы по одному раствору.

Нажмите кнопку «ВВОД» для запоминания рассчитанных прибором параметров настройки электродной системы по одному раствору.

На дисплее отобразится информация о завершении настройки.

Нажатием на кнопки «↑», «↓» выберите пункт «Завершить».

Нажмите кнопку «ВВОД», или, если необходимо, повторите настройку.

После нажатия на кнопку «ВВОД» прибор переходит в режим измерения.

Для проведения измерений в широком диапазоне необходимо продолжить настройку по второму контрольному раствору.

После отображения на дисплее указания «Поместите электрод во второй раствор» кнопку «ОТМЕНА» не нажимайте. Процедура настройки по второму контрольному раствору аналогична настройке по первому раствору. После ввода значения рН второго раствора (нажатием на кнопку «ВВОД») на дисплее появится указание «Поместите электрод в третий раствор». Если предполагается измерять пробы при той же температуре, что и температура контрольных растворов при настройке, нажмите кнопку «ОТМЕНА». На дисплее отобразится информация с расчетом параметров настройки электродной системы по двум растворам. Нажмите кнопку «ВВОД» для запоминания рассчитанных прибором параметров настройки электродной системы по двум растворам. На дисплее отобразится информация о завершении настройки. Нажатием на кнопки «↑», «↓» выберите пункт «Завершить». Нажмите кнопку «ВВОД».

## 1.2. Определение обменной кислотности и подвижного алюминия по А. В. Соколову



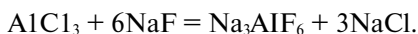
**Цель занятия.** Определить обменную кислотность и содержание подвижного алюминия.

**Задание.** Освоить методику определения обменной кислотности содержания подвижного алюминия.

В кислых почвах при  $\text{pH} < 5,0$ – $5,3$  наряду с ионами водорода в обменно-поглощенном состоянии содержатся ионы алюминия, обладающие высокой токсичностью. Выращиваемые на этих почвах культуры сильно страдают (особенно в молодом возрасте) как от избыточной кислотности, так и от легкоподвижных ионов алюминия.

Величина обменной кислотности и содержание подвижного алюминия — важные показатели агрохимической характеристики почвы.

**Принцип метода.** Общую обменную кислотность почвы, которая обуславливается ионами водорода, вытесненными из обменно-поглощенного состояния, и ионами водорода, образующимися при гидролизе хлорида алюминия (см. «Определение обменной кислотности»), устанавливают воздействием на нее 1 М раствором хлорида калия. При добавлении фторида натрия в отфильтрованную вытяжку содержащиеся в растворе ионы  $\text{Al}^{3+}$  взаимодействуют с анионом фтора с образованием осадка в виде комплексной соли — криолита ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). В результате осаждения алюминия дополнительно ионов водорода за счет гидролиза хлорида алюминия не образуется:



Благодаря этой реакции появляется возможность отдельно определить ионы  $\text{H}^+$  и ионы  $\text{Al}^{3+}$ . Титруя сначала первую порцию отфильтрованной вытяжки без добавления фторида натрия 0,02 М раствором  $\text{NaOH}$  (по фенолфталеину), определяют общую обменную кислотность, а затем во второй аликвоте вытяжки, протитровав после осаждения алюминия фторидом натрия, находят кислотность, которая обуславливается только обменно-поглощенными ионами водорода. По разности между результатами первого и второго титрований определяют содержание в почве обменно-поглощенного алюминия.



### Материалы и оборудование.

1. 0,02 М раствор NaOH: 0,8 г ( $\pm 0,001$  г) NaOH, х. ч. растворяют в дистиллированной воде, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят до метки. Молярность 0,02 М раствора NaOH проверяют по титрованному 0,02 М раствору серной кислоты, приготовленной из стандарт-титра.

2. Фенолфталеин (индикатор), 1%-й спиртовой раствор.

3. 3,5%-й водный раствор NaF: 35 г ( $\pm 0,01$  г) NaF, х. ч. растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой, не содержащей CO<sub>2</sub>, и доводят водой до метки.

4. Кислота аскорбиновая: 0,02%-й раствор готовят в день проведения анализа.

5. Хромазурол-С — индикатор.

6. Соляная кислота ( $\rho$  1,19, х. ч. или ч. д. а.), разбавленная дистиллированной водой 1:1.

7. Алюминий металлический (ГОСТ 13736–68).

8. Кислота уксусная, ледяная, х. ч.

9. Ацетат натрия. ч. д. а.

**Ход анализа.** Навеску 40 г ( $\pm 0,1$  г) воздушно-сухой почвы переносят в колбу вместимостью 300–500 см<sup>3</sup> и приливают 100 см<sup>3</sup> 1 М раствора КС1. Содержимое колбы в течение 1 ч перемешивают на встряхивателе, затем фильтруют или перемешивают на встряхивателе в течение 10–15 мин, 1 сутки настаивают и фильтруют.

После этого в две конические колбы (параллельно) вместимостью 100–150 см<sup>3</sup> приливают пипеткой по 25 см<sup>3</sup> отфильтрованной вытяжки. Для почв легкого гранулометрического состава берут 50 см<sup>3</sup> почвенной вытяжки.

В одной колбе вытяжку оттитровывают 0,02 М раствором NaOH (реактив 1) в присутствии 2–3 капель фенолфталеина (реактив 2) до слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. По количеству израсходованного гидроксида натрия определяют общую обменную кислотность. В другую колбу прибавляют 1 см<sup>3</sup> 3,5%-го раствора NaF (реактив 3). Кипятят на электрической плитке 2–3 мин, охлаждают до комнатной температуры и оттитровывают после добавления 2–3 капель фенолфталеина 0,02 М раствором гидроксида натрия (реактив 1) до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

**Вычисление результатов.** Обменную кислотность (мг-экв/100 г почвы) при исходной навеске почвы в 40 г и взятом для титрования объеме вытяжки 25 см<sup>3</sup> вычисляют по формуле

$$pH_{\text{обм}} = \frac{V \cdot 0,02 \cdot 100}{10} = V \cdot 0,2.$$

Содержание подвижного алюминия (мг/100 г почвы) вычисляют по формуле

$$W = \frac{(V - V_1) \cdot N \cdot 100 \cdot 0,18}{m \cdot 10},$$

где  $V$  — объем 0,02 М раствора NaOH, пошедшего на первое титрование, см<sup>3</sup>;  $V_1$  — объем 0,02 М раствора NaOH, пошедшего на второе титрование, см<sup>3</sup> (после добавления NaF);  $N$  — содержание NaOH в 0,02 М растворе, мг-экв/см<sup>3</sup> (в 1 см<sup>3</sup> 0,02 М раствора гидроксида натрия содержится 0,02 мг-экв NaOH);  $m$  — масса почвы, соответствующая объему вытяжки, взятому для второго титрования, г; 100 — коэффициент для пересчета на 100 г почвы; 0,18 — коэффициент пересчета на алюминий, так как 1 см<sup>3</sup> 0,02 М NaOH соответствует 0,18 мг алюминия.

При исходной навеске почвы 40 г и взятом для титрования объеме вытяжки, равном 25 см<sup>3</sup>, приведенная формула примет вид

$$W = \frac{(V - V_1) \cdot 0,02 \cdot 100 \cdot 0,18}{10} = (V - V_1) \cdot 0,036.$$

### 1.3. Фотоколориметрическое определение подвижного (обменного) алюминия по методу ЦИНАО



**Цель занятия.** Определить содержание подвижного алюминия фотоколориметрическим методом.

**Задание.** Освоить методику определения подвижного алюминия.

---

При внесении азотных и калийных удобрений обменный алюминий легко переходит в почвенный раствор. Содержащиеся в поч-

венном растворе ионы  $Al^{3+}$  оказывают токсичное воздействие на культурные растения: корни под влиянием избытка алюминия приобретают уродливую форму; ионы алюминия препятствуют поступлению фосфат-ионов, в результате растения отстают в росте и развитии. Ионы алюминия в почве переходят в неактивное состояние под воздействием известкования и систематического применения органических удобрений.

**Принцип метода.** Хромазуrol-С в определенных условиях кислотности среды образует с  $Al^{3+}$  внутрикомплексное оранжевое соединение. По интенсивности окраски раствора при фотоколориметрировании устанавливают концентрацию алюминия, определению мешают ионы железа со степенью окисления +3 ( $Fe^{3+}$ ). Отрицательное влияние этих ионов предотвращается восстановлением  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$  аскорбиновой кислотой. Для создания слабокислой реакции (рН 5,8), оптимальной для развития окраски, используют ацетатный буферный раствор.



#### **Материалы и оборудование.**

1. 0,02 М раствор NaOH: 0,8 г ( $\pm 0,001$  г) NaOH, х. ч. растворяют в дистиллированной воде, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят до метки. Молярность 0,02 М раствора NaOH проверяют по титрованному 0,02 М раствору серной кислоты, приготовленной из стандарт-титра.

2. 1 М раствор KCl.

3. Фенолфталеин (индикатор), 1%-й спиртовой раствор.

4. 3,5%-й водный раствор NaF: 35 г ( $\pm 0,01$  г) NaF, х. ч. растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой, не содержащей CO<sub>2</sub>, и доводят водой до метки.

5. Кислота аскорбиновая: 0,02%-й раствор готовят в день проведения анализа.

6. Хромазуrol-С — индикатор.

7. Соляная кислота (ρ 1,19, х. ч. или ч. д. а.), разбавленная дистиллированной водой 1:1.

8. Алюминий металлический (ГОСТ 13736–68).

9. Кислота уксусная, ледяная, х. ч.

10. Ацетат натрия. ч. д. а.

**Ход анализа.** Из вытяжки, приготовленной для определения обменной кислотности (см. п. 1.2), отбирают пипеткой 1 см<sup>3</sup> фильтрата в стаканы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 25 см<sup>3</sup> 0,02%-го раствора аскорбиновой кислоты и содержимое тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Затем из бюретки прибавляют 49 см<sup>3</sup> 1 М раствора КС1, перемешивают и приливают 25 см<sup>3</sup> рабочего окрашивающего раствора и снова перемешивают.

Фотоколориметрирование окрашенного раствора проводят не ранее чем через 10 мин и не позднее чем через 30 мин после окрашивания раствора в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 1 см, используя желто-зеленый светофильтр с длиной волны светопропускания 545 нм.

Оптическую плотность исследуемого раствора измеряют относительно нулевого раствора, содержащего все реактивы, кроме алюминия. Если оптическая плотность анализируемого раствора будет выходить за пределы градуировочного графика, то определение повторяют, разбавив исходный фильтрат в 10 раз. Для этого берут 10 см<sup>3</sup> почвенной вытяжки пипеткой, переносят в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки 1 М раствором КС1. В этом случае найденное по графику содержание подвижного алюминия увеличивают в 10 раз.

Приготовление 0,02%-го раствора аскорбиновой кислоты (реактив 1). 0,2 г ( $\pm 0,01$  г) реактива растворяют в дистиллированной воде и доводят его до объема 1 дм<sup>3</sup>. Раствор следует готовить в день проведения анализа.

Приготовление запасного окрашивающего раствора: 326 г ( $\pm 0,5$  г) ацетата натрия (СН<sub>3</sub>СООNa) растворяют примерно в 800 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, мерным цилиндром добавляют к раствору 5 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты и хорошо перемешивают. В полученной буферной смеси растворяют 1 г хромазуrola-C, после чего дистиллированной водой доводят объем раствора до 1 дм<sup>3</sup>, перемешивают и оставляют до следующего дня. Затем раствор отфильтровывают через плотный бумажный фильтр (белая лента) и хранят в склянке из темного стекла. Раствор можно использовать в течение 3 месяцев.

Для приготовления рабочего окрашивающего раствора (реактив 2) берут 8 объемов запасного окрашивающего раствора и разбавляют 92 объемами дистиллированной воды.

Приготовление исходного образцового раствора алюминия. навеску 0,450 г ( $\pm 0,001$  г) металлического алюминия помещают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> и приливают 10 см<sup>3</sup> разбавленной соляной кислоты (реактив 3), закрывают колбу клапаном Бунзена

(рис. 1) и после прекращения бурного выделения пузырьков водорода ставят на кипящую водяную баню до полного растворения алюминия. После этого колбу с раствором охлаждают, добавляют 37,5 г KCl, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученный раствор содержит 0,9 мг/см<sup>3</sup> алюминия. Хранят раствор в склянке с притертой пробкой до 1 года.

Приготовление рабочей шкалы растворов сравнения. Из исходного образцового раствора алюминия готовят рабочий образцовый раствор. Для этого 25 см<sup>3</sup> исходного образцового раствора переносят в мерную колбу на 250 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки 1 М раствором KCl. Полученный раствор содержит 0,09 мг/см<sup>3</sup> алюминия.

Шкалу растворов сравнения готовят в мерных колбах вместимостью 100 см<sup>3</sup>, отбирая мерной пипеткой объемы рабочего образцового раствора, указанные в табл. 1.

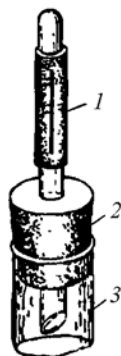


Рис. 1. Клапан Бунзена:  
1 — резиновая трубка с прорезью;  
2 — пробка каучуковая;  
3 — стеклянная трубка

Таблица 1. Приготовление шкалы образцовых растворов алюминия

Показатель	Номер колбы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем рабочего раствора, см <sup>3</sup>	0	4	12	24	32	40	48	56
Концентрация Al в растворах сравнения, мг/см <sup>3</sup>	0	0,0036	0,0108	0,0216	0,0288	0,0360	0,0432	0,050
Содержание Al в почве, мг/100г	0	0,9	2,7	5,4	7,2	9,0	10,8	12,6

Содержимое колб доводят 1 М раствором KCl до метки, закрывают пробками и тщательно взбалтывают. Растворы хранят в колбах с притертой пробкой не более 3 месяцев.

Для окрашивания растворов шкалы сравнения пипеткой отбирают по 1 см<sup>3</sup> из каждой колбочки шкалы образцовых растворов, окрашивают их точно так же, как и испытуемый раствор, и спустя 10 мин фотокolorиметрируют. По данным фотокolorиметрирования строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержание под-

вижного алюминия (мг/100 г почвы) или его концентрацию, которому соответствует данный образцовый раствор, а на оси ординат — показания оптической плотности.

**Вычисление результатов.** Содержание подвижного алюминия (мг/100 г почвы) в анализируемой почве находят по градуировочному графику растворов сравнения или по формуле

$$A1 = C \cdot 100/m,$$

где  $C$  — концентрация алюминия, найденная по градуировочному графику, мг/см<sup>3</sup>; 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы;  $m$  — масса почвы, соответствующая взятому объему вытяжки для фотоколориметрирования, г.

Допустимые расхождения параллельных определений от среднего арифметического не должны превышать 20 % при содержании алюминия до 3,5 мг/100 г почвы и 10 % — свыше 3,5 мг/100 г почвы.

## 1.4. Определение гидролитической кислотности

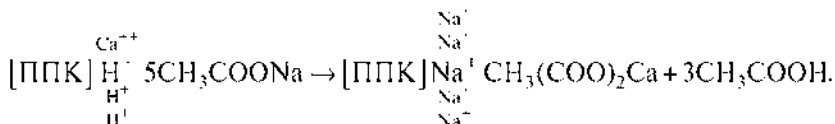


**Цель занятия.** Определить гидролитическую кислотность рН-метрическим методом и методом титрования.

**Задание.** Освоить методику определения гидролитической кислотности.

### 1.4.1. Определение гидролитической кислотности по Г. Каппену рН-метрическим методом в модификации ЦИНАО

**Принцип метода.** Метод основан на определении гидролитической кислотности при обработке почвы 1 М раствором уксуснокислого натрия при соотношении почвы и раствор 1:2,5 для минеральных почв и 1:50 для торфяных с последующим определением кислотности в полученной суспензии по величине рН.



Согласно уравнению равновесие гидролиза уксуснокислого натрия смещается вправо, что приводит к образованию дополнительного количества уксусной кислоты, которую и определяют либо титрованием щелочью, либо рН-метрически.

При обработке почвы раствором уксуснокислого натрия в раствор переходит большее количество ионов водорода, чем при действии нейтральных солей (КС1). Гидролитически щелочная соль взаимодействует как с ППК, так и с почвенным раствором, поэтому гидролитическая кислотность больше обменной и является суммой актуальной и потенциальной кислотности. Схема определения гидролитической кислотности по Н. П. Ремезову представлена на рис. 2.



### Материалы и оборудование.

1. М раствор уксуснокислого натрия с рН 8,3–8,4. 136 г соли ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) растворяют дистиллированной водой в мерной колбе 1000 см<sup>3</sup> и доводят ею объем до метки. Полученный раствор (проба — 20 см<sup>3</sup>) с одной каплей 1%-го фенолфталеина должен давать слабо-розовое окрашивание. Величину рН до требуемого значения (рН 8,3–8,4) доводят добавлением 10%-го раствора уксусной кислоты или 10%-го гидроксида натрия. Раствор хранится не более 3 дней.
2. Образцовые буферные растворы для настройки рН-метра с рН 4,01; 6,86; 9,18.
3. Фенолфталеин, 1%-й спиртовой раствор.

**Ход анализа.** Берут навеску 30 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 2 мм, пересыпают в банку или коническую колбу вместимостью 150–250 см<sup>3</sup> и приливают 75 см<sup>3</sup> 1 М раствора уксуснокислого натрия (реактив 1). Содержимое взбалтывают в течение 1 мин и оставляют на сутки. На следующий день суспензию снова взбалтывают в течение 1 мин и определяют рН. Показания рН-метра снимают с точностью до сотых долей. Стекланный электрод при переносе из одной почвенной суспензии в другую дистиллированной водой не обмывают. При необходимости определения гидролитической кислотности в тот же день взбалтывание в течение 1 мин и последующее отстаивание до следующего дня можно заменить взбалтыванием в течение 1 ч. Настройку рН-метра проводят ежедневно в начале работы по трем буферным растворам с рН 4,01; 6,86; 9,18.

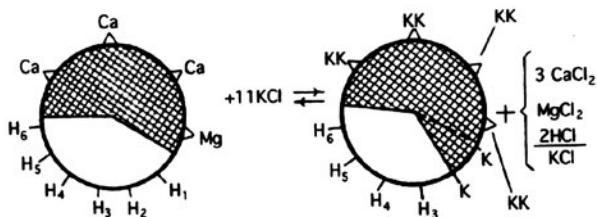


Рис. 2. Схема определения гидролитической кислотности по Н. П. Ремезову

**Вычисление результатов анализа.** Величину гидролитической кислотности находят по величине рН, пользуясь данными табл. 2 или 3 (при анализе торфяных почв).

Таблица 2. Перевод рН ацетатной вытяжки в единицы гидролитической кислотности для минеральных почв, мг-экв на 100 г почвы

рН суспензии	Сотые доли рН									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
6,0	17,3	16,9	16,6	16,2	15,8	15,5	15,2	14,9	14,5	14,2
6,1	13,9	13,6	13,3	13,1	12,8	12,5	12,2	12,0	11,7	11,5
6,2	11,2	11,0	10,8	10,5	10,3	10,1	9,84	9,64	9,44	9,23
6,3	9,04	8,83	8,65	8,45	8,28	8,11	7,92	7,76	7,59	7,41
6,4	7,28	7,11	6,97	6,81	6,69	6,53	6,38	6,25	6,11	5,98
6,5	5,85	5,73	5,61	5,48	5,37	5,25	5,14	5,03	4,92	4,82
6,6	4,71	4,61	4,52	4,42	4,32	4,23	4,14	4,05	3,96	3,82
6,7	3,79	3,71	3,63	3,56	3,48	3,40	3,33	3,26	3,19	3,13
6,8	3,05	2,99	2,92	2,86	2,80	2,74	2,68	2,62	2,57	2,52
6,9	2,46	2,41	2,35	2,31	2,25	2,21	2,16	2,11	2,07	2,02
7,0	1,98	1,94	1,90	1,86	1,82	1,78	1,74	1,70	1,67	1,63
7,1	1,60	1,56	1,53	1,50	1,46	1,43	1,40	1,37	1,34	1,31
7,2	1,28	1,26	1,23	1,20	1,18	1,15	1,13	1,10	1,08	1,06
7,3	1,03	1,01	0,99	0,97	0,95	0,93	0,91	0,89	0,87	0,85
7,4	0,83	0,81	0,80	0,78	0,76	0,75	0,73	0,72	0,70	0,68
7,5	0,67	0,66	0,64	0,63	0,61	0,60	0,59	0,58	0,56	0,55
7,6	0,54	0,53	0,52	0,51	0,49	0,48	0,47	0,46	0,45	0,44
7,7	0,43	0,43	0,42	0,41	0,40	0,39	0,38	0,37	0,37	0,36
7,8	0,35	0,34	0,33	0,33	0,32	0,31	0,31	0,30	0,29	0,29
7,9	0,28	0,28	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23
8,0	Менее 0,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—

По величине гидролитической кислотности можно определить полные дозы извести. Для этого величину гидролитической кислотности  $H_r$ , выраженную в м-экв в 100 г почвы, умножают на коэффициент 1,5. Доза  $\text{CaCO}_3$  т/га =  $H_r \cdot 1,5$ .

Указанная формула получается в результате следующих расчетов. Для нейтрализации 1 мг-экв кислотности (ионов  $\text{H}^+$ ) на 100 г почвы требуется 1 мг-экв  $\text{CaCO}_3$  или 50 мг  $\text{CaCO}_3$ , а на 1 кг — 500 мг  $\text{CaCO}_3$ . Умножив эту величину на массу пахотного слоя 1 га почвы (3 000 000 кг) и разделив на 1 000 000 000 (для пересчета миллиграммов в тонны), получим:

$$\text{доза } \text{CaCO}_3 = \frac{H_r \cdot 500 \cdot 3000000}{1000000000} = 1,5.$$

Например,  $H_r$  равна 5,23 м-экв в 100 г почвы, тогда доза  $\text{CaCO}_3$  равна  $5,23 \cdot 1,5 = 7,8$  т/га.

Таблица 3. Перевод pH ацетатной вытяжки в единицы гидролитической кислотности для торфяных почв, м-экв на 100 г почвы

pH суспензии	Сотые доли pH										
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	
6,7	145	142	138	135	132	129	127	124	121	118	
6,8	116	113	110	108	106	103	101	98,7	96,5	94,4	
6,9	92,3	90,2	88,2	86,3	84,4	82,5	80,6	78,8	77,1	75,4	
7,0	73,7	72,1	70,5	68,9	67,4	65,9	64,4	63,3	61,6	60,2	
7,1	58,8	57,5	56,3	55,0	53,8	52,6	51,4	50,3	49,2	48,1	
7,2	47,0	45,9	44,9	43,9	42,9	42,0	41,1	40,2	39,3	38,4	
7,3	37,5	36,7	35,9	35,1	34,3	33,5	32,8	32,1	31,3	30,6	
7,4	29,9	29,3	28,7	28,0	27,4	26,8	26,2	25,6	25,0	24,5	
7,5	23,9	23,4	22,9	22,4	21,9	21,4	20,9	20,4	20,0	19,5	
7,6	19,1	18,7	18,3	17,9	17,5	17,1	—	—	—	—	

### 1.4.2. Определение гидролитической кислотности почвы по Каппену методом титрования

**Принцип метода.** Почву, как и при определении гидролитической кислотности, по Каппену pH-метрическим методом в модификации ЦИНАО обрабатывают 1М раствором уксуснокислого натрия при соотношении почвы и раствора 1:2,5 для минеральных почв и 1:50 для торфяных.

В результате реакций часть ионов натрия переходит из раствора в поглощающий комплекс; одновременно равновесие гидролиза ук-

суснонокислого натрия смещается вправо, что приводит к образованию дополнительного количества уксусной кислоты (эквивалентного натрию, пошедшему на вытеснение ионов водорода), которое и определяют титрованием щелочью. По затраченной на титрование щелочи судят о величине кислотности почвы.

Таким образом, определение гидролитической кислотности — это определение суммы актуальной и потенциальной, т. е. всей почвенной кислотности, что необходимо знать, чтобы правильно рассчитать норму извести для ее нейтрализации. Результаты этого определения используют как для установления возможной эффективности известкования, так и для прогноза действия фосфоритной муки.



### Материалы и оборудование.

1. Уксуснокислый натрий, 1 н. раствор. 136 г соли  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  растворяют в мерной литровой колбе дистиллированной водой и доводят ее до черты. Полученный раствор (проба — 20 мл) от одной капли фенолфталеина должен давать слабо-розовое окрашивание. Если раствор после прибавления к нему индикатора остается бесцветным, к нему доливают 0,1 н. щелочи  $\text{NaOH}$  до тех пор, пока с одной каплей фенолфталеина не будет получаться слабо-розовое окрашивание. Когда, наоборот, приготовленный раствор окрашивается в интенсивно розовый цвет, к нему понемногу добавляют 10%-ю уксусную кислоту, пока интенсивно-розовая окраска не перейдет в слабо-розовую.
2. Фенолфталеин, 1%-й спиртовой раствор.
3. Щелочь, 0,1 н. раствор.

**Ход анализа.** Навеску почвы 40 г помещают в колбу емкостью 250–300 см<sup>3</sup> и приливают в нее 100 см<sup>3</sup> 1 н. раствора уксуснокислого натрия (реактив 1). Содержимое колбы взбалтывают в течение 1 ч, затем фильтруют через сухой складчатый фильтр, перенося на него как можно больше почвы.

Первые мутные порции фильтрата отбрасывают. 50 см<sup>3</sup> фильтрата пипеткой переносят в коническую колбочку на 150–200 см<sup>3</sup>, приливают туда же 2–3 капли фенолфталеина (реактив 2) и титруют на холоде 0,1 н. раствором щелочи (реактив 3) до не исчезающей в течение 1 мин слабо-розовой окраски.

**Вычисление результатов анализа.** Расчет проводят по формуле

$$H_r = \frac{a \cdot 1,75 \cdot 100}{10 \cdot n},$$

где  $H_r$  — гидролитическая кислотность, мг-экв. на 100 г почвы;  $a$  — количество 0,1 н. щелочи, израсходованной на титрование, см<sup>3</sup>; 10 — для перехода от числа см<sup>3</sup> 0,1 н. щелочи к миллиэквивалентам (1 см<sup>3</sup> 0,1 н. щелочи отвечает 0,1 мг-экв. Н-ионов);  $n$  — навеска почвы, г, соответствующая объему фильтра, взятого для титрования; 100 — множитель для пересчета результатов на 100 г почвы; 1,75 — коэффициент; поправка на неполноту вытеснения ионов водорода при однократной обработке почвы уксуснокислым натрием (экспериментально установлено, что величина гидролитической кислотности в 1,5–2 раза больше определяемой при однократной обработке).

Результаты вычислений заносятся в табл. 4.

Таблица 4. **Форма отчета к занятию 1**

Номер образца	Обменная кислотность	Содержание подвижного алюминия, мг/100 г почвы	Гидролитическая кислотность	Доза извести по гидролитической кислотности, т/га

## Контрольные вопросы

1. Какие виды кислотности определяют в почве?
2. Как определяется обменная кислотность?
3. На какие группы подразделяются почвы по обменной кислотности?
4. Каким методом определяется подвижный алюминий в почве?
5. Каким методом определяется гидролитическая кислотность?
6. Как рассчитываются дозы извести по гидролитической кислотности?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ПОГЛОЩЕННЫХ ОСНОВАНИЙ ПО КАППЕНУ – ГИЛЬКОВИЦУ



**Цель занятия.** Освоить метод определения суммы поглощенных оснований.

**Задание.** Определить сумму поглощенных оснований. Рассчитать степень насыщенности почв основаниями.

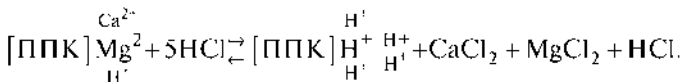


### Материалы и оборудование.

- 0,1 М раствор, HCl 8 см<sup>3</sup> концентрированной HCl, плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят объем дистиллированной водой до метки. Титр полученной кислоты устанавливают по титрованному 0,1 М раствору NaOH.
- 1%-й спиртовой раствор фенолфталеина.
- 0,1 М раствор NaOH (готовят из фиксанала).
- Почвенные образцы, весы, колбы, пипетки, электрическая плитка.

**Принцип метода.** Поглотительная способность почвы имеет важное значение для питания растений и взаимодействия между почвой и внесенными удобрениями. Поглощенные основания определяют реакцию почвенного раствора и питательный режим почвы в целом.

Метод основан на обработке почвы 0,1 М раствором HCl, при этом часть кислоты идет на вытеснение и нейтрализацию поглощенных оснований, а остаток ее учитывается титрованием 0,1 М раствором NaOH. По разности между взятым и оставшимся количеством HCl находят часть кислоты, которая израсходовалась на вытеснение и нейтрализацию поглощенных оснований:



**Ход анализа.** На технохимических весах берут навеску почвы 20 г, помещают ее в колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> или бутылку на 500 см<sup>3</sup>, приливают из пипетки или бюретки 150 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора HCl (реак-

тив 1). Колбу или бутылку закрывают пробкой и взбалтывают в течение 1 ч на встряхивателе и оставляют на 24 ч для взаимодействия кислоты с почвой. По истечении этого срока суспензию хорошо взбалтывают и фильтруют через складчатый фильтр. Первые мутные порции фильтрата отбрасывают или перефильтровывают.

Из полученного фильтрата берут пипеткой 50 см<sup>3</sup>, помещают в коническую колбу на 100 см<sup>3</sup>, кипятят 1–3 мин на газовой горелке или на электрической плитке, прибавляют 2 капли фенолфталеина (реактив 2), затем горячий раствор титруют 0,1 М раствором гидроксида натрия (реактив 3) до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Сумму обменных оснований вычисляют по формуле

$$S = \frac{(V_1 \cdot K_{\text{HCl}} - V_2 \cdot K_{\text{NaOH}}) \cdot 100 \cdot 0,1}{m},$$

где  $S$  — сумма обменных оснований, мг-экв на 100 г почвы;  $V_1$  — объем фильтрата на 0,1 М раствора HCl, взятого для титрования, см<sup>3</sup>;  $K_{\text{HCl}}$  — поправка к титру HCl;  $V_2$  — объем 0,1 М раствора NaOH, пошедшего на титрование 50 см<sup>3</sup> вытяжки, см<sup>3</sup>;  $K_{\text{NaOH}}$  — поправка к титру NaOH; 100 — коэффициент пересчета результатов анализа на 100 г почвы; 0,1 — коэффициент перевода в миллиграмм-эквиваленты;  $m$  — навеска почвы, соответствующая объему фильтрата, взятому для титрования 0,1 М NaOH, г.

**Расчет степени насыщенности почв основаниями.** Результаты определения гидролитической кислотности и суммы поглощенных оснований используют для вычисления емкости катионного обмена (ЕКО или Т) в миллиэквивалентах на 100 г почвы и степени насыщенности оснований  $V$  (%).

Емкость катионного обмена — поглощательная способность всех катионов, включая ионы водорода. Рассчитывается по формуле

$$T = S + H_r,$$

где  $S$  — сумма поглощенных оснований;  $H_r$  — гидролитическая кислотность (т. е. сумма всех ионов  $H^+$  и  $Al^{3+}$ , находящихся в почве), мг-экв на 100 г почвы.

Емкость катионного обмена характеризует обменную поглощательную способность почвы, играющую важную роль при взаимодействии ее с удобрениями. Степень насыщенности почв основаниями ( $V$ ) показывает, какая часть емкости катионного обмена насыщена основаниями (%):

$$V = \frac{S \cdot 100}{T}.$$

Степень насыщенности почв основаниями является важным показателем для обоснования известкования и внесения в почву разных форм извести.

После проведения вычислений результаты оформить в табл. 5.

Таблица 5. Форма отчета к занятию 2

Номер образца	Сумма обменных оснований, мг-экв на 100 г почвы	Емкость катионного обмена, мг-экв на 100 г почвы	Степень насыщенности почв основаниями, %

### Контрольные вопросы

---

1. Как определяется сумма обменных оснований?
2. Как рассчитывается степень насыщенности почв основаниями?
3. Какова оптимальная насыщенность дерново-подзолистых почв основаниями?

## ПОЧВЕННАЯ ДИАГНОСТИКА АЗОТНОГО ПИТАНИЯ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСВОЯЕМОГО АЗОТА



**Цель занятия.** Освоить метод определения усвояемого азота в почве.

**Задание.** Определить содержание усвояемого азота в почве.

---

**Принцип метода.** Метод был разработан в НИГПИПА Н.Н. Семеновко с соавторами для дерново-подзолистых почв.

Под усвояемым азотом понимается сумма минеральных и легкогидролизуемых органических соединений азота, которая может быть усвоена растениями в течение вегетационного периода.

Сущность метода заключается в обработке почвы 0,2 М раствором КОН с последующим определением суммы азота минеральных и гидролизуемых органических соединений. Азот в аммонийной форме определяют по степени окрашенности индофенольного соединения, которое образуется при взаимодействии аммония с салициловокислым натрием и гипохлоритом натрия. Максимум поглощения при фотометрировании — 655 нм (красный светофильтр).



### Материалы и оборудование.

1. 0,2 М раствор КОН. 11,2 г КОН (ч. д. а.) растворяют в 1000 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Молярность раствора проверяют по 0,1 М HCl (фиксанал). Допускается использовать раствор с концентрацией КОН от 0,19 до 0,21 моль/дм<sup>3</sup>.

2. Масло минеральное.

3. Исходный образцовый раствор. 0,471 г NH<sub>4</sub>Cl, перекристаллизованного и высушенного при температуре +100...+105 °С до постоянной массы, взвешивают с погрешностью 0,01 г, растворяют в 1000 см<sup>3</sup> 0,2 М КОН. Полученный раствор используют для приготовления растворов сравнения. В 1 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,1 мг аммонийного азота.

4. Запасной окрашивающий раствор. 56,7 г салицилата натрия, 16,7 г калий-натрий виннокислого и 26,7 г NaOH растворяют примерно в 700 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и кипятят 20 мин для удаления аммония. После охлаждения в раствор добавляют 0,4 г нитропрусида натрия и доводят дистиллированной водой до 1000 см<sup>3</sup>. Реактив можно хранить в темной склянке в холодильнике в течение двух месяцев.

5. Рабочий окрашивающий раствор. В день проведения анализа в медную колбу 1 дм<sup>3</sup> берут 125 см<sup>3</sup> окрашивающего раствора и 125 л М NaOH, растворяют в полученном растворе 2 г трилона Б и доводят объем дистиллированной водой до метки.

6. Запасной раствор гипохлорита натрия. В стакане вместимостью 500 см<sup>3</sup> перемешивают 150 г хлорной извести с 255 см<sup>3</sup> дистиллированной воды; в стакане с 255 см<sup>3</sup> дистиллированной воды растворяют 105 г углекислого натрия. Оба раствора сливают при постоянном перемешивании. Масса сначала густеет, затем разжижается. Полученную суспензию оставляют на 1–2 суток для отстаивания, затем прозрачную надосадочную жидкость сливают, отфильтровывают и используют для работы. Полученный реактив обычно имеет концентрацию активного хлора 4–8 % и хранится в склянке из темного стекла в холодильнике до года.

В полученном реактиве определяют концентрацию активного хлора. Для этого к 1 см<sup>3</sup> реактива добавляют 40–50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 2 г йодистого калия и 10 см<sup>3</sup> 1 М HCl. Образовавшийся йод оттитровывают 0,1 М раствором серноватистокислго натрия до исчезновения вишнево-краски (1 см<sup>3</sup> раствора серноватистокислго натрия соответствует 0,00355 г хлора). Массовую долю хлора вычисляют по формуле

$$X = 0,00355 \cdot V \cdot 100,$$

где  $V$  — объем раствора серноватистокислго натрия, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>.

*Пример расчета.* Для титрования 1 см<sup>3</sup> раствора гипохлорита натрия израсходовано 20 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора серноватистокислго натрия. Содержание активного хлора в 1 см<sup>3</sup> приготовленного раствора равно  $0,00355 \text{ г} \cdot 20 = 0,071 \text{ г}$  хлора, т. е. концентрация раствора по Cl = 7,1 %.

7. Рабочий раствор гипохлорита натрия. (В день проведения анализа запасной раствор гипохлорита натрия разбавляют дистиллированной водой до концентрации 0,2 %.) В данном примере для получения 100 см<sup>3</sup> 0,2%-го раствора гипохлорита натрия следует взять 2,80 см<sup>3</sup> запасного раствора:

$$x = \frac{0,2 \cdot 100}{7,1} = 2,8 \text{ см}^3.$$

8. 15%-й раствор сернокислого алюминия в 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 28 см<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, плотностью 1,84, растворяют в дистиллированной воде, добавляют 150 г сернокислого алюминия и общий объем раствора доводят до 1000 см<sup>3</sup>. Растворение производят при подогревании. Раствор хранят до 1 месяца.

9. Алюминий сернокислый, ч.

10. Калий йодистый, х. ч.

11. Натрий серноватисто-кислый, 5-водный (фиксационный), ч. д. а.

12. Сплав Дебарда тонко растертый, ч. д. а.

13. Аммоний сернокислый, х. ч.

14. NaOH, х. ч.

15. Натрия нитропруссид, ч. д. а.

16. Калий-натрий винно-кислый, ч. д. а.

17. Известь хлорная техническая.

18. Натрий углекислый безводный, х. ч.

19. Трилон-д Б.

---

Минеральная часть азотного фонда почвы представлена водорастворимыми соединениями аммония, нитратами, отчасти нитритами, а также обменно-поглощенным аммонием и фиксированным аммонием (поглощенным необменно, вошедшим в кристаллическую решетку глинистых минералов). На долю минеральных форм азота приходится лишь 1,5 % от общего содержания азота в почве. Однако растения в первую очередь усваивают минеральный азот, представленный нитратами, водорастворимым и обменно-поглощенным аммонием и нитритами.

Для диагностики обеспеченности почв азотом и расчета потребности сельскохозяйственных культур в азотных удобрениях в республике наибольшее распространение получило определение минерального (N—NO<sub>3</sub> + N—NH<sub>4</sub>) и усвояемого азота (сумма минеральных и легкогидролизующихся органических соединений). Градация по содержанию минеральных форм азота в почве представлена в табл. 6.

Таблица 6. Градация почв по содержанию минеральных форм азота

Группы по содержанию минерального азота	Содержание минерального азота (N-NO <sub>3</sub> + N + NH <sub>4</sub> ), мг/кг почвы
1. Очень низкое	Менее 15,0
2. Низкое	15,1–40,0
3. Среднее	40,1–70,0
4. Повышенное	70,1–100,0
5. Высокое	100,1–130,0
6. Очень высокое	Более 130

Методика почвенно-растительной диагностики азотного питания зерновых культур разработана Н. Н. Семененко, А. З. Денисовой, Г. А. Корзун и др. (БелНИИПА). В соответствии с методикой почвенная диагностика состоит в определении запаса усвояемого азота (суммы минеральных и легкогидролизующихся соединений азота) в слое 0–40 см (0,2 КОН вытяжка). Для растительной диагностики используются лабораторные методы определения нитратного или общего азота (см. тему 4).

Определив содержание в почве усвояемого или минерального азота, рассчитывают запас азота (А) в слое 0–40 см по формуле

$$A = (C_1 n_1 a_1 + C_2 n_2 a_2) \cdot 0,1 \text{ (кг/га)},$$

где  $C_1, C_2$  — содержание азота в пахотном и подпахотном горизонтах, мг/кг;  $n_1, n_2$  — мощность пахотного и подпахотного горизонта, см;  $a_1, a_2$  — плотность почвы пахотного и подпахотного слоев, г/см<sup>3</sup>.

Мощность, а также средняя плотность пахотного и подпахотного слоев измеряется при отборе почвенного образца. Средняя плотность пахотного и подпахотного слоев почвы разного грансостава, полученная на основании обобщения многочисленных результатов исследований, приведена в табл. 7.

Дозы азота для основного внесения под яровые и озимые зерновые в зависимости от обеспеченности почв азотом приведены в табл. 8, для ранневесенней подкормки озимых зерновых культур в — табл. 9.

Необходимость в более поздних подкормках зерновых устанавливается по данным растительной диагностики. Ее проводят в таких фазах, как конец кущения, выход последнего листа, колошение.

Чтобы определить дозы азотных удобрений для ранневесенней подкормки озимых зерновых культур, почвенные образцы на содержание усвояемого азота отбираются в третьей декаде октября — первой декаде ноября, на содержание минерального азота — весной. Для уточнения доз азотных

удобрений в основное внесение под яровые зерновые культуры почвенные образцы на суглинистых и супесчаных почвах отбирают в третьей декаде октября — первой декаде ноября, на песчаных — весной после схода снега и подсыхания почвы (чтобы в ней не было избыточной влаги).

**Таблица 7. Плотность почвы пахотного и подпахотного слоев**

Гранулометрический состав почвы	Объемная масса, г/см <sup>3</sup> (т/м <sup>3</sup> )	
	пахотный	подпахотный
Суглинки	1,2	1,4
Супеси связные	1,3	1,5
Супеси рыхлые и пески связные	1,4	1,6
Пески рыхлые	1,5	1,7

**Таблица 8. Дозы азотных удобрений для основного внесения под яровые и озимые зерновые культуры, кг/га д. в.**

Обеспеченность почв азотом, кг/га	Суглинистые почвы	Песчаные и супесчаные на песках
<b>Яровые</b>		
Менее 120	50–60	40–50
121–200	30–40	20–30
201–300	20–30	—
Более 300	не вносят	—
<b>Озимые</b>		
Менее 120	45–60*	30
121–200	30–40	—
Более 200	не вносят	—

*Примечание.* \*Более высокие дозы азота применяют под пшеницу.

Пробы почвы отбирают буром в слое 0–40 см преимущественно диагональным способом отдельно для пахотного и подпахотного горизонтов. На поле до 25 га отбирают два смешанных, 25–50 га — три, 51–100 га — четыре и 101–200 га — пять образцов.

**Таблица 9. Дозы азотных удобрений для ранневесенней подкормки озимых зерновых культур**

Содержание азота в почве, кг/га		Дозы азота, кг/га *	
усвояемого	N-NO <sub>3</sub> + N-NH <sub>4</sub>	озимая рожь	озимая пшеница
Менее 120	Менее 60	50–60	60–70
121–200	61–100	30–40	40–50

Содержание азота в почве, кг/га		Дозы азота, кг/га *	
усвояемого	N-NO <sub>3</sub> + N-NH <sub>4</sub>	озимая рожь	озимая пшеница
201–300	101–150	20–30	30–40
Более 300	Более 150	—	0–20

Большие дозы применяют при густоте побегов менее 800 шт./м<sup>2</sup> озимой ржи и менее 900 — озимой пшеницы: при длительной холодной погоде (среднесуточная температура — менее +10 °С).

**Методика отбора проб.** Пробы почвы анализируют в состоянии естественной влажности (но не более чем через 5 ч после их отбора) или доводят до воздушно-сухого состояния путем высушивания при температуре до +40 °С. Допускается хранение проб в состоянии естественной влажности не более двух суток при температуре +1...+5 °С, после чего они должны быть проанализированы или высушены.

Пробу почвы в воздушно-сухом состоянии берут на анализ из коробки шпателем или ложкой, предварительно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов пробу высыпают на ровную поверхность, тщательно перемешивают, распределяют слоем не более 1 см и отбирают не менее чем из пяти точек.

Пробы в состоянии естественной влажности тщательно перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 см на ровной поверхности и отбирают не менее чем из десяти точек пробу для анализа.

**Ход анализа.** Для определения усвояемого азота пробу на анализ отбирают шпателем или ложкой, предварительно тщательно перемешав почву на всю глубину коробки. Навеску воздушно-сухой почвы массой 5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,1 г, переносят в конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>. К навескам приливают по 50 см<sup>3</sup> 0,2 М КОН, добавляют около 0,5 г тонко растертого сплава Дебарда и 4–5 капель минерального масла. Почву с раствором взбалтывают 3 мин и оставляют стоять на 18 (±0,5) ч в термостате при температуре +27 (+1) °С.

По истечении указанного времени в колбы добавляют по 5 см<sup>3</sup> 15%-го раствора серноокислого алюминия в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Содержание колбы перемешивают и оставляют стоять на 15–20 мин. Затем суспензию фильтруют через бумажные фильтры, проверенные на присутствие аммония. Одновременно проводят двукратное холостое определение.

Для построения графика готовят шкалу образцовых растворов. Для этого в мерные колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают из бюретки указанные в табл. 10 объемы исходного образцового раствора (реактив 3). Объемы растворов доводят до метки 0,2 М раствором КОН и тщательно перемешивают.

**Таблица 10. Объемы исходных растворов для приготовления растворов сравнения**

Показатель	№ колбы сравнения								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Исходный образцовый раствор, см <sup>3</sup>	0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	20,0	25,0
Концентрация азота в 250 см <sup>3</sup> , мг	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	2,0	2,5
Концентрация азота в пересчете на почву, мг/кг	0	11	22	33	44	55	66	88	110

Из полученной вытяжки и растворов сравнения отбирают пипеткой или дозатором по 5 см<sup>3</sup> и переносят в бытовые банки или другие емкости. Добавляют к ним 43 см<sup>3</sup> рабочего окрашивающего раствора (реактив 5) и по 2 см<sup>3</sup> 0,2%-го раствора гипохлорита натрия (реактив 7). После каждого добавления реагентов растворы перемешивают.

Окрашенные растворы фотоколориметрируют не ранее чем через 1 ч и не позже чем через 2,5 ч после добавления гипохлорита натрия в кювете с толщиной просвечивающего слоя 10 мм при 655 нм (красный светофильтр). Температура в помещении, где проводят анализы, должна быть не ниже +18 °С.

Содержание азота в почвах находят по градуировочному графику, построенному по результатам фотоколориметрирования растворов сравнения. На оси абсцисс откладывают содержание азота (мг/кг почвы), а на оси ординат — оптические плотности.

Допустимые отклонения от среднего арифметического при повторных анализах проб — не больше 15 %.

Результаты опыта вносятся в табл. 11.

**Таблица 11. Форма отчета к заданию 3**

Номер образца	Показания ФЭК	Содержание усвояемого азота, кг/га	Дозы азота, кг/га

## **Контрольные вопросы**

1. Для чего определяется содержание усвояемого азота в почве?
2. Каким методом определяется усвояемый азот в почве?
3. Какова группировка почв по содержанию усвояемого азота?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТНОГО АЗОТА В ПОЧВЕ



**Цель работы.** Определить содержание нитратного азота в почве.

**Задание.** Освоить метод определения нитратного азота в почве.

---

**Принцип метода.** Заключается в извлечении нитратов 1%-м раствором алюмокалиевых квасцов или 0,05%-м раствором  $K_2SO_4$  при соотношении почвы к раствору 1:2,5 и последующем определении нитратов в вытяжке с помощью ионоселективного электрода. Метод используется для определения нитратов во всех почвах, кроме засоленных, в которых массовая доля иона хлорида в 50 раз и более превышает массовую долю нитратов.

---



### Материалы и оборудование:

1. Почвенные образцы, весы, колбы, ионметр ЭВ-74 или ионметр другой марки.

2. Электрод нитратный ионоселективный типа ЭПМ-1, ЭПМ-11, ЭМ- $NO_3$ -01 или электрод, имеющий такие же технические и метрологические характеристики. Перед работой электрод ЭМ- $NO_3$ -01 заполняют 0,1 М раствором  $KNO_3$  (1,5 мл) и 0,005 М раствором  $KCl$ . Электрод в течение 24 ч выдерживают в 0,1 М растворе  $KNO_3^-$ . Необходимо следить за уровнем растворов в измерительном и вспомогательном электродах, он должен быть постоянным.

В нерабочее время нитратный мембранный электрод хранят в растворе  $10^{-3}$  М  $KNO_3$ , а электрод сравнения — в дистиллированной воде.

3. Алюмокалиевые квасцы  $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ , ч. д. а. Алюмокалиевые квасцы массой 10 г взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до  $1000\text{ см}^3$ .

4. Стандартные растворы. 0,1 М раствор  $KNO_3$ : 10,11 г калия азотнокислого перекристаллизованного, высушенного при температуре  $+100\dots+105\text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы, взве-

шивают с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 1%-м растворе алюмокалиевых квасцов в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят объем раствора до метки. Из этого раствора последовательным десятикратным разбавлением экстрагирующим раствором готовят стандартные растворы KNO<sub>3</sub> с концентрацией 0,01 М, 0,001 М, 0,0001 М. Полученные стандартные растворы используют для построения калибровочного графика.

---

**Ход анализа.** Пробу сухой почвы, просеянную через сито с отверстиями 1–2 мм, или сырой почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром 5 мм, массой 20 г помещают в банки или конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 50 см<sup>3</sup> 1%-го раствора алюмокалиевых квасцов или 0,05%-го раствора сернокислого калия и перемешивают в течение 3 мин. В полученной суспензии нитратным ионоселективным электродом измеряют активность иона нитрата. При определении нитратов в почве с естественной влажностью одновременно отбирают навеску массой 5–10 г для определения влажности почвы.

Измерение активности иона нитрата в пробе можно проводить в рNO<sub>3</sub> или делать замеры в «МВ».

$$p\text{NO}_3 = -\lg a\text{NO}_3^-,$$

где  $a\text{NO}_3^-$  — активность нитратного иона.

Следует помнить, что понятие активность и концентрация иона не тождественны, хотя и тесно связаны:

$$a = cf,$$

где  $a$  — активность иона;  $c$  — концентрация иона;  $f$  — средний коэффициент активности. В бесконечно разбавленных растворах, когда концентрация стремится к нулю,  $f = 1$ , а  $a = c$ .

Таким образом, мы определяем не концентрацию иона, а его активность. На практике этим моментом обычно пренебрегают. В целом ионоселективный метод является достаточно точным и благодаря использованию несложного оборудования и скорости выполнения анализов получил широкое распространение в агрохимических исследованиях.

**Порядок работы на ионометре ЭВ-74.** На практике чаще всего определение активности нитратного иона проводят в «МВ». В этом случае нитратный электрод (для любых милливольтметров) подключают к гнезду «Изм», а хлорсеребряный вспомогательный электрод — к гнезду «Всп». До работы и в промежутках между определениями на приборе

мембранный нитратный электрод ЭМ-NO<sub>3</sub>-01 помещают в 0,1 М раствор KNO<sub>3</sub>. В вспомогательный хлорсеребряный электрод в промежутках между работой хранят в воде. Перед началом работы оба электрода на 10 мин помещают в дистиллированную воду.

Порядок работы при определении активности нитрат-ионов следующий. Перед включением иономера ЭВ-74 в сеть переключатели прибора устанавливаются в положение «t» и «-1÷19», после чего прибор включают в сеть и прогревают в течение 30 мин. При измерении активности NO<sub>3</sub> измерительный и вспомогательный электроды промывают дистиллированной водой, просушивают фильтровальной бумагой и погружают в раствор с исследуемым или образцовым раствором. Электроды не должны касаться стенок стаканчика.

Для измерения активности иона нитрата в «МВ» нажимают клавишу «МВ», включают диапазон измерения pH = -1-4, делают отсчет по средней шкале с оцифровкой «-1÷4» и отсчет умножают на 100 мV. После снятия отсчета (его производят после установления стабильного положения стрелки на шкале) необходимо нажать на клавишу «t°». При погружении электродов в стаканчик со следующим раствором нажимают клавишу «МВ», снимают отсчет и т. д. После окончания работы нажимают клавиши «t°» и «-1-19» и отключают прибор от сети.

Для нахождения активности ионов нитрата в пробах используют калибровочный график, построенный на миллиметровой бумаге. На оси абсцисс откладывают величины pNO<sub>3</sub>, соответствующие стандартным растворам азотнокислого калия в молях: 2pNO<sub>3</sub> - 10<sup>-2</sup>М KNO<sub>3</sub>, 3pNO<sub>3</sub> - 10<sup>-3</sup>М KNO<sub>3</sub>, 4pNO<sub>3</sub> - 10<sup>-4</sup> М KNO<sub>3</sub>, на оси ординат — ЭДС, мV.

Следует помнить, что если при измерении стандартных растворов разность показаний на приборе между двумя растворами меньше 48-50 мВ, то электрод находится в нерабочем состоянии. Электрод имеет линейную функцию в диапазоне pNO<sub>3</sub> 1-4 с наклоном 56 (+3) мВ на единицу pNO<sub>3</sub>. Найдя по графику значение pNO<sub>3</sub> для исследуемой пробы, делают расчет содержания N-NO<sub>3</sub> в пробе.

При изменении активности иона нитрата в величинах pNO<sub>3</sub> включают клавишу «Анионы/катионы» и клавишу диапазона измерения pH = 1-4, настраивают прибор по двум стандартным растворам: pNO<sub>3</sub> = 4pNO<sub>3</sub> - 10<sup>-4</sup> М KNO<sub>3</sub> — с помощью резистора «Калибровка», 2pNO<sub>3</sub> - 10<sup>-2</sup>М раствор KNO<sub>3</sub> — резистором «Температура раствора». Когда измеряют величину pNO<sub>3</sub>, то нажимают клавишу «pX», при отключении цепи — клавишу «t». На стекле шкалы делают надписи восковым карандашом слева направо 4, 3, 2, 1 pNO<sub>3</sub> соответственно цифрам 0, 1, 2, 3 средней шкалы прибора.

**Вычисление результатов.** Содержание нитратного азота в почве вычисляют по формуле

$$N - NO_3 = 10^{-pNO_3} \cdot 14 \frac{V}{m} \cdot 10^3,$$

где 14 — атомная масса азота, г;  $V$  — объем экстрагирующего раствора, см<sup>3</sup>;  $m$  — масса пробы почвы, г;  $pNO_3$  — отрицательный логарифм концентрации нитрат-ионов.

Преобразование формулы позволило упростить расчеты. При соотношении почвы и раствора 1:2,5 содержание  $N-NO_3$  мг/кг почвы = Antilog (4,54 –  $pNO_3$ ).

При анализе проб в состоянии естественной влажности результат анализа пересчитывают на сухое вещество, умножая на коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$ , учитывающие массовую долю влаги в почве и увеличение объема экстрагирующего раствора, взаимодействующего с анализируемой пробой, за счет содержащейся в почве влаги, которые вычисляют по формулам

$$K_1 = \frac{100}{100 - W}; \quad K_2 = \frac{100}{100 - \frac{W}{2,5}} \quad \text{или} \quad K_2 = \frac{250}{250 - W},$$

где  $W$  — массовая доля влаги в анализируемой почве; 2,5 — соотношение массы пробы почвы и объема экстрагирующего раствора.

Массовую долю азота нитратов в пересчете на сухую почву ( $X_1$ ) вычисляют по формуле

$$X_1 = XK_1K_2,$$

где  $X$  — массовая доля азота нитратов во влажной почве, мг/кг.

Содержание нитратного азота можно определить также по табл. 12.

**Таблица 12. Вспомогательная таблица по расчету азота нитратов (мг/кг почвы) при соотношении почвы и раствора 1: 2,5 на основе формулы  $N - NO_3$  мг/кг = Antilog (4,54 –  $pNO_3$ )**

$pNO_3$	мг/кг	$pNO_3$	мг/кг	$pNO_3$	мг/кг	$pNO_3$	мг/кг	$pNO_3$	мг/кг	$pNO_3$	мг/кг
2,55	97,7	2,61	85,1	2,67	74,1	2,73	64,6	2,79	56,2	2,85	49,0
2,56	95,5	2,62	83,2	2,68	72,4	2,74	63,1	2,80	55,0	2,86	47,9
2,57	93,3	2,63	81,2	2,69	70,8	2,75	61,7	2,81	53,7	2,87	46,8
2,58	91,2	2,64	79,4	2,70	69,2	2,76	60,3	2,82	52,5	2,88	45,7
2,59	89,1	2,65	77,6	2,71	67,6	2,77	58,9	2,83	51,3	2,89	44,7
2,60	87,1	2,66	75,9	2,72	66,1	2,78	57,5	2,84	50,1	2,9	43,6

pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг
2,91	42,7	3,15	24,6	—	—	3,63	8,1	3,88	4,6	4,13	2,6
2,92	41,7	3,16	24,0	3,39	14,1	3,64	7,9	3,89	4,5	4,14	2,5
2,93	40,7	3,17	23,4	3,40	13,8	3,65	7,8	3,90	4,4	4,15	2,5
2,94	39,8	3,18	22,9	3,41	13,5	3,66	7,6	3,91	4,3	4,16	2,4
2,95	38,9	3,19	22,4	3,42	13,2	3,67	7,4	3,92	4,2	4,17	2,3
2,96	38,0	3,20	21,9	3,43	12,9	3,68	7,2	3,93	4,1	4,18	2,3
2,97	37,2	3,21	21,4	3,44	12,6	3,69	7,1	3,94	4,0	4,19	2,2
2,98	36,2	3,22	20,9	3,45	12,3	3,70	6,9	3,95	3,9	4,20	2,2
2,99	35,5	3,23	20,4	3,46	12,0	3,71	6,8	3,96	3,8	4,21	2,1
3,00	34,7	3,24	20,0	3,47	11,8	3,72	6,6	3,97	3,7	4,22	2,1
3,01	33,9	3,25	19,5	3,48	11,5	3,73	6,5	3,98	3,6	4,23	2,0
3,02	33,1	3,26	19,1	3,49	11,2	3,74	6,3	3,99	3,5	4,24	2,0
3,03	32,4	3,27	18,6	3,50	11,0	3,75	6,2	4,00	3,5	4,25	1,9
3,04	31,6	3,28	18,2	3,51	10,7	3,76	6,0	4,01	3,4	4,26	1,9
3,05	30,9	3,29	17,8	3,52	10,5	3,77	5,9	4,02	3,3	4,27	1,9
3,06	30,2	3,30	17,4	3,53	10,2	3,78	5,8	4,03	3,2	4,28	1,8
3,07	29,5	3,31	17,0	3,54	10,0	3,79	5,6	4,04	3,2	4,29	1,8
3,08	28,8	3,32	16,6	3,55	9,8	3,80	5,5	4,05	3,1	4,30	1,7
3,09	28,2	3,33	16,2	3,56	9,6	3,81	5,4	4,06	3,0	—	—
3,10	27,5	3,34	15,9	3,57	9,3	3,82	5,2	4,07	3,0	—	—
3,11	26,9	3,35	15,5	3,58	9,1	3,83	5,1	4,08	2,9	—	—
—	—	3,36	15,1	3,59	8,9	3,84	5,0	4,09	2,8	—	—
3,12	26,3	3,37	14,8	3,60	8,7	3,85	4,9	4,10	2,8	—	—
3,13	25,7	3,38	14,5	3,61	8,5	3,86	4,8	4,11	2,7	—	—
3,14	25,1	—	—	3,62	8,3	3,87	4,7	4,12	2,6	—	—

Результаты вычислений оформляются в табл. 13.

Таблица 13. Форма отчета к заданию 4

Номер образца	Навеска, г	Содержание нитратного азота, кг/га

### Контрольные вопросы

1. Для чего определяется содержание нитратного азота в почве?
2. Каков принцип метода определения нитратного азота в почве?
3. Каким методом определяется нитратный азот в почве?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВАЛОВОГО АЗОТА В ПОЧВЕ И ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА АЗОТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО МЕТОДУ Ф. К. ВОРОБЬЕВА

### 5.1. Определение общего азота

---



**Цель работы.** Определить валовое содержание азота в почве.

**Задание.** Определить содержание общего азота в почве.

---

Основная часть азота (94–95 %) находится в почве в виде сложных органических соединений. Содержание азота в гумусе дерново-подзолистых почв равно примерно 5 % (т. е. приблизительно составляет  $\frac{1}{20}$  часть). В пахотном слое (25 см) почв разных типов количество его колеблется в широких пределах от 0,05 до 0,5 % и зависит от содержания в них органических веществ: больше азота в торфяных почвах, меньше — в бедных гумусом дерново-подзолистых почвах.

В дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почвах содержание общего азота составляет 0,05–0,1 %, в суглинистых 0,08–0,13 %. Наиболее богаты азотом торфяные почвы, где его содержание составляет от 0,5–1 % до 2,5–5 %, а запасы в пахотном слое — 16–20 т/га.

Органический азот практически недоступен растениям и переходит в усвояемую для растений форму лишь после минерализации. В дерново-подзолистых почвах количество минеральных соединений — нитратов и обменно-поглощенного аммония — невелико и не превышает 1–3 % от общего содержания азота.

#### 5.1.1. Определение общего азота в почве по Й. Кьельдалю

**Принцип метода.** Метод основан на окислении органического вещества почвы серной кислотой и переведении его азота в аммиак, кото-

рый связывается избытком серной кислоты в сернокислый аммоний:  
 $2\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH} + 13\text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{CO}_2 + 16\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}_2\text{SO}_2$ .

Раствор затем переносят в отгонную колбу аппарата Кьельдаля и щелочью разлагают сернокислый аммоний:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH}$ . Образующийся аммиак отгоняют в раствор кислоты и определяют его титриметрическим методом.



### Материалы и оборудование.

1. Смесь катализаторов — на 15 массовых долей  $\text{K}_2\text{SO}_4$  берут 1 долю  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 0,025 доли селена металлического. Смесь растирают в фарфоровой ступке в тонкий порошок.

2. Раствор борной кислоты, 2%-й ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , ч. д. а.).

3. Индикатор Гроака — смешивают равные объемы 0,4%-го спиртового раствора метилового красного и 0,2%-го раствора метиленового синего.

4. 40%-й раствор  $\text{NaOH}$  (или  $\text{KOH}$ ) — 400 г гидроксида натрия (калия) взвешивают на технических весах в фарфоровой чашке, помещают в фарфоровый стакан вместимостью  $1000 \text{ см}^3$  вливают при постоянном помешивании стеклянной палочкой  $600 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Помешивание продолжают до полного растворения кусочков щелочи. Раствор закрывают бумагой и оставляют стоять до следующего дня. Если раствор окажется мутным, его отфильтровывают через стеклянную вату или стеклянное полотно. Массовую долю  $\text{NaOH}$  проверяют ареометром. Щелочь хранят в склянке, закрытой резиновой пробкой.

5. Раствор серной кислоты с массовой концентрацией  $0,02 \text{ моль/дм}^3$  берут мерным цилиндром  $11,2 \text{ см}^3$  серной кислоты ( $\rho 1,84$ , х. ч.), приливают в мерную колбу вместимостью  $1000 \text{ см}^3$ , наполненную  $100\text{--}200 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. После этого раствор доливают дистиллированной водой до метки. Раствор перемешивают и переливают в бутылку на  $10 \text{ дм}^3$ . Туда же добавляют еще  $9 \text{ дм}^3$  дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Массовую концентрацию серной кислоты устанавливают по буре. Для приготовления раствора буры с массовой концентрацией  $0,02 \text{ моль/дм}^3$  берут  $7,64 \text{ г}$  перекристаллизованной десятиводной буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), растворяют в мерной колбе на  $1000 \text{ см}^3$  и доводят до метки. Для перекристаллизации буры отвешивают  $150 \text{ г}$  соли, растворяют ее при нагревании в стакане  $300 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и охлаждают затем водой или

снегом. Выпавшие кристаллы буры отфильтровывают и сушат между листочками фильтровальной бумаги. Соль хранят в склянке с притертой пробкой.

---

**Ход анализа.** Навеску почвы массой 2 г (для почв с массовой долей гумуса более 2 %) или 4 г (для почв с массовой долей гумуса менее 2 %) отвешивают с точностью до 0,001 г и с помощью пробирки и резинового шланга осторожно переносят на дно колбы Кьельдаля вместимостью 100–150 см<sup>3</sup>. Пустую пробирку с остатками почвы на ее стенках вновь взвешивают и по разности массы пробирки с почвой и без почвы определяют массу взятой почвы для анализа. Предварительно на технических весах определяют массу пустой пробирки с точностью до 0,01 г.

В колбу добавляют 4,5 г порошка смеси катализаторов (реактив 1). Мерным цилиндром туда же приливают 10 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты (плотность 1,84). Содержимое колбы перемешивают круговыми движениями и оставляют стоять на 2–3 ч, чтобы исключить вспенивание жидкости при нагревании. После этого колбу помещают в наклонном положении на газовую горелку или электронагреватель в вытяжной шкаф и начинают ее нагревание сначала при небольшой температуре. При вспенивании жидкости колбу снимают и прибавляют 2–3 капли спирта или 0,3 г парафина. Когда образование пены прекратится, температуру увеличивают и кипение жидкости регулируют так, чтобы пары SO<sub>2</sub> находились в нижней трети горла колбы. Озоление органического вещества считают законченным, когда произойдет полное обесцвечивание надосадочной жидкости. Кипячение ведут еще в течение 15–20 мин и затем, сняв колбу, оставляют ее для охлаждения до комнатной температуры. Одновременно проводят контрольный анализ без почвы.

После сжигания приступают к отгону аммиака на аппарате Кьельдаля. Для этого в приемную коническую колбу или стакан вместимостью 200–300 см<sup>3</sup> наливают из бюретки 20 см<sup>3</sup> 2%-го раствора борной кислоты (реактив 2), прибавляют 2–3 капли индикатора (реактив 3) и присоединяют приемник к шариковому холодильнику через аллонж таким образом, чтобы кончик трубки был погружен в раствор кислоты на 2–3 мм. Затем в отгонную колбу перегонного аппарата переносят через воронку по палочке содержимое колбы Кьельдаля, в которую предварительно наливают по стенкам 30–40 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и осторожно взбалтывают.

Колбу споласкивают еще 4–5 раз водой по 20–30 см<sup>3</sup>, чтобы количественно перенести все содержимое. Если после этого в колбе еще останется часть песка, то его можно не переносить, а промыть 2–3 раза

небольшими порциями (15–20 см<sup>3</sup>) дистиллированной воды. Объем раствора в отгонной колбе доводят дистиллированной водой до 350–400 см<sup>3</sup>. В отгонную колбу с раствором, осторожно наклонив ее, не перемешивая содержимое, по стенке приливают раствор 40%-й щелочи (реактив 4) в количестве 80 см<sup>3</sup>. Жидкости в колбе при этой операции не должны перемешиваться. Для спокойного кипения раствора бросают 2–3 кусочка гранулированного цинка.

Не взбалтывая жидкость, отгонную колбу присоединяют через стеклянный каплеуловитель к холодильнику. После этого содержимое в отгонной колбе перемешивают круговыми движениями и включают холодильник, затем — нагревательный прибор. Когда объем дистиллята в приемнике достигнет 50–70 см<sup>3</sup> и раствор из него начнет засасываться в аллонж, колбу-приемник опускают, чтобы конец аллонжа был выше уровня жидкости. Отгон продолжают до тех пор, пока объем дистиллята в приемнике не достигнет 150 см<sup>3</sup>.

Полноту отгона проверяют с помощью лакмусовой бумаги или реактива Несслера. Для этого конец аллонжа из промывалки обмывают дистиллированной водой и подставляют лакмусовую бумажку под каплю дистиллята. Если бумага не посинеет, то отгон считается законченным. При посинении лакмусовой бумаги отгон продолжают. Можно также, собрав в пробирку 0,5–1 см<sup>3</sup> отгона, прибавить каплю реактива Несслера; отсутствие заметного желтого окрашивания (сравнивают с пробиркой, где к 1 см<sup>3</sup> дистиллированной воды добавлена одна капля реактива) указывает на окончание отгона.

По окончании отгона приемную колбу отставляют. Взамен ее ставят любую пустую колбу или стакан, нагревание прекращают. Образовавшийся в приемной колбе борат аммония оттитровывают раствором серной кислоты концентрации 0,02 моль/дм<sup>3</sup> (реактив 5) до изменения зеленой окраски индикатора на красно-фиолетовую.

**Вычисление результатов.** Содержание азота (%) в почве вычисляют по формуле

$$N_n = \frac{V \cdot C \cdot 0,014 \cdot 100}{m},$$

где  $V$  — объем серной кислоты на титрование, см<sup>3</sup>;  $C$  — молярная концентрация серной кислоты, используемой для титрования, моль/дм<sup>3</sup>; 0,014 — масса азота, соответствующая 1 см<sup>3</sup> 0,02 М серной кислоты, г/моль; 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы;  $m$  — масса сухой почвы, г.

Из полученного результата вычитают количество азота, найденное при контрольном анализе.

Массу (г) сухой почвы вычисляют по формуле

$$m = \frac{m_1}{1 + 0,01 \cdot w},$$

где  $m_1$  — масса воздушно-сухой почвы, г;  $w$  — гигроскопическая влага, %.

Допустимые расхождения между результатами двух параллельных анализов не должны превышать значение:  $0,006 + 0,08 \cdot x$  ( $x$  — среднее арифметическое значение сравниваемых результатов, %).

### 5.1.2. Фотометрический метод «индофеноловой зелени» определения общего азота (модификация ЦИНАО)



#### Материалы и оборудование.

1. Смесь катализаторов для разложения почвы: смешивают 150,0 г безводного сернокислого калия, 0,25 г металлического селена, 10,0 г сернокислой меди и тщательно растирают в фарфоровой ступке.

2. Серная кислота, содержащая селен. Растиертый металлический селен (х. ч.) растворяют при нагревании в концентрированной серной кислоте из расчета 1 г селена на 200 см<sup>3</sup> кислоты.

3. Раствор гидроокиси натрия с массовой долей 40 %, не содержащий аммиака. О содержании аммиака в растворе гидроокиси натрия свидетельствует желтое окрашивание при прибавлении реактива Несслера. Для удаления аммиака раствор кипятят, затем охлаждают и доводят до нужной концентрации.

4. Смешанный индикатор. Смешивают равные объемы спиртового раствора с массовой долей метилового красного 0,4 % и спиртового раствора с массовой долей метиленового голубого 0,2 %.

5. Раствор аммония хлористого с массовой концентрацией азота 0,1 мг/см<sup>3</sup>. 0,382 хлористого аммония (х. ч.) растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды без аммиака, переносят в мерную колбу 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

6. Запасной окрашивающий раствор. 56,7 г салициловокислого натрия, 16,7 г виннокислого калия-натрия и 26,7 г гидроокиси натрия помещают в стакан из термостойкого стекла, растворяют в 700 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и кипятят 20 мин для удаления аммиака. После охлаждения

в раствор добавляют 0,4 г нитропруссид натрия. После его растворения объем доводят до 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой. Раствор хранят не более 2 месяцев в холодильнике в склянке из темного стекла.

7. Рабочий окрашивающий раствор готовят в день анализа. К 250 см<sup>3</sup> запасного окрашивающего раствора добавляют 1750 см<sup>3</sup> дистиллированной воды без аммиака, 250 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup>, 4,5 г трилона Б и хорошо перемешивают.

8. Запасной раствор натрия гипохлорита. В стакан вместимостью 500 см<sup>3</sup> наливают 255 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и при перемешивании добавляют 150 г хлорной извести. В другой стакан вместимостью 1000 см<sup>3</sup> наливают 255 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и при перемешивании добавляют 105 г углекислого натрия. Затем содержание обоих стаканов смешивают. Масса сначала становится густой, а затем — более жидкой. Суспензию оставляют на 1–2 суток, после чего осторожно сливают верхний прозрачный слой в склянку из темного стекла. Раствор в холодильнике можно хранить до 1 года. Полученный реактив обычно имеет концентрацию активного хлора 4–8 %.

В приготовленном растворе необходимо определить концентрацию активного хлора. Для этого к 1 см<sup>3</sup> запасного раствора добавляют 40–50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 2 г йодистого калия и 10 см<sup>3</sup> 1 М НСl.

Образовавшийся йод оттитровывают 0,1 М раствором серноватисто-кислого натрия до исчезновения вишневого окраски (1 см<sup>3</sup> раствора серноватисто-кислого натрия соответствует 0,00355 г хлора). Массовую долю активного хлора вычисляют по формуле:

$$X = 0,00355 \cdot V \cdot 100,$$

где  $V$  — объем раствора серноватисто-кислого натрия, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>.

*Пример расчета.* Для титрования 1 см<sup>3</sup> раствора гипохлорита натрия израсходовано 20 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора серноватисто-кислого натрия. Содержание активного хлорида в см<sup>3</sup> приготовленного раствора равно  $0,00355 \cdot 20 = 0,071$  г хлора, т. е. концентрация раствора по хлору равна 7,1 %.

9. Рабочий раствор гипохлорита натрия готовят в день анализа. Запасной раствор разбавляют дистиллированной водой без аммиака до массовой концентрации свободного хлора 0,12 г в 100 см<sup>3</sup>

10. Серия растворов сравнения для фотометрического определения азота. В мерные колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup> из бюретки наливают разные количества раствора хлористого аммония с массовой концентрацией азота 0,1 мг/см<sup>3</sup>: 0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0 см<sup>3</sup>. В каждую колбу до половины объема приливают дистиллированную воду без аммиака и по 7 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, содержащей селен. Растворы охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

11. Растворы шкалы сравнения. Шкалу сравнения готовят в день анализа. Из каждой колбы серии растворов сравнения дозатором берут 1 см<sup>3</sup> раствора и переносят в сухую плоскодонную или коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Далее проводят все операции, как с раствором после разложения почвы при фотометрическом методе.

12. Кислота борная х. ч., раствор с массовой долей 2 %.

13. Кислота серная, концентрированная х. ч., раствор концентрации (1/2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 0,02 моль/л.

14. Калий йодистый х. ч., раствор с массовой долей 2 %.

15. Натрия тиосульфат ч. д. а., раствор с (1/2 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,1 моль/л.

16. Натрия гидроксид х. ч., раствор с (NaOH) = 2 моль/л.

17. Перекись водорода х. ч., раствор с массовой долей 30 %.

18. Натрий углекислый безводный х. ч.

19. Реактив Несслера ч. д. а.

20. Соль динатриевая этилендиамин N<sub>1</sub> N<sub>1</sub> N<sub>1</sub> N<sub>1</sub>-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) ч. д. а.

21. Спирт этиловый ректифицированный технический (ГОСТ 18300) высшего сорта.

22. Вода дистиллированная без следов аммиака.

23. Фотоэлектроколориметр или другие аналогичные приборы позволяющие работать в интервале длин волн 630–655 нм.

24. Плитка электрическая или колбонагреватель.

25. Устройство для нагревания колб Кьельдаля.

26. Устройство для нагревания пробирок с температурой нагрева не менее  $+400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и глубиной погружения не менее 5 см.
  27. Сито с сеткой 0,25.
  28. Мерка, вмещающая 4,5 г сухой смеси катализаторов.
  29. Весы лабораторные 2-го класса точности с предельной нагрузкой 200 г и весы лабораторные 4-го класса точности с предельной нагрузкой 1 кг (ГОСТ 24104).
  30. Колбы мерные, наливные.
  31. Цилиндры мерные, наливные.
  32. Колбы плоскодонные, конические Кьельдаля.
  33. Дистилляционное устройство, каплеуловитель, холодильник шариковый, аллонж изогнутый, воронка капельная.
  34. Дозаторы ШД-115 и ДАЖ-115 или бюретки и пипетки 2-го класса точности.
  35. Стаканы и пробирки стеклянные.
  36. Стаканы, чашки выпарительные, ступки и пестики фарфоровые.
- 

#### **Ход анализа.**

*Разложение почвы.* Навеску почвы 0,200 г берут на лабораторных весах и помещают в термостойкую пробирку вместимостью 50 см<sup>3</sup>. В пробирку по стенке приливают 2 см<sup>3</sup> раствора с массовой долей перекиси водорода 30 %, смачивая ею всю навеску почвы. Через 2 мин дозатором приливают 3 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, содержащей селен. Содержимое пробирки перемешивают круговыми движениями, ставят в устройство для нагревания пробирок, помещают его в вытяжной шкаф и постепенно нагревают пробирки до  $+400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Озоление ведут при этой температуре до полного обесцвечивания раствора. Затем раствор оставляют для охлаждения при комнатной температуре и доливают дистиллированной водой до метки на пробирке. При отсутствии термостойких пробирок или нагревательного устройства допускается использование колб Кьельдаля вместимостью 50 см<sup>3</sup>. В этом случае после озоления органического вещества раствор количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доливают дистиллированной водой до метки. Одновременно проводят контрольный анализ без почвы.

*Определение азота.* 1 см<sup>3</sup> прозрачного раствора, полученного при разложении почвы, переносят дозатором в сухую плоскодонную или коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. К раствору добавляют

дозатором 45 см<sup>3</sup> рабочего окрашивающего реактива и 2,5 см<sup>3</sup> рабочего раствора гипохлорита. После добавления каждого реактива раствор перемешивают. Колбу с раствором оставляют на 1 ч для образования устойчивой окраски. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют относительно нулевого раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см при длине волны 655 нм.

### **Обработка результатов.**

При фотометрическом методе строят градуировочный график. При построении графика по оси ординат откладывают величины измеренных оптических плотностей в растворах сравнения, по оси абсцисс соответствующие количества азота — 0; 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,006; 0,008; 0,012 мг. Градуировочный график строят в день анализа так, чтобы прямая проходила как можно ближе к точкам, полученным в результате единичного измерения растворов сравнения. По графику находят количество азота в миллиграммах в анализируемом объеме раствора. Общий азот в почве ( $N_{об.}$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$N_{об.} = a \cdot V_1 \cdot 100 / (m \cdot V_2 \cdot 1000) = a \cdot V_1 / (m \cdot V_2 \cdot 10),$$

где  $a$  — количество азота в анализируемом объеме, найденное по графику, мг;  $V_1$  — общий объем раствора после разложения почвы, см<sup>3</sup>;  $V_2$  — объем раствора, взятый для анализа, см<sup>3</sup>;  $m$  — масса сухой почвы, г; 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы; 1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

Массу сухой почвы ( $m$ ) в граммах вычисляют по формуле

$$m = \frac{m_1}{1 + 0,01 \cdot W_r},$$

где  $m_1$  — масса воздушно-сухой почвы, г;  $W_r$  — гигроскопическая влага, %.

За окончательный результат принимают единичные определения. Допускаемые расхождения между результатами двух анализов при оперативном контроле воспроизводимости измерений в одной пробе, выполненных в одной лаборатории (d) и разных лабораториях (D) с доверительной вероятностью  $P = 0,95$  не должны превышать значений

$$d = 0,006 + 0,08 \cdot X; \quad D = 0,07 + 0,11 \cdot X,$$

где  $X$  — среднее арифметическое значение сравниваемых результатов измерений, %.

## 5.2. Определение фракционного состава азотных соединений по методу Ф. К. Воробьева



**Цель работы.** Определить фракционный состав азотных соединений.

**Задание.** Освоить метод определения фракционного состава азотных соединений почвы.

Наряду с методами определения минеральных и легкогидролизуемых соединений азота в почве, применяемых в диагностических целях, большой научный интерес представляют методы изучения фракционного состава азотных соединений почвы. Они позволяют более глубоко исследовать азотный режим почвы в длительных полевых опытах с удобрениями, в которых одной из задач исследования является изучение превращений азота удобрений и азота почвы, протекающих в ней под влиянием систематического внесения минеральных и органических удобрений, известкования, возделывания культур и т. п.

Широкое распространение при изучении структуры азотного фонда почвы (совокупность различных групп и форм азотных соединений и их взаимоотношения в почве) получил развитый Ф. К. Воробьевым подход, по которому весь азот почвы делят на:

- 1) минеральные формы (непосредственный источник питания), легкогидролизуемые до аммиака органические формы соединений азота (ближайший резерв источника питания);
- 2) трудногидролизуемые органические соединения азота;
- 3) негидролизуемые соединения азота (потенциальные запасы азота в почве).

Методика Ф. К. Воробьева позволяет детально и точно исследовать фракционный состав азотных соединений почвы и дать четкую картину структуры азотного фонда по разным вариантам длительных полевых опытов. С помощью этой методики можно установить изменения в структуре азотного фонда во времени. Для этого на одном и том же варианте проводят анализы через 3—4 ротации севооборота и более.

Предложена модификация метода Воробьева, известная под названием «Вариант Шконде и Королевой», в котором исключена водная вытяжка, увеличено время гидролиза в 0,5 н. и 5 н.  $H_2SO_4$  до 3 ч и внесены некоторые другие аналитические изменения. Вариант Шконде

и Королевой успешно используют для изучения азотного фонда различных типов почв в связи с их генезисом и окультуренностью.

### 5.2.1. Вариант Шконде и Королевой

**Принцип метода.** По этому методу азот почвы делят на четыре группы: 1) минеральный азот (азот нитратов, нитритов и обменного аммония); 2) легкогидролизуемый (амиды, часть аминов, часть необменного аммония), извлекаемый при обработке почвы 0,5 н. серной кислотой и представляющий собой отгоняемую фракцию азота этого гидролизата; 3) трудногидролизуемый (часть аминов, амиды, необменный аммоний, часть гуминов) — отгоняемая часть почвенного азота, извлеченного 5 н. серной кислотой; 4) негидролизуемый (большая часть аминов, гумины, меланины, битумы, остаток необменного аммония), представляющий собой сумму неотгоняемого азота гидролизата 5 н. серной кислоты и собственно негидролизуемого азота.



#### Материалы и оборудование.

1. Калий хлористый (KCl) 0,1 н. раствор: 7,5 г хлористого калия, х. ч., растворяют в воде и объем доводят водой до 1 дм<sup>3</sup>.
2. Сплав Деварда.
3. 40%-й раствор NaOH.
4. Кислота борная (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), 4%-й раствор: 40 г H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> растворяют в воде и объем доводят водой до 1 дм<sup>3</sup>.
5. Прокаленная пемза: пемзу растирают в ступке, просеивают через сито с ячейками диаметром 1 мм и прокаливают 1–1,5 ч в фарфоровой чашке при красном калении.
6. Смешанный индикатор Гроака.
7. Кислота серная (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 0,5 н. раствор.
8. Кислота серная (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 5 н. раствор.
9. Кислота серная (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 0,02 н. раствор (титрованный).

#### Ход анализа.

**Определение минерального азота.** Воздушно-сухую почву массой 10 г, растертую и пропущенную через сито с отверстиями диаметром 1 мм, обрабатывают 300 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора KCl. После часового взбалтывания на ротаторе вытяжку фильтруют сразу в отгонную колбу прибора для отгона через предварительно промытый от аммиака складчатый бумажный фильтр. Почву на фильтре несколько раз промывают малыми порциями горячего 0,1 н. раствора KCl. Полнота отмыва от

аммиака проверяется с помощью реактива Несслера. В фильтрат добавляют 0,5–1,0 г (в зависимости от содержания в почве нитратов) тонкорастертого сплава Декарда, растертую прокаленную пемзу для равномерности кипения, 20 см<sup>3</sup> 40%-го раствора NaOH. Затем быстро отгонную колбу присоединяют к дистилляционному прибору с заранее приготовленной колбой-приемником с 20 см<sup>3</sup> 4%-й борной кислоты, содержащей 2–3 капли индикатора Гроака. В таком состоянии прибор оставляют на ночь. Затем отгоняют NH<sub>3</sub> при последующем титровании дистиллята 0,02 н. раствором серной кислоты. По количеству израсходованной кислоты рассчитывают содержание минерального азота в вытяжке (1 см<sup>3</sup> 0,02 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответствует 0,28 мг N).

*Определение легкогидролизуемого дистиллируемого азота.* В коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10 г воздушно-сухой почвы, растертой и пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, добавляют 50 см<sup>3</sup> 0,5 н. раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и закрывают воронкой, которая служит обратным холодильником. Гидролиз проводят в течение 3 ч на электрической плитке с закрытой спиралью. Затем суспензию отфильтровывают в отгонную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>. Почву на фильтре промывают малыми порциями горячей (подкисленной) воды до исчезновения реакции на аммиак. Общий объем жидкости в отгонной колбе должен составлять около 700 см<sup>3</sup>. Для восстановления нитратов в фильтрат добавляют 0,5–1,0 г тонкорастертого сплава Декарда и присоединяют отгонную колбу к дистилляционному аппарату с заранее приготовленной колбой-приемником (см. определение минерального азота). Для создания щелочной среды в фильтрат добавляют 40 см<sup>3</sup> 40%-го раствора NaOH и оставляют на ночь. На следующий день отгоняют аммиак, как описано выше.

В состав гидролизата входит как минеральный азот (первая группа), так и легкогидролизуемые органические соединения (вторая группа). Поскольку для определения разных форм азота каждый раз берут новую навеску, то при расчетах легкогидролизуемого азота содержание минерального азота вычитают из азота гидролизата (0,5 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

*Определение трудногидролизуемого дистиллируемого азота* аналогично легкогидролизуемому, но при этом применяют 5 н. раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и увеличивают при отгоне аммиака объем щелочи до 80 см<sup>3</sup>.

Чтобы определить содержание трудногидролизуемого азота, из дистиллируемого азота гидролизата (5 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) нужно вычесть содержание минерального и легкогидролизуемого азота.

*Определение общего азота* (см. метод Кьельдаля).

*Негидролизующий азот* определяется по разности между общим азотом и суммарным содержанием азота первой, второй и третьей групп и включает остаточный азот после 3-часового гидролиза почв с 5 н. раствором  $H_2SO_4$  и азот недистиллируемого остатка этого гидролизата.

Результаты анализов оформляются в табл. 14.

Таблица 14. **Форма отчета к заданию 5**

Номер образца	Минеральный азот	Легкогидролизующий азот	Трудногидролизующий азот	Общий азот	Негидролизующий азот

### **Контрольные вопросы**

---

1. Какими методами определяется содержание общего азота в почве?
2. На какие группы делят азот почвы по методу Ф.К. Воробьева?
3. Каков принцип метода определения фракционного состава азотных соединений?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОЧВЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ ПО МЕТОДУ КИРСАНОВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОТОКОЛОРИМЕТРА И ПЛАМЕННОГО ФОТОМЕТРА



**Цель работы.** Определить содержание подвижных форм фосфора и калия в почве.

**Задание.** Освоить методику определения подвижных форм фосфора и калия в почве.

**Принцип метода.** Определение содержания подвижных фосфатов и калия имеет большое значение с точки зрения оценки плодородия почвы и рационального применения фосфорных и калийных удобрений. Стандартным для дерново-подзолистых почв является метод А. Г. Кирсанова. Метод основан на извлечении фосфора и калия из почвы 0,2 М раствором HCl при соотношении почвы к раствору 1 : 5 для минеральных почв и 1 : 50 для торфяно-болотных с последующим фотоколориметрическим определением фосфора в виде синего фосфорно-молибденового комплекса на фотоэлектроколориметре и калия на пламенном фотометре. Индексы обеспеченности почвы подвижными формами фосфора и калия приведены в табл. 15.

Таблица 15. Группировка почв Беларуси по содержанию фосфора и калия

Группы почв по содержанию питательных элементов	Содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> по методу Кирсанова, мг/кг почвы		Содержание K <sub>2</sub> O по методу Кирсанова, мг/кг почвы	
	минеральные	торфяные	минеральные	торфяные
1. Очень низкое	Менее 60	Менее 200	Менее 80	Менее 200
2. Низкое	61–100	201–300	81–140	201–400
3. Среднее	101–150	301–500	141–200	401–600
4. Повышенное	151–250	501–800	201–300	601–1000
5. Высокое	251–400	801–1200	301–400	1001–1300
6. Очень высокое	Более 400	Более 1200	Более 400	Более 1300

Определение запаса подвижных фосфатов (фактор «емкости»  $Q$  по методу Кирсанова дает хорошее представление о количестве доступных для растений фосфатов только в пахотном горизонте почвы. Как показали исследования кафедры агрохимии БСХА, в подпахотных горизонтах дерново-подзолистых почв, в смытых почвах и в пахотном горизонте 0,2 М  $\text{HCl}$  вытяжка извлекает фракцию высокоосновных фосфатов кальция, труднодоступную для растений, и не дает объективную картину содержания усвояемых фосфатов. Более объективную картину фосфатного режима в подпахотных горизонтах дерново-подзолистых почв и в пахотном горизонте смытых почв дает определение степени подвижности фосфатов (метод Скофилда, Карпинского - Замятиной).



### Материалы и оборудование.

1. Образцы почв, весы, колбы, фильтры, пипетки, ФЭК, пламенный фотометр.

2. Для приготовления раствора А 6 г молибденовокислого аммония взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 200  $\text{см}^3$  дистиллированной воды. 0,15 г сурьмяновиннокислого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 500  $\text{см}^3$  дистиллированной воды. Оба раствора готовят при слабом нагревании. Охлажденные растворы приливают к 500  $\text{см}^3$  раствора серной кислоты с концентрацией 2,5 моль/ $\text{дм}^3$ . Раствор тщательно перемешивают доводя объем дистиллированной водой до 1000  $\text{см}^3$  и снова перемешивают. Реактив хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла.

3. Для приготовления раствора Б на аналитических весах отвешивают 1 г аскорбиновой кислоты с точностью до 0,01 г и растворяют в 170  $\text{см}^3$  реактива А, предварительно налитого в мерную колбу вместимостью 1000  $\text{см}^3$ , доводят объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Раствор готовят в день проведения анализа.

### Ход анализа. *Приготовление вытяжки из минеральных горизонтов почв.*

На технических весах берут 10 г воздушно-сухой почвы, пересыпают в емкости, установленные в десятипозиционные кассеты, или конические колбы на 100  $\text{см}^3$  и приливают 50  $\text{см}^3$  0,2 М  $\text{HCl}$ . Содержимое колбы перемешивают мешалкой 1 мин, дают отстояться 10–15 мин. После этого вновь тщательно взбалтывают и фильтруют. Первые порции фильтрата отбрасывают. Извлечение фосфора и калия из почвы проводят при температуре +18 ( $\pm 3$  °С). Фильтраты используют для определения фосфора и калия.

*Приготовление вытяжек из торфяных и органических горизонтов почв.* Пробы почвы массой 1 г, взвешенные с погрешностью не более 0,1 г, пересыпают в емкости, установленные в десятипозиционные кассеты, или в конические колбы. К пробам приливают дозатором или цилиндром 50 см<sup>3</sup> 0,2 М HCl. Почву с раствором перемешивают мешалкой в течение 1 мин и оставляют на 15 мин. После этого суспензию фильтруют через бумажные фильтры. Фильтраты используют для определения фосфора и калия.

*Определение фосфора.* Отбирают дозатором или пипеткой по 5 см<sup>3</sup> фильтратов и растворов сравнения.

К пробам приливают дозатором или цилиндром по 95 см<sup>3</sup> реактива Б. Окрашенные растворы фотометрируют не ранее чем через 10 мин в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 5–10 мм относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 710 нм или используя красный светофильтр с максимум пропускания в области 600–750 нм.

Допускается пропорциональное уменьшение объема фильтрата и окрашивающего реактива при погрешности дозирования не более 1 %.

*Определение калия.* Калий определяют непосредственно из приготовленной вытяжки, помещая раствор в стаканчик вместимостью 5–7 см<sup>3</sup> и фотометрируя на пламенном фотометре, используя светофильтр с максимумом пропускания в области 766–770 нм.

Содержание фосфора и калия в анализируемой почве находят по калибровочному графику рабочей шкалы сравнения (табл. 16) непосредственно в миллиграммах на килограмм или рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C \cdot V}{m},$$

где  $X$  — содержание подвижного фосфора или калия в почве мг/кг;  $C$  — концентрация P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или K<sub>2</sub>O, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  — объем вытяжки, см<sup>3</sup>;  $m$  — масса почвы для анализа, г.

*Приготовление шкалы образцовых растворов фосфора и калия.* Первоначально готовят исходный образцовый раствор, для чего на аналитических весах отвешивают 1,918 г калия фосфорнокислого однозамещенного и 2,113 г хлористого калия, взвешенных с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в 0,2 М растворе соляной кислоты и доводят объем в мерной колбе до 1000 см<sup>3</sup>. Полученный раствор тщательно перемешивают. Он содержит 1 мг P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 2 мг K<sub>2</sub>O в 1 см<sup>3</sup>. Из этого раствора готовят рабочую шкалу образцовых растворов. Для этого в мерные колбы вместимостью 500 см<sup>3</sup> помещают указанные в табл. 16 объемы раствора. Объемы растворов доводят до метки экстрагирующим раствором и тщательно перемешивают. Растворы сравнения допускается исполь-

зовать в течение 1 месяца. Окрашивание растворов сравнения при определении фосфора проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

**Таблица 16. Приготовление растворов сравнения для определения подвижного фосфора и калия по методу Кирсанова**

Характеристика раствора	№ раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем исходного раствора фосфата	0	2,5	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0	25
Концентрация $P_2O_5$ :								
в растворах сравнения, мг/дм <sup>3</sup>	0	5,0	10	15	20	30	40	50
в пересчете на почву, мг/кг:								
для минеральных почв	0	25	50	75	100	150	200	250
для торфяно-болотных и органических горизонтов почв	0	250	500	750	1000	Не применяется		
Концентрация $K_2O$ :								
в растворах сравнения мг/дм <sup>3</sup>	0	10	20	30	40	60	80	100
в пересчете на почву, мг/кг:								
для минеральных почв	0	50	100	150	200	300	400	500
для торфяных и органических горизонтов почв	0	500	1000	1500	2000	Не применяется		

Результаты анализа оформляются в табл. 17.

**Таблица 17. Форма отчета к занятию 6**

№ образца	Содержание фосфора, мг/кг	Группа по содержанию фосфора	Содержание калия, мг/кг	Группа по содержанию калия

## Контрольные вопросы

1. Каков принцип определения подвижных форм фосфора и калия по методу Кирсанова?
2. Какова группировка почв Беларуси по содержанию подвижного фосфора по методу Кирсанова?
3. На какие группы подразделяются почвы по содержанию подвижного калия по методу Кирсанова?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПОДВИЖНОСТИ ФОСФОРА ПО МЕТОДУ СКОФИЛДА



**Цель работы.** Определить содержание подвижного фосфора в почве.

**Задание.** Освоить метод определения подвижного фосфора по методу Скофилда.

---

**Принцип метода.** Метод основан на определении концентрации ортофосфата в вытяжке 0,1 М  $\text{CaCl}_2$  при соотношении почвы к раствору 1:5. Метод предложен для определения фактора «интенсивности» фосфатов в кислых, нейтральных и карбонатных почвах.

---



### Материалы и оборудование.

1. Экстрагирующий раствор 0,01 М  $\text{CaCl}_2$ . Запасной раствор 0,01 М  $\text{CaCl}_2$ , 22 г соли  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 300 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, затем доливают до 1000 см<sup>3</sup> и перемешивают. Для приготовления рабочего раствора 0,01 М  $\text{CaCl}_2$  берут 100 см<sup>3</sup> запасного раствора  $\text{CaCl}_2$ , доливают водой до 1000 см<sup>3</sup> и перемешивают. Раствор используют для приготовления почвенных вытяжек.

В запасном растворе  $\text{CaCl}_2$  определяют концентрацию кальция трилонометрическим методом. Если концентрация  $\text{CaCl}_2$  не соответствует 0,01 М, то при приготовлении рабочего раствора рассчитывают необходимое количество запасного раствора  $\text{CaCl}_2$ , которое необходимо взять, чтобы получить 0,01 М концентрацию  $\text{CaCl}_2$  в рабочем растворе.

2. Реактив А (смесь комплексообразователя и катализатора). 12 г молибдата аммония растворяют в 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при нагревании. В 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды растворяют 0,2908 г сурьмяно-виннокислого калия ( $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{S H}_2\text{O}$ ). Эти два растворенных реактива вливают в 1 дм<sup>3</sup> 5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (140 см<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\rho$  1,84, в 1000 см<sup>3</sup>), помещенной в мерную колбу на 2000 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и хранят в склянке из темного стекла.

3. Реактив Б (смесь комплексообразователя и восстановителя). Растворяют 1,056 г аскорбиновой кислоты в 200 мл реактива А и перемешивают. Реактив годен в течение 24 ч.

О степени подвижности фосфатов в почве (фактор «интенсивности») можно судить по способности твердых фаз отдавать в ее раствор ионы фосфора. Мерилом этой способности является установление концентрации фосфора в почвенном растворе. Однако проводить выделение почвенного раствора практически очень сложно, поэтому предложено использовать водные и слабосоленые вытяжки при узком отношении почвы к раствору, что позволяет получить данные, близкие к концентрации фосфора в почвенном растворе.

Некоторые почвы в силу своих природных особенностей, обусловленных характером протекающих в них почвообразовательных процессов, содержат высокие количества кислоторастворимого фосфора. На таких почвах метод Кирсанова дает завышенные результаты. Не дает он объективной оценки содержания доступного для растений количества усвояемых в почве фосфатов и в подпахотных горизонтах дерново-подзолистых суглинистых почв. В данных случаях более надежные результаты дает определение показателя степени подвижности почвенных фосфатов. В Беларуси принята следующая градация по обеспеченности почв фосфором по методу Скофилда (мг  $P_2O_5$  на 1  $дм^3$ ): 1) низкое — менее 0,10; 2) среднее — 0,11–0,20; 3) повышенное — 0,21–0,60; 4) высокое — 0,61–2,0; 5) очень высокое — более 2,0.

**Ход анализа.** 20 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито диаметром 1–2 мм, помещают в плоскодонные колбы емкостью 250  $см^3$ , приливают 100  $см^3$  0,1 М  $CaCl_2$ , взбалтывают 5 мин и фильтруют через плотные беззольные фильтры (синяя, белая лента), перенося на фильтр как можно больше почвы, чтобы закрыть его. Первые порции фильтрата сливают.

Затем 20–40 мл прозрачного фильтрата берут в мерные колбы на 50  $см^3$  и далее определение фосфата проводят по методу Мерфи – Райли, Труога – Мейера.

При использовании метода Мерфи – Райли к аликвотной части исследуемого раствора добавляют 8  $см^3$  реактива Б для образования синей ФМК, доводят до метки, перемешивают и спустя 10 мин в течение 24 ч фотометрируют окрашенные растворы в кювете с толщиной просвечивающего слоя 30–50 мм при длине волны 710 нм или используя красный светофильтр с максимумом пропускания в области 600–750 нм.

Для определения фосфора строят шкалу образцовых растворов, добавляя аликвоты рабочего образцового раствора, соответствующие 0,005; 0,01; 0,02; 0,03 и 0,04 мг  $P_2O_5$  в 50 см<sup>3</sup>. Образцовые растворы окрашивают точно так же, как и испытуемые растворы, и фотоколориметрируют затем на фотоэлектроколориметре. Полученные данные выражают в миллиграммах  $P_2O_5$  на 1 дм<sup>3</sup> раствора.

Результаты вычислений приводятся в табл. 18.

Таблица 18. Форма отчета к занятию 7

№ образца	Содержание фосфора, мг/дм <sup>3</sup>	Группа по содержанию фосфора

### Контрольные вопросы

---

1. Каков принцип метода определения фосфора по методу Скофилда?
2. Какова группировка почв Беларуси по содержанию фосфора по методу Скофилда?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ФОСФАТОВ В ПОЧВЕ ПО МЕТОДУ Ф. В. ЧИРИКОВА, К. Е. ГИНЗБУРГ И Л. С. ЛЕБЕДЕВОЙ

### 8.1. Определение группового состава фосфатов в почве по методу Ф. В. Чирикова

---



**Цель занятия.** Определить групповой состав фосфатов в почве.

**Задание.** Освоить метод определения группового состава фосфатов по методу Чирикова.

---

**Значение анализа.** Определение различных фракций и форм фосфатов по Чирикову позволяет непосредственно учесть долю органического фосфора почвы, а также выделить и количественно установить содержание в ней минеральных фосфатов, в разной степени доступных растениям (табл. 19).

**Принцип метода.** В основе метода лежит принцип определения фосфатов путем воздействия на навески почвы (последовательно или параллельно) разными по крепости кислотами (0,03 М  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; 0,5 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,5 М  $\text{HCl}$ ). В результате в раствор переходят отдельные группы соединений почвенных фосфатов, различающихся соответственно по растворимости и доступности растениям. По разности между содержанием валового фосфора в почве и суммой извлеченных минеральных и органических форм фосфора в ней рассчитывают содержание труднорастворимых фосфатов почвы. Фосфор в приготовленных вытяжках определяют фотоколориметрически.

---



#### Материалы и оборудование.

1. Сито с ячейками диаметром 0,25 мм. Фотоэлектроколориметр. Встряхиватель. Весы лабораторные. Водяная баня. Электрическая плитка с закрытой спиралью. Термометр. Во-

ронки Бюхнера или фильтры Нуча №4. Фильтры плотные (синяя лента). Колбы конические вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Колбы плоскодонные вместимостью 50 и 100 см<sup>3</sup>. Колбы мерные вместимостью 50; 100; 200 и 1000 см<sup>3</sup>. Цилиндры мерные вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Пипетки вместимостью 5; 10 и 20 см<sup>3</sup>. Бюретки вместимостью 25 и 50 см<sup>3</sup>. Стаканы химические вместимостью 50 и 100 см<sup>3</sup>.

2. Вода, насыщенная CO<sub>2</sub> до концентрации 0,025–0,03 М: пропускают диоксид углерода из баллона (или аппарата Киппа) через дистиллированную воду до тех пор, пока на титрование 50 см<sup>3</sup> этой воды не будет расходоваться 26–28 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора NaOH. Углекислую вытяжку готовят в день проведения анализа.

3. Раствор 0,5 М уксусной кислоты: мерным цилиндром (под тягой) берут 30 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты, приливают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> с предварительно налитой в недистиллированной водой (600–700 см<sup>3</sup>) и доводят объем до метки.

4. Раствор 0,5 М соляной кислоты: в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> предварительно наливают 600–700 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, затем мерным цилиндром (под тягой) приливают 41 см<sup>3</sup> концентрированной HCl (ρ 1,19), объем раствора доводят водой до метки, колбу закрывают пробкой и раствор хорошо перемешивают.

Концентрацию приготовленных кислот проверяют титрованием по фенолфталеину соответствующим титрованным раствором щелочи. При необходимости концентрации растворы кислот корректируют, добавляя соответствующие количества воды, кислоты или щелочи.

---

### **Ход анализа.**

#### *Приготовление вытяжек.*

1. Углекислая вытяжка (I группа фосфатов). Берут 2 г (±0,01 г) почвы, просеянной через сито с диаметром ячеек 0,25 мм, помещают в коническую колбу вместимостью 100–150 см<sup>3</sup> и приливают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, насыщенной до 0,025–0,030 М CO<sub>2</sub>. Суспензию взбалтывают на встряхивателе 2 ч (или настаивают 24 ч) и затем фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>. Коническую колбу ополаскивают малыми порциями экстрагирующего раствора, чтобы остатки почвы были полностью перенесены на фильтр.

Затем почву на фильтре в воронке промывают 2–3 раза порциями по 10 см<sup>3</sup> того же раствора и доводят объем раствора в колбе до метки. Колбу закрывают пробкой и перемешивают.

2. Уксуснокислая вытяжка (II группа фосфатов). Анализируемую пробу почвы массой 2 г ( $\pm 0,01$  г) помещают в колбу вместимостью 100–150 см<sup>3</sup> и приливают мерным цилиндром 50 см<sup>3</sup> 0,5 М раствора СН<sub>3</sub>СООН и далее все операции по экстракции фосфатов проводят точно так же, как и в случае приготовления углекислой вытяжки.

3. Солянокислая вытяжка (III группа фосфатов). Из приготовленной для анализа воздушно-сухой почвы берут навеску массой 2 г ( $\pm 0,01$  г), помещают в коническую колбу вместимостью 100–150 см<sup>3</sup> и приливают мерным цилиндром 50 см<sup>3</sup> 0,5 М раствора НСl; далее поступают так же, как при приготовлении предыдущих вытяжек.

4. Аммонийная вытяжка. Почву на фильтре после солянокислой экстракции промывают 2–3 раза (по 7–10 см<sup>3</sup>) 0,5 М раствором НСl и переносят вместе с фильтром в колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, заливают 50 см<sup>3</sup> 3,0 М раствора NH<sub>4</sub>ОН, энергично встряхивают для разрушения фильтра на части, закрывают пробкой-холодильником или клапаном Бунзена и ставят на водяную баню. Экстракцию ведут в течение 5 ч при температуре +70...+80 °С. Затем почву с раствором количественно переносят через воронку в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup> и доводят до метки 3,0 М раствором NH<sub>4</sub>ОН, содержимое колбы перемешивают и фильтруют через плотный беззольный фильтр (синяя лента) на воронке Бюхнера или через стеклянную фильтрующую воронку (фильтр Нуча № 4). Перед использованием фильтрующей воронки ее следует погрузить (для смачивания капилляров фильтра) в аммиачную вытяжку. По окончании фильтрования берут 10–20 см<sup>3</sup> прозрачного фильтрата, переносят в плоскодонную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и осаждают гуминовые кислоты, добавляя по каплям 2,0 М (4,0 н.) раствор Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до выпадения хлопьев. Окончив осаждение гуминовых кислот, колбу с фильтратом ставят на электроплитку с закрытой спиралью и выпаривают содержимое досуха, не перемешивая. Затем к сухому остатку в колбе приливают 3–5 см<sup>3</sup> раствора концентрированной НСlO<sub>4</sub> и нагревают до обесцвечивания раствора.

Содержимое колбы охлаждают, количественно переносят раствор (ополаскивая колбу 2–3 раза водой) через воронку в мерную колбу вместимостью 50 (100) см<sup>3</sup>, дистиллированной водой доводят объем до метки, закрывают и перемешивают. После этого отбирают дозатором (мерной пипеткой) 5–20 см<sup>3</sup> приготовленной вытяжки в другую мерную колбу вместимостью 50 (100) см<sup>3</sup>, разбавляют дистиллированной

водой (до половины объема колбы), нейтрализуют по В-динитрофенолу. Объем доводят до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и перемешивают. В приготовленных вытяжках фосфор (мг  $P_2O_5$  / 100 г почвы) определяют колориметрически или вычисляют по формуле (см. определение подвижного фосфора по Кирсанову).

*Вычисление и оценка фракций фосфора в почве.* После определения содержания  $P_2O_5$  в полученных вытяжках проводят вычисление содержания фракций в анализируемой почве (табл. 18).

**Таблица 19. Классификация фосфатов почвы по растворимости**

Группа фосфатов	Предполагаемые группы фосфора
1. Растворимые в 0,02–0,03 М $H_2CO_3$	Фосфаты щелочных металлов и $NH_4$ , кислые фосфаты $CaHPO_4$ , $MgHPO_4$ , часть $Mg_3(PO_4)_2$ , $Ca_3(PO_4)_2$ (преимущественно свежесаженные)
2. Растворимые в 0,5 М растворе $CH_3COOH$	Разноосновные фосфаты Ca (ди-, три- и окта-кальцийфосфаты), часть $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$ — фосфориты и апатиты, а также основные фосфаты алюминия
3. Растворимые в 0,5 М растворе $HCl$	Высокоосновные фосфаты Ca (фосфориты и апатиты), фосфаты алюминия и железа
4. Растворимые в 3,0 М растворе $NH_4OH$	Нуклеины, нуклеопротеиды, комплексные соединения фосфатов и гуминовых кислот, кристаллические фосфаты — Fe, $AlPO_4$
5. Фосфаты, не растворимые в предыдущих вытяжках	Фосфаты невыветрившихся минералов материнской породы

1. Фосфаты I группы (наиболее доступные растениям) определяют по содержанию фосфора в  $H_2CO_3$  вытяжке.

2. Фосфаты II группы определяют по разности между содержанием фосфора в уксуснокислой и углекислой вытяжках.

3. Содержание фосфатов III группы рассчитывают по разности между содержанием фосфора в солянокислой и уксуснокислой вытяжках.

4. Фосфаты IV группы определяют по содержанию фосфора в аммонийной вытяжке.

5. Фосфаты V группы рассчитывают по разности между содержанием валового фосфора и суммой фосфатов, обнаруженных в солянокислой и аммонийной вытяжках.

Первые три группы фосфатов являются основными источниками питания растений фосфором, поэтому фосфаты первых трех групп характеризуют обеспеченность почвы усвояемым фосфором.

По содержанию фосфора в углекислой вытяжке черноземов и сероземов судят об обеспеченности почв доступным фосфором, в подзолистых, дерново-подзолистых и светло-серых лесных почвах — по содержанию  $P_2O_5$  в уксуснокислой вытяжке.

Содержание фосфора в 0,5 М солянокислой вытяжке дает сведения о запасе потенциально доступных фосфатов, восполняющих убыль легкоусвояемого фосфора почвы.

Фосфаты, растворимые в 3 М растворе  $NH_4OH$ , дают возможность оценить долю органических фосфатов почвы.

В то же время метод Чирикова не позволяет полностью извлечь фракцию минеральных фосфатов на кислых ферралитных почвах (красноземы, желтоземы, пойменные ожелезненные почвы и др.). На карбонатных почвах в III группу (0,5 М  $HCl$  вытяжка) попадают труднорастворимые фосфаты кальция (типа октакальцийфосфатов, апатитов), что часто не принимается во внимание и приводит к ошибочным выводам о накоплении в этих почвах фосфатов оксидов железа и алюминия.

## 8.2. Определение группового состава минеральных фосфатов по методу С. К. Чанга и М. Л. Джексона (в модификации Д. Л. Аскинази, К. Е. Гинзбург, Л. С. Лебедевой)



**Цель занятия.** Определить групповой состав минеральных фосфатов.

**Задание.** Освоить методику определения группового состава минеральных фосфатов.

**Значение анализа.** В отличие от метода Чирикова данный метод, по мнению авторов, дает возможность определять не только минеральные фосфаты  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ , но и их формы, различающиеся по прочности связи и доступности растениям (табл. 20).

**Принцип метода.** Заключается в том, что одну и ту же навеску почвы последовательно обрабатывают различными растворителями, каждый из которых извлекает определенную форму фосфатов (рыхлосвязанные фосфаты, раздельно фосфаты алюминия (P–Al) и фосфаты железа (P–Fe), а также слаборастворимые формы фосфатов кальция (Ca–P)). Соотношение почвы раствора составляет 1 : 50.

В приготовленных вытяжках фосфор определяют колориметрически молибдатным методом. Метод не рекомендуют для нейтральных и слабокислых почв.

По мнению Д. Л. Аскинази, К. Е. Гинзбург и Л. С. Лебедевой, при определении растворимых и окклюдированных форм фосфатов Al и Fe (V группа) в дитионит-цитратную вытяжку в щелочной среде может переходить также часть органических фосфатов.

**Таблица 20. Минеральные формы фосфатов почвы по методу Чанга – Джексона**

Группа (фракция) фосфатов	Растворитель	Предполагаемые формы фосфора
I. Водорастворимые рыхлосвязанные	1,0 М NH <sub>4</sub> Cl	Часть водорастворимых фосфатов
II. Фосфаты алюминия	0,5 М NH <sub>4</sub> F (рН 8,5)	AlPO <sub>4</sub> (типа варисцита, вавеллита и др.), кислые фосфаты Са, Mg, часть Са <sub>3</sub> (РО <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , FePO <sub>4</sub> , часть органических фосфатов
III. Фосфаты железа	0,1 М NaOH	FePO <sub>4</sub> (типа стренгита, дифренита и др.), Al–P, органофосфаты — значительно
IV. Фосфаты кальция	0,25 М (0,5 н.) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Разноосновные фосфаты кальция (ди-, три-, октакальций-фосфата, апатит); Al–P, Fe–P
V. Восстановленно-растворимые Fe–P (окклюдированные оксидами железа)	0,1 М (0,3 н.) Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O + 1,0 М NaHCO <sub>3</sub> + 1 г Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Труднорастворимые Fe–P почвенных агрегатов и конкреций, разрушающихся в щелочной среде цитратной вытяжки; частично органофосфаты
VI. Окклюдированные Al–P (рН 8,5)	0,5 М NH <sub>4</sub> F	AlPO <sub>4</sub>
VII. Окклюдированные Al–Fe–P	0,1 М NaOH	AlPO <sub>4</sub> , FePO <sub>4</sub> (типа баррандита), органофосфаты
VIII. Фосфаты, не растворимые в указанных растворителях	—	Фосфаты неветривающихся минералов материнских пород

Данная фракция фактически представляет собой смесь труднорастворимых форм фосфора неопределенного химического состава и малопригодна для характеристики фосфатного режима почвы. Кроме того, во фторидную вытяжку наряду с фосфатами алюминия переходят соединения Са–P типа моно- и дикальцийфосфатов и др. Это часто приводит к оши-

бочным выводам о том, что основным источником питания растений фосфором на различных типах почвы служат фосфаты алюминия.

В этом методе отмечается также существенное вторичное осаждение фосфора в последовательных почвенных вытяжках. В итоге каждая последующая вытяжка может содержать фосфаты, извлеченные в предыдущей вытяжке. Все это необходимо учитывать при интерпретации аналитических данных, получаемых при использовании данного метода.



### Материалы и оборудование.

1. 10%-й раствор железисто-синеродистого калия —  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ . Хранят раствор не более 6 месяцев.

2. 10%-й раствор сульфата марганца —  $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ .

3. 10%-й раствор  $NH_4OH$ .

4. 1,0 М раствор (2,0 н.)  $H_2SO_4$ : берут цилиндром 56 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты ( $\rho$  1,84), осторожно приливают в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup>, наполненную предварительно 700–750 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, охлаждают, доливают водой до метки, перемешивают.

5. Реактивы для приготовления вытяжек анализируемых проб почв и определения фосфора в них: 1М (1,0 н.) раствор хлорида аммония ( $NH_4Cl$ ): 53,5 г соли растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доводят до метки и перемешивают.

6. 0,5 М (0,5 н.) раствор фторида аммония ( $NH_4F$ ): 18,5 г соли (х. ч.) растворяют дистиллированной водой в колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доводят до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой емкости.

7. 0,25 М (0,5 н.) раствор  $H_2SO_4$ : берут цилиндром 14 см<sup>3</sup> кислоты ( $\rho$  1,84) и осторожно приливают к 700 см<sup>3</sup> дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, раствор доводят до метки водой и перемешивают.

8. Насыщенный раствор  $NaCl$ : 400 г соли (х. ч.) растворяют в дистиллированной воде в колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup>.

9. 0,8 М (0,8 н.) раствор  $H_3BO_3$ : 49,4 г борной кислоты растворяют первоначально в 200–300 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды в колбе на 1 дм<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

10. 0,1 М (0,1 н.) раствор  $NaOH$ : 4 г щелочи растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до 1 дм<sup>3</sup> и тщательно перемешивают.

11. Индикаторы: а-, в-, у-, р-нитрофенолы. Одноцветные кислотно-основные индикаторы. Переход бесцветной окраски в желтую (и наоборот) находится в интервале рН 2,5–5,0. Готовят 0,1%-е водные растворы. Фенолфталеин — 0,1%-й спиртовой раствор. Переход окраски в интервале рН 8,2–8,6.

12. Реактивы для окрашивания по методу Труога – Мейера: 25 г молибдата аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) растворяют в 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при нагревании. Одновременно готовят 40%-й раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для этого цилиндром приливают 280 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ρ 1,84) в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, предварительно наполовину (500–600 см<sup>3</sup>) заполненную дистиллированной водой. Кислоту приливают осторожно по стенкам колбы и перемешивают. После остывания обоих растворов в мерную колбу с серной кислотой вливают небольшими порциями (при постоянном перемешивании) раствор молибдата аммония, после охлаждения раствора объем колбы доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и переливают в склянку из темного стекла. Раствор может храниться в течение 1 года.

13. 10%-й раствор сульфита натрия (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>): 100 г сульфита натрия растворяют в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды.

14. Восстановитель: на технических весах отвешивают 0,25 г SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, переносят в стеклянную пробирку вместимостью 20–25 см<sup>3</sup> и приливают 10 см<sup>3</sup> 10%-го раствора HCl. Пробирку с содержимым помещают в стеклянный термостойкий стакан на 100–200 см<sup>3</sup>, наполненный на 2/3 водой, кипятят до полного растворения хлорида олова. Раствор готовят в день проведения анализа.

15. Реактивы для окрашивания испытуемых вытяжек по методу Мерфи – Райли. Образующийся в кислой среде желтый фосфат-молибдатный комплекс восстанавливают аскорбиновой кислотой в присутствии катализатора сурьмы. Голубая окраска достигает максимума через 20 мин и устойчиво сохраняется в течение суток.

16. Реактив А: 12,0 г молибдата аммония растворяют в 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды в стеклянном химическом стакане вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Растворение ведут при нагревании на электрической плитке или на газу с асбестовой сеткой. На аналитических весах отвешивают 0,291 г сурьмяно-винно-кислого калия (K(SbO)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> · 0,5H<sub>2</sub>O) и раство-

ряют в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После охлаждения оба раствора (молибдата аммония и сурьмяно-виннокисло-го калия) последовательно приливают к 500 см<sup>3</sup> 2,5 М (5,0 н.) раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в мерной колбе вместимостью 2 дм<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой. Реактив А хранят в склянке из темного стекла.

17. Реактив Б: на аналитических весах отвешивают 1,1 г ас-корбиновой кислоты, растворяют ее в 200 см<sup>3</sup> реактива А и перемешивают. Реактив годен в течение 24 ч.

---

**Ход анализа.** *Приготовление 1,0 М NH<sub>4</sub>Cl вытяжки.* На глянце-вой бумаге или кальке берут 1 г ( $\pm 0,01$  г) почвы, просеянной через сито с диаметром ячеек 0,25 мм, переносят в центрифужную пластиковую пробирку вместимостью 60–80 см<sup>3</sup> и приливают 50 см<sup>3</sup> 1,0 М раствора NH<sub>4</sub>Cl. Если анализируют несколько почвенных проб, то пробирки перед центрифугированием уравнивают попарно на технических весах путем добавления в одну из них небольшого количества раствора 1,0 М NH<sub>4</sub>Cl. Пробирки закрывают корковыми пробками и взбалтывают на ротаторе 30 мин. После этого их попарно (симметрично) помещают в гнезда центрифуги и центрифугируют 10 мин с частотой вращения 2–3 тыс. об/мин. Прозрачный раствор над почвой из центрифужных пробирок осторожно сливают в колбы (стаканы) на 100–150 см<sup>3</sup>. Затем пипеткой отбирают 10–20 см<sup>3</sup> (содержащего 0,003–0,04 мг P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) центрифугата в мерные колбы на 50 см<sup>3</sup> для колориметрического определения фосфора. Оставшийся центрифугат (раствор) выбрасывают, а почву в центрифужных пробирках используют для приготовления сле-дующей (фтораммонийной) вытяжки.

*Приготовление 0,5 М NH<sub>4</sub>F вытяжки.* К оставшейся в центри-фужной пробирке почве приливают 50 см<sup>3</sup> 0,5 М раствора NH<sub>4</sub>F (рН 8,5), закрывают пробкой и взбалтывают на ротаторе 1 ч. Затем, уравни-вав пробирки экстрагирующим раствором (0,5 М NH<sub>4</sub>F), цент-рифугируют 10 мин с частотой вращения 2–3 тыс. об/мин. Прозрач-ный центрифугат над почвой осторожно сливают в колбы (стаканы) вместимостью 100–150 см<sup>3</sup>, добавляют 0,1–0,2 г активированного угля (для обесцвечивания жидкости), взбалтывают и оставляют сто-ять на 10–20 мин. Если за это время раствор не обесцветился, то до-бавляют еще 0,1 г активированного угля, взбалтывают и снова отстаи-вают 10–20 мин. Полученный раствор фильтруют через плотный филь-тр в полиэтиленовую или предварительно пропарафинирован-ную стеклянную посуду. Затем в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>

берут пипеткой 5–10 см<sup>3</sup> фильтрата (вытяжки), приливают 20–25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавляют 10 см<sup>3</sup> 0,8 М раствора борной кислоты (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) для связывания фтора и содержимое колбы нейтрализуют по р-динитрофенолу (или фенолфталеину) 1,0 М раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до обесцвечивания раствора. Кислоту добавляют по капле пипеткой. Затем к нейтрализованному раствору приливают 2 см<sup>3</sup> комплексобразователя (сульфатмолибденовая жидкость), содержимое колбы перемешивают и добавляют 3–4 капли хлорида олова. Раствор в колбах доводят до метки водой, перемешивают и спустя 10–12 мин колориметрируют на ФЭК при красном светофильтре с длиной волны 650 нм в кюветках с толщиной просвечивающегося слоя 20 мм.

К остатку почвы в центрифужной пробирке приливают 25 см<sup>3</sup> насыщенного раствора NaCl (для промывания от предыдущего раствора), взбалтывают на ротаторе 15 мин, затем центрифугируют 5 мин при частоте вращения 2–3 тыс. об/мин. Надосадочный раствор из пробирки сливают и выбрасывают. Оставшуюся в центрифужной пробирке почву используют для дальнейшего приготовления щелочной вытяжки.

*Приготовление 0,1 М (0,1 н.) NaOH вытяжки.* К промытому в центрифужной пробирке остатку почвы приливают 50 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора NaOH, пробирку закрывают корковой пробкой и содержимое взбалтывают на ротаторе в течение 2 ч, после чего настаивают 18–20 ч. Отстоявшуюся суспензию центрифугируют 10 мин при частоте вращения 2–3 тыс. об/мин, предварительно уравновесив пробирки на технических весах 0,1 М раствором NaOH. Прозрачный центрифугат над почвой осторожно сливают из пробирки в колбу или химический стакан вместимостью 100–150 см<sup>3</sup>, к нему для коагуляции гуминовых кислот приливают по каплям 0,5 см<sup>3</sup> концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и добавляют 0,1–0,2 г активированного угля для устранения окраски фульвокислот. Смесь перемешивают, настаивают 10–20 мин и фильтруют через плотный фильтр. Затем в мерную колбу на 50 см<sup>3</sup> берут пипеткой 5–20 см<sup>3</sup> фильтрата, приливают произвольно 20–25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и содержимое колбы нейтрализуют по р-динитрофенолу 2 М раствором NaOH до появления желтого окрашивания. К нейтрализованному раствору добавляют 2 см<sup>3</sup> сульфатмолибденовой жидкости, перемешивают и добавляют 2–3 капли восстановителя (2,5%-й раствор SnCl<sub>2</sub>) или реактив Б (по методу Мерфи – Райли) и снова перемешивают, доводят дистиллированной водой до метки и через 15–20 мин колориметрируют на ФЭК при красном светофильтре в кюветках с толщиной просвечивающегося слоя 20 мм.

*Приготовление 0,25 М (0,5 н.) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> вытяжки.* Оставшуюся в центрифужной пробирке (после щелочной экстракции) почву промывают 25 см<sup>3</sup> насыщенным раствором NaCl и центрифугируют, как описано выше. Надосадочную жидкость осторожно сливают и выбрасывают (операцию повторяют дважды), а в центрифужную пробирку с промытой почвой приливают 50 см<sup>3</sup> 0,25 М раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Пробирку взбалтывают 1 ч, а затем центрифугируют в течение 10 мин при 2–3 тыс. об/мин. Центрифугат осторожно сливают в плоскодонную колбу или химический стакан вместимостью 100–150 см<sup>3</sup>. Затем берут пипеткой 5–20 см<sup>3</sup> приготовленной вытяжки (центрифугата), переносят в мерную колбу на 50 см<sup>3</sup>, приливают произвольно 20–25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и содержимое колбы нейтрализуют 2,0 М раствором NaOH по В-динитрофенолу до желтого цвета. Далее определение фосфора в приготовленных вытяжках проводят так же, как в предыдущих фракциях, используя реактивы для окрашивания, либо по методу Мерфи – Райли или Труога – Мейера.

*Примечание.* Содержание в почве подвижного железа более 2 мг в 50 см<sup>3</sup> вытяжки может мешать колориметрическому определению фосфора. Наличие ионов Fe<sup>3+</sup> проверяют путем параллельного определения содержания фосфора в двух равных по объему растворах вытяжки. К одной из них добавляют известное количество фосфора (0,02–0,08 мг P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на 100 см<sup>3</sup>) в виде стандартного раствора фосфора. Если при анализе определяют содержащийся в вытяжке фосфор и весь добавленный в нее фосфор (100 %), то это свидетельствует о том, что наличие Fe<sup>3+</sup>-ионов не влияет на анализ; меньшее содержание фосфора указывает на избыточное наличие железа. В этом случае перед колориметрированием в приготовленных вытяжках осаждают железо по методу Уоррена – Пью.

*Осаждение железа.* Из нейтральной или кислой среды ионы Fe<sup>3+</sup> осаждаются раствором железистосинеродистого калия:  $K_4Fe(CN)_6 + 4Fe^{3+} \rightarrow Fe_4^{3+} + [4Fe^{2+} + (CN)_6]^-$  с образованием синего или голубого осадка. Оставшийся в растворе избыток желтой кровяной соли K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> · 3H<sub>2</sub>O связывают марганцем, переводя ее в белый осадок железистосинеродистого марганца Mn<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Для предотвращения растворимости осажденных солей раствор подщелачивают.

В мерную колбу на 50 см<sup>3</sup> отбирают пипеткой аликвоту (5–10 см<sup>3</sup>) приготовленной вытяжки, разбавляют дистиллированной водой до 30 см<sup>3</sup> и добавляют по каплям при помешивании 3 см<sup>3</sup> 10%-го раствора K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, а по прошествии 5 мин — 2,5 см<sup>3</sup> 10%-го раствора MnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O. Спустя 3–5 мин смесь нейтрализуют 10%-м раствором NH<sub>4</sub>OH до резкого перехода голубой или синей окраски

раствора в сиреневато-малиновую (до pH 6,8–6,9). В этом случае комплексные соединения  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  удерживаются в осадке. При этой реакции в осадок выпадает и фосфор. Для растворения осадка добавляют  $3,5 \text{ см}^3$   $1,0 \text{ М}$  раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , затем в колбу доливают дистиллированной воды до метки и после перемешивания фильтруют через плотный фильтр. Для устранения вредного действия железа вместо осаждения железа можно использовать 10%-й раствор сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $2 \text{ см}^3$  на  $50 \text{ см}^3$  раствора). Для окрашивания в мерную колбу вместимостью  $50 \text{ см}^3$  берут такое количество фильтрата ( $5\text{--}20 \text{ см}^3$ ), чтобы в ней содержалось примерно  $0,005\text{--}0,04 \text{ мг}$   $\text{P}_2\text{O}_5$ . Содержание фосфора определяют так же, как при определении его в предыдущих фракциях.

Рассчитывают фосфор ( $\text{P}_2\text{O}_5$ , мг/кг почвы) по формуле

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{CV \cdot 1000}{V_1 m},$$

где  $C$  — концентрация  $\text{P}_2\text{O}_5$ , найденная по градуировочному графику, мг/50(100)  $\text{см}^3$ ;  $V$  — общий объем приготовленной вытяжки,  $\text{см}^3$ ; 1000 — коэффициент для пересчета на 1 кг почвы;  $V_1$  — объем фильтрата, взятого для колориметрирования,  $\text{см}^3$ ;  $m$  — масса почвы, соответствующая объему фильтрата, взятого для колориметрирования, г.

*Приготовление калибровочной шкалы.*  $0,1917 \text{ г}$  ( $+0,001 \text{ г}$ )  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , перекристаллизованного и высушенного до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре  $+105^\circ \text{C}$ , растворяют в мерной колбе на  $1 \text{ дм}^3$  дистиллированной водой. В  $1 \text{ см}^3$  исходного стандартного раствора содержится  $0,1 \text{ мг}$   $\text{P}_2\text{O}_5$ . Для приготовления рабочего стандартного раствора берут мерной пипеткой  $10 \text{ см}^3$  исходного (запасного) стандартного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  и доводят до метки соответствующим экстрагирующим раствором. Раствор готовят и используют в день проведения анализа. В  $1 \text{ см}^3$  рабочего раствора содержится  $0,01 \text{ мг}$   $\text{P}_2\text{O}_5$ . Из рабочего раствора готовят растворы сравнения для построения калибровочного графика. Для этого в мерные колбы на  $50 \text{ см}^3$  с помощью бюретки приливают указанные в табл. 21 объемы рабочего раствора.

*Построение калибровочного графика.* Окрашивание образцовых растворов шкалы сравнения проводят аналогично окрашиванию анализируемых почвенных вытяжек. На оси абсцисс градуировочного графика откладывают концентрацию  $\text{P}_2\text{O}_5$  (мг/50  $\text{см}^3$ ), а на оси ординат — показания оптической плотности раствора.

Таблица 21. Растворы сравнения для построения калибровочного графика

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора с концентрацией $P_2O_5$ 0,01 мг/см <sup>3</sup>	0	1	2	5	10	15	20	30
Концентрация $P_2O_5$ в растворах сравнения, мг/50 см <sup>3</sup>	0	0,01	0,02	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30

*Вычисление результатов и оценка фосфатного состояния исследуемой почвы.* Содержание фосфора в анализируемой почве находят по формуле

$$P_2O_5 = \frac{CV \cdot 1000}{V_1 \cdot m},$$

где  $C$  — концентрация фосфора (мг/100 см<sup>3</sup>), найденная по градуировочному графику;  $V$  — общий объем фильтрата, см<sup>3</sup>; 1000 — коэффициент для перерасчета на 1 кг почвы;  $V_1$  — объем фильтра взятого для колориметрирования;  $m$  — масса почвы, соответствующая объему фильтра взятого для анализа.

### 8.3. Определение фракционного состава фосфатов по методу Гинзбург – Лебедевой



**Цель занятия.** Определить фракционный состав фосфатов.

**Задание.** Определить групповой состав фосфатов по методу Гинзбург – Лебедевой.

**Принцип метода.** Навеску почвы последовательно обрабатывают различными растворителями (соотношение почвы к раствору берут 1:50), в результате сначала выделяют фракцию наиболее растворимых форм фосфатов щелочных и щелочноземельных элементов (фракцию Са–Р<sub>I</sub>), затем фракцию менее растворимых форм фосфатов Са(Мg), преимущественно вторично образованных и фосфатов закисных форм железа (фракцию Са–Р<sub>II</sub>). После этого выделяют фракции А1–Р, Fe–Р и наконец фракцию высокоосновных труднорастворимых фосфатов Са типа апатита (природного и вторично образованного) — фракцию Са–Р<sub>III</sub>.

Таким образом, наиболее растворимые соединения фосфатов  $\text{Ca}(\text{Mg})$  выделяются до обработки почвы раствором  $\text{NH}_4\text{F}$ , т. е. не попадают во фракцию фосфатов алюминия, как это имеет место в методе Чанга – Джексона. В данном методе выделяются три фракции фосфатов кальция, которые различаются по своей основности и степени окристаллизованности, а следовательно, по растворимости и доступности растениям, что позволяет давать более обоснованную агрохимическую оценку фосфатного фонда исследуемых почв.

Добавление молибдата аммония в первые две вытяжки значительно снижает переосаждение фосфора в последовательных почвенных вытяжках вследствие связывания фосфора молибдатом в недиссоциируемую фосфорно-молиб-деновую гетерополикислоту, что позволяет более чисто и полно выделять отдельные формы фосфора из почвы.



### Материалы и оборудование.

1. Смесь 1%-го  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,25\% (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  ( $\text{pH} \sim 4,8$ ). Берут 2,5 г молибдата аммония и переносят в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают в него 150–200 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды, ставят стакан на электрическую плитку и нагревают до полного растворения соли. После этого раствор охлаждают. Параллельно в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup> растворяют 10 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в 400–500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и к полученному раствору приливают приготовленный раствор молибдата аммония. Смесь доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор хранится не более 5–7 дней. Если реакция не соответствует  $\text{pH} 4,8$ , тогда ее устанавливают добавлением раствора аммония.

2. Приготовление смеси  $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$  с  $\text{pH} 4,2-4,3$ . 30 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты вливают в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup>, содержащую около 800 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Смесь перемешивают, добавляют 10 см<sup>3</sup> крепкого раствора аммиака (25%), вновь перемешивают и в небольшом стеклянном стаканчике измеряют  $\text{pH}$  стеклянным электродом. После измерения  $\text{pH}$  раствор из стаканчика сливают в ту же мерную колбу. Процедуру повторяют до доведения  $\text{pH}$  до нужной величины ( $\sim 4,2$ ). После этого раствор доливают до метки водой, тщательно перемешивают. Этот исходный раствор смеси сохраняется длительное время.

3. Смесь  $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} + 0,25\% (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  ( $\text{pH} 4,2-4,3$ ). Для приготовления указанной смеси в другую

мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup> сливают примерно 700 см<sup>3</sup> приготовленного раствора  $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$ , всыпают 2,5 г соли  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  и взбалтывают до полного растворения навески молибдата аммония. Можно смесь оставить для растворения на ночь, после чего доливают колбу до метки этим же раствором  $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$  (рН 4,2), перемешивают. Реактив сохраняется в течение двух недель.

4. Приготовление растворов 0,5 н.  $\text{NH}_4\text{F}$ ; 0,1 н.  $\text{NaOH}$ ; 0,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  описано выше в методе Чанга – Джексона.

5. Активированный уголь.

---

### Ход анализа.

1. Приготовление аммонийно-молибдатной вытяжки (фракция Са–Р<sub>I</sub>). 0,5 г почвы (сито  $d = 0,25$  мм) помещают в центрифужные пробирки емкостью 40–50 см<sup>3</sup> и приливают к ним 25 см<sup>3</sup> смеси 1%-го раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,25\%$ -го раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  с рН 4,8. Пробирки закрывают пробками, взбалтывают 15 мин и центрифугируют (примерно 10 мин со скоростью 2–3 тыс. об/мин.). Прозрачный раствор сливают через воронку в фильтр в плоскодонные колбы на 50–100 см<sup>3</sup> (раствор А). Остаток почвы в пробирке обрабатывают 25 см<sup>3</sup> насыщенного раствора  $\text{NaCl}$  (для удаления из почвы механически задержанного раствора аммонийно-молибдатной вытяжки), смесь взбалтывают в течение 15 мин. и центрифугируют. Центрифугат выбрасывают, а остаток почвы используют для получения следующей ацетатно-молибдатной вытяжки.

Аликвотную часть раствора А (5–25 см<sup>3</sup>) в зависимости от содержания фосфора берут для колориметрического определения фосфора, но с учетом содержащегося в ней количества молибдата аммония.

2. Приготовление ацетатно-молибдатной вытяжки (фракция Са–Р<sub>II</sub>). К промытому остатку почвы в центрифужных пробирках приливают 25 см<sup>3</sup> смеси  $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} + 0,25\%$   $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , рН ~ 4,3, взбалтывают 15 мин, центрифугируют. Прозрачный центрифугат сливают в плоскодонные колбочки (раствор Б). В аликвоте раствора Б определяют фосфор колориметрически с учетом содержащегося в нем молибдата аммония.

Остаток почвы промывают 25 см<sup>3</sup> раствора  $\text{NaCl}$  (см. выше) и используют для приготовления следующей фторидной вытяжки.

3. Вытяжки 0,5 н.  $\text{NH}_4\text{F}$ ; 0,1 н.  $\text{NaOH}$  0,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  готовят точно так же, как описано выше в методе Чанга – Джексона.

Определение фосфора в вытяжках проводят так же, как и по методу Чанга–Джексона.

Результаты анализа оформляются в табл. 22.

Таблица 22. Форма отчета к занятию 8

Номер образца	Фосфаты I группы	Фосфаты II группы	Фосфаты III группы	Фосфаты IV группы	Фосфаты V группы

### Контрольные вопросы

---

1. Какие формы фосфатов определяются в почве по методу Ф. В. Чирикова?
2. Каков принцип метода определения группового состава фосфатов по методу С. А. Чанга и М. Л. Джексона?
3. Какие соединения фосфора почвы определяются при использовании метода Гинзбург – Лебедевой?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОБМЕННОГО КАЛИЯ ПО МЕТОДУ К. К. ГЕДРОЙЦА И В. У. ПЧЕЛКИНА



**Цель занятия:** Освоить методы определения обменного калия в почве.

**Задание.** Определить содержание обменного калия в почве.



### **Материалы и оборудование:**

1. 2,0 н. раствор соляной кислоты: 164 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты помещают в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup> и доводят дистиллированной водой до метки. Закрывают пробкой и тщательно перемешивают.
2. 0,5 н. раствор соляной кислоты.
3. Образцы почвы, весы, колбы, пламенный фотометр.

### **9.1. Определение обменного калия по методу К. К. Гедройца**

**Ход анализа.** 5 г воздушно-сухой почвы помещают в колбу объемом 200 см<sup>3</sup> и приливают 50 см<sup>3</sup> 2,0 н. раствора соляной кислоты. Закрывают колбу пробкой с обратным холодильником, ставят на электроплитку и кипятят в течение 30 мин (при массовом анализе, когда трудно поддерживать равномерное кипение раствора, колбы ставят в термостат и выдерживают 1 ч при температуре +98 (±1) °С. Горячий раствор фильтруют в сухие мерные колбы на 50 см<sup>3</sup> и после охлаждения доводят объем до метки 2 н. раствором соляной кислоты.

Определение содержания калия в вытяжке провести на пламенном фотометре.

Одновременно в этой же почве провести определение обменного калия. По разнице между величиной содержания калия, переходящего в вытяжку 2,0 н. HCl, и содержанием обменного калия рассчитать величину обменного калия почвенных коллоидов и фиксированного

калия удобрений. Результаты определения выражаются в миллиграммах на 100 г почвы. (Расчеты см. метод Пчелкина.) Шкалу образцовых растворов калия готовят на 0,4 н. HCl.

## 9.2. Определение необменного калия по методу В. У. Пчелкина

Метод основан на положении о разной растворимости первичных калийсодержащих минералов в кислотах: легче растворяются слюды (биотит, мусковит), труднее — гидрослюды, нефелин и труднорастворимые полевые шпаты. В качестве показателя степени подвижности почвенного калия автор предложил разницу между количеством калия, переходящим в 2,0 н. вытяжку HCl, и величиной обменного калия, определенной либо в вытяжке 0,2 н. HCl, либо в вытяжке 1,0 н. уксуснокислого аммония. Чем больше разница между этими величинами, тем больше возможность мобилизации почвенного калия.

**Ход анализа.** В колбу емкостью 200 см<sup>3</sup> помещают 2 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с диаметром отверстий 1 мм. Приливают 50 см<sup>3</sup> 2,0 н. раствора соляной кислоты и взбалтывают на ротаторе 1 ч. Колбы с суспензией закрывают стеклянными пробками-холодильниками или маленькими воронками и ставят на 48 ч в термостат при температуре +24 °С. После термостатирования раствор фильтруют.

25 см<sup>3</sup> фильтрата переносят в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки, хорошо перемешивают и определяют содержание калия в растворе на пламенном фотометре.

Шкала образцовых растворов при построении калибровочного графика готовится на 0,5 н. растворе HCl.

Содержание K<sub>2</sub>O (мг/кг почвы) рассчитывают по формуле

$$K_2O = \frac{a \cdot V \cdot p}{m},$$

где  $a$  — K<sub>2</sub>O на 1 дм<sup>3</sup> найденное по графику, мг;  $V$  — объем вытяжки, см<sup>3</sup>;  $p$  — разведение;  $m$  — навеска почвы для анализа, г.

Одновременно проводят определение обменного калия в той же почве. По разнице между содержанием калия, извлекаемого 2,0 н. HCl, и содержанием обменного калия рассчитывают величину необменного калия.

Результаты расчетов оформляются в табл. 23.

Таблица 23. Форма отчета к занятию 9

Номер образца	Масса навески, г	Содержание необменного калия

### **Контрольные вопросы**

---

1. Какие формы соединения калия определяют в почве?
2. Какими методами определяется необменный калий в почве?

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА В ПОЧВЕ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ**

Для определения потребности в микроудобрениях и их рациональном использовании необходимо систематическое определение подвижных форм микроэлементов в почвах. В табл. 24 приведена градация почв по содержанию микроэлементов.

По данным агрохимического обследования, в последнее время почвы первой и второй группы по обеспеченности медью на пашне составляют 92,3 % и цинком — 93,1 %. Нередко почвы имеют низкое содержание по нескольким микроэлементам, и эффективным является применение смесей этих микроэлементов или комплексных микроудобрений, содержащих несколько микроэлементов.

Потребность в микроудобрениях определяется исходя из биологических особенностей сельскохозяйственных культур, содержания микроэлементов в почвах. На почвах с низким содержанием микроэлементов внесение микроудобрений может повысить урожайность сельскохозяйственных культур на 10–15 % и более. Микроудобрения существенно улучшают качество растениеводческой продукции, так как они положительно влияют на накопление белков и углеводов. Микроэлементный состав сельскохозяйственной продукции — важный показатель ее биологической ценности. Отклонение содержания микроэлементов от оптимального в сторону уменьшения или увеличения имеет прямое отношение к проблеме здоровья человека и животных.

Применение микроудобрений является важным элементом высокой культуры земледелия, поэтому применять их в первую очередь следует при возделывании сельскохозяйственных культур по современным технологиям для получения высоких урожаев сельскохозяйственных культур, а также на почвах первой и второй группы обеспеченности микроэлементами.

Существует три основных способа внесения микроудобрений: 1) в почву с последующей заделкой при использовании комплексных удобрений; 2) в виде некорневых подкормок; 3) при предпосевной обработке семян. Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом применения микроудобрений являются некорне-

вые подкормки вегетирующих растений. При этом некорневые подкормки микроудобрениями рекомендуются на почвах первой и второй группы обеспеченности. Однако положительный эффект от некорневого внесения микроудобрений отмечен и при третьей группе обеспеченности микроэлементами. Дозы микроудобрений для почвенного внесения могут планироваться только, если почва по обеспеченности микроэлементом относится к первой группе. При содержании элементов в почве, соответствующей четвертой группе обеспеченности, внесение микроэлементов не предусматривается.

**Таблица 24. Градация почв по содержанию подвижных соединений микроэлементов, мг/кг почвы**

Элемент (вытяжка 1,0 М HCl)	Тип почвы	Группа почв по содержанию микроэлементов			
		I (низкая)	II (средняя)	III (высокая)	IV (избыточная)
Cu	минеральная	Менее 1,5*	1,6–3,0	3,1–5,0	Более 5,0
	торфяная	Менее 5,0	5,1–9,0	9,1–12,0	Более 12,0
Zn	минеральная	Менее 3,0	3,1–5,0	5,1–10,0	Более 10,0
	торфяная	Менее 10,0	10,1–15,0	15,1–30,0	Более 30,0

## 10.1. Определение меди



**Цель работы.** Освоить методику определения подвижных форм меди в почве.

**Задание.** Определить содержание подвижных форм меди в почве.

**Принцип метода.** Для дерново-подзолистых почв используют при извлечении подвижных форм меди раствор HCl с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> с последующим определением меди методом атомно-абсорбционной спектроскопии.



### Материалы и оборудование.

1. Экстрагирующий раствор соляной кислоты с концентрацией HCl 1 моль/дм<sup>3</sup>. Соляную кислоту, плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>, в количестве 82 см<sup>3</sup> смешивают с дистиллированной водой и доводят объем до 1000 см<sup>3</sup>.

2. раствор с массовой концентрацией меди  $1 \text{ мг/см}^3$ :  $3,929 \text{ г CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяют в дистиллированной воде, содержащий  $1 \text{ см}^3$  концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , доводят объем раствора дистиллированной водой до  $1000 \text{ см}^3$  в мерной колбе и перемешивают.

3. Раствор с массовой концентрацией меди  $1000 \text{ мкг/см}^3$ . В мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  помещают  $10 \text{ см}^3$  раствора 2 (который содержит  $1 \text{ мг}$  меди в  $1 \text{ см}^3$ ) доводят до метки экстрагирующим раствором 1 и перемешивают.

4. Раствор с массовой концентрацией меди  $10 \text{ мкг/см}^3$ . В мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  помещают  $10 \text{ см}^3$  раствора 3 (который содержит  $100 \text{ мкг/см}^3$  меди), доводят до метки экстрагирующим раствором 1 и перемешивают. Готовят в день анализа.

5. Растворы сравнения. В ряд мерных колб вместимостью  $100 \text{ см}^3$  помещают указанные в табл. 25 объемы раствора с массовой концентрацией меди  $10 \text{ мкг/см}^3$  (раствор 4), доводят до метки экстрагирующим раствором и перемешивают. Растворы готовят в день проведения анализа и используют для градуировки — абсорбционного спектрофотометра.

---

**Ход анализа.** Пробы почвы массой  $5 \text{ г}$  при анализе минеральных почв и  $2,5 \text{ г}$  при анализе торфяных почв заливают  $50 \text{ см}^3$  экстрагирующего раствора (реактив 1) и перемешивают на ротаторе в течение  $1 \text{ ч}$ . Суспензии фильтруют через бумажные фильтры, стараясь перенести на них возможно большее количество почвы. Если фильтраты мутные, их возвращают на фильтры. Атомно-абсорбционный спектрофотометр настраивают на определение меди (аналитическая линия  $324,7 \text{ нм}$ ) и непосредственно вводят вытяжку в воздушно-ацетиленовое или воздушно-пропан-бутановое пламя.

Градуировку прибора, выдающего результаты в единицах оптической плотности, проводят по серии растворов сравнения. Если прибор работает в режиме «концентрация», его градуируют по двум растворам сравнения: нулевому и последнему, добиваясь установки указанных значений, когда величина отсчета равна соответствующему значению массовой доли меди в почве. Отградуировав прибор по растворам сравнения, в пламя вводят вытяжки из почв и регистрируют соответствующие им показания измерительного прибора.

**Вычисления результатов.** При работе в режиме оптической плотности по данным, полученным для растворов сравнения, строят градуиро-

вочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации меди, указанные в табл. 25, а по оси ординат — соответствующие им показания прибора. При работе в режиме «Концентрация» полученный отсчет равен массовой концентрации меди в анализируемом растворе.

Содержание меди в исследуемых пробах почв рассчитывается по формуле

$$X = \frac{V(A_1 - A_0)}{m},$$

где  $X$  — массовая доля меди в воздушно-сухой пробе почвы, мг/кг;  $A_1$  — концентрация меди в исследуемой вытяжке, найденная по градуированному графику, мг/кг;  $A_0$  — концентрация меди в контрольной пробе, найденная по градуировочному графику, мг/кг;  $V$  — объем исследуемого раствора, см<sup>3</sup>;  $m$  — масса воздушно-сухой пробы, г.

Таблица 25. Приготовление растворов сравнения для определения меди

№ раствора сравнения	Объем раствора с массовой концентрацией меди 10 мкг/см <sup>3</sup> (4), см <sup>3</sup>	Массовая концентрация меди в растворе сравнения, мкг/см <sup>3</sup>	Массовая концентрация меди в растворе сравнения в пересчете на массовую долю в почве, мг/кг (отношение почвы : раствор)	
			1 : 10	1 : 20
1	0	0	0	0
2	1	0,1	1	2
3	3	0,3	3	6
4	5	0,5	5	10
5	7,5	0,75	7,5	15
6	10	1,0	10	20

## 10.2. Определение цинка



**Цель занятия.** Освоить методику определения подвижных форм цинка в почве.

**Задание.** Определить содержание подвижных форм цинка в почве.

**Принцип метода.** Определение цинка проводят с использованием вытяжки раствором соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> (1 н. HCl).



### Материалы и оборудование.

1. Экстрагирующий раствор соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> (готовится так же, как и для меди).

2. раствор с массовой концентрацией цинка 1 мг/см<sup>3</sup>. 1 г гранулированного цинка растворяют в 7 см<sup>3</sup> HCl, разбавленной дистиллированной водой 1:1, и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup> в мерной колбе.

3. раствор с массовой концентрацией цинка 100 мг/см<sup>3</sup>. В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> раствора 2, который содержит 1 мг цинка в 1 см<sup>3</sup>, доводят до метки экстрагирующим раствором 1, перемешивают.

4. раствор с массовой концентрацией цинка 10 мкг/см<sup>3</sup>. В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> раствора 3, который содержит 100 мкг цинка в 1 см<sup>3</sup>, доводят объем раствора до метки экстрагирующим раствором 1, перемешивают. Раствор готовят в день анализа.

5. растворы сравнения. В ряд мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают указанные в табл. 26 объемы раствора с массовой концентрацией цинка 10 мкг/см<sup>3</sup> (раствор 4), доводят до метки экстрагирующим раствором 1 и перемешивают. Растворы готовят в день проведения анализа и используют для градуировки атомно-абсорбционного спектофотометра.

**Ход анализа.** Подготовка вытяжки из почвы при определении цинка проводится так же, как и при определении меди. Атомно-абсорбционный спектрофотометр настраивают на определение цинка (аналитическая линия 213,9 нм) и вводят вытяжку в воздушно-ацетиленовое или воздушно-пропан-бутановое пламя (табл. 26). Дальнейший ход определения цинка аналогичен определению меди.

**Вычисление результатов.** Расчет содержания цинка в почве проводят так же, как и содержания меди, в зависимости от режима работы прибора.

Таблица 26. Приготовление растворов сравнения цинка

№ раствора сравнения	Объем раствора с массовой концентрацией цинка 10 мкг/см <sup>3</sup> (4), см <sup>3</sup>	Массовая концентрация цинка в растворе сравнения, мкг/см <sup>3</sup>	Массовая концентрация цинка в растворе сравнения в пересчете на массовую долю в почве, мг/кг	
			(отношение почвы : раствор)	
			1 : 10	1 : 20
1	0	0	0	0
2	1	0,1	1	2

№ раствора сравнения	Объем раствора с массовой концент- рацией цинка 10 мкг/см <sup>3</sup> (4), см <sup>3</sup>	Массовая концентрация цинка в раство- ре сравнения, мкг/см <sup>3</sup>	Массовая концентрация цинка в растворе сравнения в пересчете на массовую долю в почве, мг/кг (отношение почвы : раствор)	
			1 : 10	1 : 20
			3	3
4	5	0,5	5	10
5	10	1,0	10	20
6	15	1,5	15	30

Результаты вычислений вносят в табл. 27.

Таблица 27. **Форма отчета к занятию 10**

№ образца	Содержание меди, мг/кг	Группа по содержанию меди	Содержание цинка, мг/кг	Группа по содержанию цинка

## Контрольные вопросы

1. С какой целью определяют содержание микроэлементов в почве?
2. Каким методом определяется содержание меди в почвах и какова градация почв Беларуси по этому микроэлементу?
3. Каким методом определяется содержание подвижного цинка и обменного марганца в почвах Беларуси?
4. Какова градация почв Беларуси по содержанию подвижного цинка?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ КАДМИЯ И СВИНЦА АТОМНО- АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Среди широкого спектра загрязнителей почв наиболее опасными являются тяжелые металлы, отличающиеся высокими канцерогенами и мутагенными свойствами даже при низких концентрациях. По имеющимся данным, около 70 % тяжелых металлов попадают в организм человека с продуктами питания, их длительное воздействие может приводить к серьезным заболеваниям.

**Таблица 28. Градация дерново-подзолистых почв по содержанию подвижных форм кадмия и свинца (экстрагент 1 м НСІ), мг/кг**

Группы по содержанию тяжелых металлов	Песчаные	Супесчаные	Суглинистые
<b>Cd</b>			
Кларк	0,02 и менее	0,03 и менее	0,04 и менее
Повышенное	0,03–0,09	0,05–0,15	0,05–0,25
Высокое	0,10–0,20	0,16–0,30	0,25–0,40
Очень высокое (ОДК)	Более 0,20	Более 0,30	Более 0,40
<b>Pb</b>			
Кларк	0,20 и менее	3,0 и менее	5,0 и менее
Повышенное	2,1–5,0	3,1–10,0	5,1–15,0
Высокое	5,1–10,0	10,1–15,0	15,0–25,0
Очень высокое (ОДК)	Более 10	Более 15,0	Более 25,0

Загрязнение почв Беларуси тяжелыми металлами носит локальный характер: воздействие крупных промышленных предприятий и отдельных предприятий, почвы придорожных полос, пойм, земли, где в качестве органических удобрений использовались различные отходы (особенно в зонах влияния крупных городов). Наибольшей биологической активностью отличаются свинец, цинк и кадмий.

В связи с этим очень важно контролировать содержание тяжелых металлов в почвах. Предельно допустимая концентрация (ПДК) тяжелых металлов в почве — порог их токсичности. При содержании тяжелых металлов ниже ПДК важно получение сельскохозяйственной продукции,

соответствующей санитарно-гигиеническим нормам. Градация почв по содержанию подвижных форм кадмия и свинца приведена в табл. 28.

## 11.1. Определение кадмия



**Цель занятия.** Определить содержание подвижного кадмия в почве.

**Задание.** Определить содержание в почве кадмия.

**Принцип метода.** Кадмий определяют в вытяжке 1 М HCl, которая способна извлекать 90–95 % тяжелых металлов от их валового содержания. Определение производится на атомно-абсорбционном спектрофотометре в пламени ацетилен-воздух, аналитическая линия 228,8 нм.



### Материалы и оборудование.

1. Приготовление недымящейся разбавленной соляной кислоты: 500 см<sup>3</sup> концентрированной дымящейся ( $P = 1,198$ ,  $W = 40\%$ ,  $c = 13,14$  моль/л) долить в мерной колбе на 1000 см<sup>3</sup> до метки дистиллированной водой. Получится С — 6,57 моль/л ( $W = 22\%$ ,  $P \approx 1,11$ );
2. 1 М раствор HCl (для экстракции): 152 см<sup>3</sup> 22%-й HCl довести до 1000 см<sup>3</sup> в мерной колбе дистиллированной водой;
3. Основной раствор Cd (100 мг/дм<sup>3</sup>): 142 г CdO в мерной колбе на 1000 см<sup>3</sup> растворить в 152 см<sup>3</sup> 22%-й HCl (из пункта 1) и довести до метки дистиллированной водой;
4. Рабочий раствор 100 мг Cd/дм<sup>3</sup>: 10 см<sup>3</sup> раствора Cd (1000 мг/дм<sup>3</sup>) разбавить 1 М HCl (из пункта 3) до 100 см<sup>3</sup>.
5. Растворы сравнения кадмия. В мерные колбы 100 см<sup>3</sup> добавляют указанные в табл. 29 объемы раствора, приготовленные по пункту 4, и раствором 1 М HCl доводят до метки.

**Ход анализа.** Пробу почвы массой 5 г для минеральных и 2,5 г для торфяных почв помещают в коническую колбу вместимостью 200–300 см<sup>3</sup>. К почве добавляют 50 см<sup>3</sup> 1 М HCl и взбалтывают на ротаторе в течение 1 ч или настаивают в течение суток после трехминутного встряхивания. Вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр с белой лентой, предварительно промытый 1 М HCl, и вводят в пламя.

**Вычисление результатов.** Содержание кадмия в исследуемых пробах почв рассчитывают по формуле

$$X = \frac{V(A_1 - A_0)}{m}$$

где  $X$  — массовая доля кадмия в воздушно-сухой пробе почвы, мг/кг;  $A_1$  — концентрация кадмия в исследуемой вытяжке, найденная по градуировочному графику, мг/кг;  $A_0$  — концентрация кадмия в контрольной пробе, найденная по градуировочному графику, мг/кг;  $V$  — объем исследуемого раствора, см<sup>3</sup>;  $m$  — масса воздушно-сухой пробы, г.

Построение градуировочного графика производится на основании результатов определения растворов сравнения (табл. 29).

Таблица 29. Приготовление растворов сравнения кадмия

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем рабочего раствора кадмия (10 мг/дм <sup>3</sup> ), см <sup>3</sup>	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0
Концентрация растворов сравнения кадмия, мг/дм <sup>3</sup>	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0

## 11.2. Определение свинца



**Цель занятия.** Определить содержание подвижного свинца в почве.

**Задание.** Определить содержание в почве свинца.

**Принцип метода.** Свинец определяют в вытяжке 1 М HCl на атомно-абсорбционном спектрофотометре в пламени ацетилен-воздух, аналитическая линия 217,0 нм.



### Материалы и оборудование.

- 1 М раствор HCl: 152 см<sup>3</sup> 22%-й HCl доводят до раствора 1000 см<sup>3</sup> в мерной колбе дистиллированной водой;
- Приготовление основного раствора свинца с массовой концентрацией 1000 мг/дм<sup>3</sup>. Навеску металлического свинца

1,0 г помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, приливают к навеске 50 см<sup>3</sup> соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> и растворяют в ней навеску.

3. Приготовление рабочего раствора свинца с концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup>. В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> отбирают 10 см<sup>3</sup> основного раствора свинца, доводят 1 М HCl до 100 см<sup>3</sup>.

4. Рабочий раствор сравнения свинца. Готовят добавлением в мерные колбы 100 см<sup>3</sup> указанные в табл. 30 объемы раствора, приготовленные по пункту 3, и раствором 1 М HCl доводят до метки.

**Ход анализа.** Пробу почвы массой 5 г (для минеральных) и 2,5 г (для торфяных) почв помещают в коническую колбу на 200–300 см<sup>3</sup> и добавляют 50 см<sup>3</sup> 1 М HCl. Суспензию взбалтывают на ротаторе в течение часа или настаивают сутки после трехминутного встряхивания. Вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр с белой лентой, предварительно промытый 1 М HCl, и вводят в пламя.

**Вычисление результатов.** Содержание свинца в почве рассчитывают по той же формуле, что и кадмия, используя отсчеты по графику. Построение графика производится на основании результатов определения концентрации растворов сравнения (табл. 30).

Таблица 30. Приготовление растворов сравнения свинца

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения					
	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора свинца (100 мг/дм <sup>3</sup> ), см <sup>3</sup>	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Концентрация растворов сравнения свинца, мг/дм <sup>3</sup>	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0

Градации по содержанию подвижных форм кадмия и свинца в дерново-подзолистых почвах (в 1 М HCl) приведены в табл. 28.

Результаты вычислений оформляются в табл. 31.

Таблица 31. Форма отчета к занятию 11

№ образца	Содержание кадмия, мг/кг	Группа по содержанию кадмия	Содержание свинца, мг/кг	Группа по содержанию свинца

## **Контрольные вопросы**

---

1. С какой целью контролируется содержание тяжелых металлов в почве?
2. Каков принцип метода определения подвижного свинца в почве?
3. Какова градация по содержанию подвижного кадмия в почвах Беларуси?
4. Каким методом определяется подвижный свинец в почве и какова градация почв Беларуси по его содержанию?

### **3.1. Отбор проб минеральных удобрений**

---

Методы отбора средних контрольных проб зависят от формы минеральных удобрений, их упаковки и условий хранения.

Пробы удобрений, упакованных в мешки, отбирают щелевидным пробоотборником или любым аналогичным средством, обеспечивающим сохранность гранулометрического состава при отборе. Пробы отбирают из 1–3 % мешков, но не менее чем из 10, шупом при горизонтальном положении мешка, погружая пробоотборник на 3/4 длины мешка по двум диагоналям. Масса точечной пробы должна быть не менее 200 г.

Из насыпей пробы отбирают ручным закрывающимся пробоотборником с глубины не менее 30 см от поверхности по всей высоте насыпи. 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 по образующей конуса — 20–25 см, при этом исключается из отбора по 50 см от вершины и основания конуса.

Пробы минеральных удобрений, находящихся в движении, отбирают непрерывно или через равные интервалы времени механическим пробоотборником, обеспечивающим отбор точечных проб массой 0,5 кг от каждых 3–5 т продукта при погрузке, выгрузке или перегрузке удобрения, поставляемого насыпью, или перед упаковкой. Допускается отбирать пробы удобрений от движущегося потока вручную методом полного пересечения струи в местах перехода потока через равные интервалы времени.

Отбор проб незатаренных удобрений из вагонов производят по правилу конверта — из пяти точек двухосного вагона и одиннадцати точек четырехосного. Масса отобранной разовой пробы должна быть не менее 150–200 г.

Отобранные разовые пробы объединяют в общую пробу, перемешивают и сокращают на делителе ДЗК-1, ДМП-1 или квадратованием вручную до массы средней пробы не менее 1 кг.

Среднюю пробу плотно упаковывают в чистую сухую банку или двойной полиэтиленовый мешок, который завязывают. Маркируют среднюю пробу, указывая, предприятие-изготовитель, наименование продукта, номер партии, сорт, марку, обозначение стандарта или технических условий, дату отбора пробы и фамилию исполнителя.

Отбор жидких удобрений проводят при помощи пробоотборника. Пробоотборник опускают до дна цистерны, последовательно отбирая пробы из трех слоев (верхнего, среднего, нижнего). Разовые пробы соединяют, тщательно перемешивают, затем среднюю пробу объемом не менее 250 см<sup>3</sup> помещают в чистую сухую склянку с притертой пробкой. На склянку наклеивают этикетку с указанием наименования продукта, номера партии, даты отбора и фамилии исполнителя.

Из средней пробы, поступившей в лабораторию, готовят аналитическую пробу. Для подготовки аналитической пробы из средней используют делитель типа ДСМ-1, ДМП-1 или любой другой механический делитель, обеспечивающий равномерность деления средней пробы по массе с относительной погрешностью не более 15 %. Масса аналитической пробы — от 100 до 250 г.

## АССОРТИМЕНТ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ И КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ



**Цель занятия:** изучить ассортимент минеральных удобрений и распознавание их по качественным реакциям.

**Задание 1.** Изучить классификацию минеральных удобрений, их химические свойства.

**Задание 2.** Научиться распознавать минеральные удобрения по качественным реакциям.



### Материалы и оборудование.

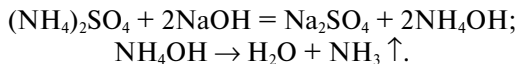
1. Образцы минеральных удобрений, пробирки, дистиллированная вода.
2. 5%-й раствор NaOH.
3. 5%-й раствор HCl.
4. 5%-й раствор BaCl<sub>2</sub>.
5. Кобальтнитрит натрия.
6. Дифениламин.

**Ход анализа.** Многие минеральные удобрения по внешнему виду весьма сходны между собой. Для их распознавания необходимо уметь определять их состав.

Вся аналитическая работа сводится к следующему. Навеску распознаваемого удобрения массой 1–2 г растворяют в 15–20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. По степени растворимости в воде минеральные удобрения условно подразделяют на две группы: растворимые (навеска растворяется полностью) и нерастворимые (навеска не растворяется или растворяется частично). Полностью растворимы в воде все азотные, калийные и некоторые сложные (аммофос и диаммофос) удобрения, не полностью растворимы — суперфосфат простой и двойной, нитрофосы и нитрофоски; нерастворимы — большинство фосфорных и известковых удобрений.

*Растворимые в воде удобрения.* Определение удобрений проводят в пробирках объемом 15–26 см<sup>3</sup>.

1. К 2–3 см<sup>3</sup> раствора удобрения добавляют такое же количество 5%-го раствора щелочи; если после интенсивного встряхивания обнаруживается запах аммиака, то это свидетельствует о наличии в удобрении аммония ( $\text{NH}_4^+$ ):



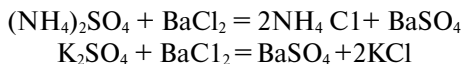
Реакция с NaOH — специфическая для аммонийных форм удобрений.

2. К 2–3 каплям раствора удобрения приливают 2 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавляют около 0,1 г кобальтинитрита натрия и взбалтывают. Если выпадает желтый осадок, в составе удобрения имеются катионы калия ( $\text{K}^+$ ).

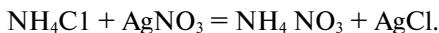


Следует отметить, что если в удобрении открыли катионы аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) щелочью, то в данном удобрении не следует открывать катион калия ( $\text{K}^+$ ) кобальтинитритом натрия, так как катионы аммония и катионы калия с кобальтинитритом натрия образуют желтый осадок комплексной соли. Таким образом определяют катион калия в однокомпонентных удобрениях.

3. К 2–3 см<sup>3</sup> раствора удобрения добавляют 1–2 капли  $\text{BaCl}_2$ . Если образуется мелкокристаллический белый осадок, нерастворимый в слабой соляной кислоте (1%-й раствор), в составе удобрения имеются анионы серной кислоты ( $\text{SO}_4$ )<sup>-2</sup>:



4. К 2–3 см<sup>3</sup> раствора удобрения добавляют 2–3 капли азотнокислого серебра (1–2%-й раствор  $\text{AgNO}_3$ ). Если образуется белый творожистый осадок, в составе удобрения имеются ионы хлора ( $\text{Cl}$ ):



5. С раствором фосфорного удобрения, например суперфосфата, азотнокислое серебро образует фосфорнокислое серебро ( $\text{AgH}_2\text{PO}_4$ ), окрашенное в желтый цвет. В случае отсутствия  $\text{AgNO}_3$  к 0,1 см<sup>3</sup> раствора удобрения приливают 2 см<sup>3</sup> подкисленной воды, 2 см<sup>3</sup> молибдата

аммония и 3 капли 2,5%-го  $\text{SnCl}_2$ . Если раствор становится темно-синим, в его составе имеются анионы фосфорной кислоты ( $\text{PO}_4^{3-}$ )<sup>-</sup>.

6. К 1–2 см<sup>3</sup> раствора удобрения прибавляют 0,1–0,2 см<sup>3</sup> раствора дифениламина; если раствор становится ярко-синим, в его составе имеются анионы азотной кислоты ( $\text{NO}_3$ ).

7. К 2–3 см<sup>3</sup> раствора удобрения добавляют 1–2 капли фосфорной кислоты (концентрированной) и 1–2 капли раствора  $\text{SnCl}_2$ . Появление синего окрашивания говорит о наличии в удобрении молибдена. Если при добавлении реактивов появляется только слабое окрашивание или помутнение раствора минерального удобрения, то это указывает на присутствие соответствующих ионов в примесях, но не в составе удобрения.

Раствор таких удобрений, как  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$  от прибавления дефиниламина окрашивается в синий цвет. Между собой эти удобрения можно отличить по следующим реакциям. Кальциевая селитра вспыхивает и сгорает на раскаленном угле бесцветным пламенем, калийная селитра вспыхивает и окрашивает пламя в фиолетовый цвет, натриевая селитра вспыхивает и сгорает желто-оранжевым пламенем. Аммиачная селитра сгорает на раскаленном угле бесцветным пламенем, либо плавится, кипит и выделяет белый дым с запахом аммиака.

Если минеральное удобрение растворяется в воде полностью, но в растворе не обнаруживается ни один из выше указанных ионов, то в таком случае 0,5 г сухого удобрения помещают на раскаленный уголь. Если удобрение на раскаленном угле плавится и дымит с отчетливым запахом аммиака — это карбамид  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

*Нерастворимые в воде удобрения.* Удобрения в количестве 1–2 г помещают в пробирку и добавляют 4–5 капель 5%-й  $\text{HCl}$ . При этом может выделяться  $\text{CO}_2$  (раствор «вскипает»):

а) порошок белого и серовато-белого цвета — молотый известняк ( $\text{CaCO}_3$ );

б) порошок желтовато-серого цвета — доломитовая мука ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ).

Не выделяется  $\text{CO}_2$  (раствор «не вскипает»):

а) белый порошок. Если к водной суспензии (2–3 см<sup>3</sup>) удобрения добавить 2–3 капли 5%-го раствора  $\text{AgNO}_3$  и через 5–8 мин наблюдается пожелтение осадка, это преципитат ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ );

б) серый порошок — фосфоритная мука ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Гранулы землисто-серого цвета;

в) реакция водного раствора удобрения кислая — простой суперфосфат ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ );

г) реакция водного раствора кислая — двойной суперфосфат  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;

д) гранулы светло-серые с голубым оттенком — борный суперфосфат. Если в фарфоровую чашку поместить 1–2 г данного удобрения, добавить немного сахарозы, облить спиртом и поджечь, пламя окрашивается в зеленый цвет. Это указывает на наличие бора в удобрении;

е) гранулы серые с розовым оттенком — нитрофоска, нитроаммофоска, тукосмесь.

Удобрения различаются соотношением и количеством элементов питания, а также прочностью гранул, которая определяется на специальном приборе.

Результаты наблюдений записывают в табл. 32.

Таблица 32. Форма отчета по занятию 1

Номер удобрений	Внешний вид	Растворимость в воде	Реакция со щелочью	Реакция с хлоридом бария	Реакция с $\text{AgNO}_3$ и $\text{HCl}$	Реакция с кобальтнитритом натрия	Реакция с дифениламино	Отношение к раскаленному углю	Название	Содержание действующего вещества, формула

## Контрольные вопросы

1. На какие группы по растворимости в воде подразделяются минеральные удобрения?
2. По какой реакции определяются аммонийные азотные удобрения?
3. По каким реакциям определяются сульфаты и хлориды?
4. По какой реакции определяются фосфорные удобрения?
5. По какой реакции определяется калий в удобрениях?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В КАС



**Цель занятия.** Определить плотность, щелочность, массовую долю карбамида, аммиачной селитры и рассчитать содержание общего азота в КАС.

**Значение анализа.** В последнее время в сельском хозяйстве все шире применяется жидкое азотное удобрение КАС (карбамидо-аммиачной селитры).

Определение азота в нем необходимо при расчетах доз, а также для оценки качества удобрений. КАС по физико-химическим показателям должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 33.

Таблица 33. Физико-химические показатели КАС

Показатель	Марка КАС			
	28	30	32	40
1. Внешний вид	Бесцветная или легко окрашенная жидкость			
2. Плотность при +20 °С, г/см <sup>3</sup>	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: карбамида аммиачной селитры	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 Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub> , %, не менее	0,2	0,2	0,2	0,2
Вязкость, СП при +15,6 °С	4,07	7,06	7,34	12,0
Температура кристаллизации, °С	–18	–10	–2	+8

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

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

**Методы определения.** Внешний вид определяют визуально в цилиндре из бесцветного стекла диаметром 30–35 мм.

## 2.1. Определение плотности

---

**Задание.** Определить плотность КАС.

**Ход анализа.** Пробу удобрения (КАС) наливают в стеклянный цилиндр вместимостью 200–250 см<sup>3</sup>, 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.

## 2.2. Определение щелочности

---

Щелочность определяют по содержанию аммиака в удобрении.

**Задание.** Определить щелочность КАС.

**Ход анализа.** Около 5 г удобрения, взвешенного с погрешностью ±0,01 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют около 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, перемешивают и титруют 1 н. раствором серной кислоты в присутствии метилового красного до изменения окраски из желтой в розовую.

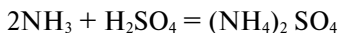
**Обработка результатов измерений.** Щелочность КАС, в пересчете на массовую долю аммиака ( $X_1$ ), вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{V \cdot T - 0,017 \cdot 100}{m}, \%$$

где  $V$  — объем раствора 1 н. серной кислоты, пошедшей на титрование; 0,017 — масса аммиака, соответствующая 1 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>, 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 %.

Расчеты коэффициента 0,017:



$$\begin{array}{rcl} 34 & - & 98 \\ x & - & 0,049 \\ x & = & 0,017. \end{array}$$

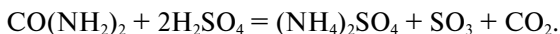
### 2.3. Определение массовой доли карбамида

---

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

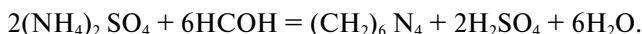
**Задание.** Определить массовую долю карбамида в КАС.

**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 гексаметиленetetрамин:



По количеству выделившейся серной кислоты, которую учитывают титрование щелочью 1 н. раствором NaOH, вычисляют массовую долю в удобрении.



#### Материалы и оборудование.

1. Формалин ГОСТ 162575, водный раствор с массовой долей формалина 25 % (нейтрализованный по формалину раствором Na OH).

2. Гидроокись натрия 1 моль/дм<sup>3</sup> (1 н. раствор) и 5 моль/дм<sup>3</sup> (5 н. раствор).

3. Смешанный индикатор готовят следующим образом: в 100 см<sup>3</sup> этилового спирта растворяют 0,5 г фенолфталеина и 0,05 г тимолфталеина

4. Образцы КАС.

**Ход анализа.** Около 2,5 г КАС взвешивают с погрешностью не более  $\pm 0,0002$  г, вносят в коническую колбу из термостойкого стекла (колбы Кельдаля). Небольшими порциями дистиллированной воды (всего 5–6 см<sup>3</sup>) смывают стенки колбы и добавляют 5 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты (плотностью 1,83 г/см<sup>3</sup>). 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После этого содержимое колбы охлаждают. Затем в колбу приливают 50 см<sup>3</sup> 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. серную кислоту до появления вновь розовой окраски. К нейтрализованному раствору прибавляют 40 см<sup>3</sup> 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, поскольку образуется свободная серная кислота. По мере титрования окраска раствора переходит в начале в желтый цвет, а затем — в малиновый, что указывает на конец титрования.

**Обработка результатов.** Массовую долю карбамида ( $X_2$ ) вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{vT0,03 \cdot 100}{q} - 0,1875 \cdot X_3 - 1,7647 X_1, \%$$

где  $v$  — количество 1 н. NaOH, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>;  $T$  — поправка к титру; 0,03 — масса карбамида, соответствующая 1 см<sup>3</sup> раствора гидроокиси натрия молярной концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>, г;  $q$  — масса навески, г;  $X_3$  — массовая доля аммиачной селитры в КАС, %;  $X_1$  — массовая доля свободного аммиака в удобрении, %; 0,1875 — коэффициент пересчета аммиачной селитры на карбамид; 1,7647 — коэффициент пересчета аммиака на карбамид.

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

## 2.4. Определение массовой доли аммиачной селитры



**Задание.** Определить массовую долю аммиачной селитры в КАС.



### Материалы и оборудование.

1. Формалин ГОСТ 162575, водный раствор с массовой долей формалина 25 % (нейтрализованный по формалину раствором NaOH).
2. Смешанный индикатор готовят следующим образом: в 100 см<sup>3</sup> этилового спирта растворяют 0,5 г фенолфталеина и 0,05 г тимолфталеина
3. Натрия гидроокись, молярная концентрация 0,5 моль/дм<sup>3</sup> (0,5 н. раствор).
4. Образцы КАС.

**Ход анализа.** 15–20 см<sup>3</sup> 25%-го раствора формалина помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 100 см<sup>3</sup> 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.** 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/дм<sup>3</sup> раствора NaOH, пошедшей на титрование, см<sup>3</sup>; 0,04 — масса аммиачной селитры, соответствующая 1 см<sup>3</sup> в точно 0,5 моль/дм<sup>3</sup> раствора NaOH, г.

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

Расчет коэффициента:

$$\begin{array}{r}
 \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NaOH} \\
 80 - 40 \\
 x - 0,020 \\
 x = \frac{80 \cdot 0,020}{40} = 0,04.
 \end{array}$$

## 2.5. Определение массовой доли общего азота

**Задание.** Рассчитать содержание общего азота в КАС.

Массовую долю общего азота 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:

$$\begin{array}{r}
 \text{CO (NH}_2\text{)}_2 - 2\text{N} \\
 60 - 28 \\
 1 - X \\
 X = \frac{28 \cdot 1}{60} = 0,46.
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 \text{NH}_4 \text{NO}_3 - 2\text{N} \\
 80 - 28 \\
 1 - X \\
 X = \frac{28 \cdot 1}{80} = 0,35,
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 \text{NH}_3 - \text{N} \\
 17 - 14 \\
 1 - X \\
 X = \frac{14 \cdot 1}{17} = 0,82.
 \end{array}$$

Результаты анализа оформляются в табл. 34.

Таблица 34. Форма отчета по занятию 2

Номер образца	Щелочность КАС	Массовая доля карбамида	Массовая доля аммиачной селитры	Массовая доля общего азота

## **Контрольные вопросы**

---

1. Какие марки КАС производятся в Беларуси?
2. В форме каких соединений содержится азот в КАС?
3. Как определяется плотность КАС?
4. По какой формуле рассчитывается содержание общего азота в КАС?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММИАЧНОГО АЗОТА В МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЯХ



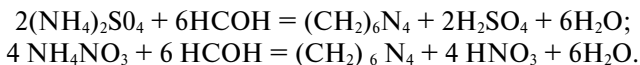
**Цель занятия:** определить содержание аммиачного азота в азотных удобрениях формалиновым методом.

**Задание 1.** Освоить метод определения аммиачного азота в азотных удобрениях.

**Задание 2.** Рассчитать массовую долю аммиачного азота в азотных удобрениях.

---

**Принцип метода** заключается в количественном связывании аммиачного азота удобрений формалином (водным раствором формальдегида  $\text{НСОН}$ ) в органическое соединение гексаметиленetetрамин  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ . Количество образующейся при этом минеральной кислоты эквивалентно содержанию аммиачного азота в анализируемой навеске удобрения:



По количеству образовавшейся кислоты, которую учитывают титрованием  $\text{NaOH}$ , легко определить содержание аммиачного азота в удобрении.



### Материалы и оборудование.

1. Метилловый красный (индикатор).
2. Гидроксид натрия, 0,1 н. (4,001 г  $\text{NaOH}$  на 1  $\text{дм}^3$  раствора), 0,25 н. (10,002 г  $\text{NaOH}$  на 1  $\text{дм}^3$  раствора).
3. Формалин, 25%-й раствор: 40%-й раствор формалина разбавляют в 1,6 раз, т. е. 63  $\text{см}^3$  его доводят дистиллированной водой до 100  $\text{см}^3$ .
4. Фенолфталеин (индикатор): 0,25 г растворить в 25  $\text{см}^3$  этилового спирта.
5. Образцы азотных удобрений.

---

**Ход анализа.** Взвешивают 10 г удобрения (с погрешностью не более 0,001 г). Навеску переносят в мерную колбу вместимостью 500  $\text{см}^3$

и растворяют в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Затем объем доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Для анализа берут пипеткой 25 см<sup>3</sup> полученного раствора и переносят в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, в которую добавляют две капли метилового красного (реактив 1). Если раствор удобрения кислый, то от прибавления метилового красного становится розовым. Кислый раствор удобрения необходимо нейтрализовать 0,1 н. NaOH (реактив 2) или КОН до перехода розовой окраски в золотисто-желтую.

В колбу с анализируемым раствором удобрения приливают 25 см<sup>3</sup> нейтрального 25%-го раствора формалина (реактив 3). Если раствор формалина имеет кислую реакцию, то его также нейтрализуют 0,1 н. NaOH или КОН. Сразу после добавления формалина к анализируемому раствору удобрения жидкость в колбе окрашивается в розовый цвет, что объясняется образованием минеральной кислоты при реакции формалина с аммиачным азотом анализируемого удобрения. В раствор с выделившейся минеральной кислотой добавляют две капли фенолфталеина (реактив 4) и через 1 мин титруют 0,1 н. или 0,25 н. раствором гидроксида натрия до появления слабо-розовой окраски, устойчивой в течение 1 мин.

**Вычисление результатов.** Массовую долю аммиачного азота (%) вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot T \cdot K \cdot 500 \cdot 100}{H \cdot 25},$$

где  $V$  — объем 0,1 н. или 0,25 н. раствора гидроксида натрия на титрование, см<sup>3</sup>;  $T$  — поправка к титру 0,1 н. или 0,25 н. NaOH;  $K$  — количество азота, соответствующее 1 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия, г (для 0,1 н. раствора  $K = 0,0014$ , для 0,25 н.  $K = 0,0035$ );  $H$  — масса навески удобрений, г.

Результаты анализа оформляются в табл. 35.

Таблица 35. **Форма отчета по занятию 3**

№ образца удобрения	Масса навески удобрения, г	Объем раствора NaOH, пошедшего на титрование, см <sup>3</sup>	Массовая доля аммиачного азота, %

## Контрольные вопросы

1. В каких формах содержится азот в аммиачной селитре?
2. Каков принцип метода определения азота в аммонийных удобрениях?
3. Почему при определении азота в аммиачной селитре формалиновым методом полученный результат удваивают?
4. В каких азотных удобрениях можно определить азот формалиновым методом?

## ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСВОЯЕМОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЯХ



**Цель занятия:** изучить методику получения вытяжек для определения фосфора в фосфорсодержащих удобрениях, определить содержание фосфора фотометрическим методом.

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 разная растворимость фосфорных соединений, от чего 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:

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

2) труднорастворимые — фосфоритная мука, костная мука. Фосфор из этих удобрений извлекается 20%-м раствором  $\text{HCl}$  или смесью соляной и азотной кислот;

3) 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 несмотря на то что доступна растениям, 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 извлекут 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 следует знать содержание именно усвояемой формы фосфорной кислоты, в связи с чем проводят анализ суперфосфатов.

В суперфосфате находится немного неразложившегося фосфорита или апатита, 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. Данная кислота недоступна большей части растений. Только 20%-й раствор  $HCl$  полностью разлагает фосфорит, апатит и фосфаты железа и алюминия. Таким образом, обрабатывая суперфосфат 20%-й  $HCl$ , 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 таких удобрениях определяют только усвояемую форму и общее содержание фосфорной кислоты.

В фосфоритной и костной муке определяют общее содержание  $P_2O_5$ . Данные 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, а также 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.

**Анализ фосфорных удобрений включает два этапа:**

- 1) извлечение фосфора из удобрений;
- 2) фотометрическое определение содержания фосфора.

## 4.1. Извлечение усвояемого фосфора раствором трилона Б

---



**Задание.** Освоить методику извлечения фосфора из удобрений раствором трилона Б.

---



### Материалы и оборудование:

1. Соль динатриевая этилендиамин тетрауксусной кислоты, двухводная (трилон Б) 0,2 М раствор: 0,01 М в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды растворяют 0,930 г трилона Б; 0,1 М в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды растворяют 9,3 г трилона Б.
  2. Образцы фосфорсодержащих удобрений.
- 

**Ход анализа.** 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 см<sup>3</sup> раствора трилона Б и вновь растирают. Жидкости дают отстояться и затем, не перенося остатка, сливают ее в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Остаток в ступке обрабатывают трилоном Б еще несколько раз и полностью переносят в мерную колбу. Общий объем трилона для извлечения должен составлять 200 см<sup>3</sup>.

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.

## 4.2. Извлечение общего фосфора из удобрений солянокислым (азотнокислым) раствором

---



**Задание.** Освоить методику извлечения фосфора из удобрений солянокислым (азотнокислым) раствором.

---



### Материалы и оборудование.

1. Кислота соляная 20%-й раствор или кислота азотная (плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>), разбавленная 1:2. Взять 497 см<sup>3</sup> HCl (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) и развести в мерной колбе дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>.
2. Образцы фосфорсодержащих удобрений.

**Ход анализа.** С погрешностью не более 0,001 г взвешивают 2,0–2,5 г удобрения. Навеску переносят в стакан или коническую колбу вместимостью 250–300 см<sup>3</sup>, смачивают 5–10 см<sup>3</sup> воды и добавляют 50 см<sup>3</sup> 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.

После кипячения раствор разбавляют водой вдвое и переносят вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, 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.

## 4.3. Определение фосфора дифференциальным фотометрическим методом

---



**Задание.** Определить содержание фосфора в удобрениях фотометрическим методом.

**Принцип метода** заключается в фотометрировании окрашенного в желтый цвет раствора фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса ( $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{HVO}_3 \cdot 11\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Измерив оптическую плотность этого комплекса на ФЭК при длине волны 450 нм относительно раствора сравнения с известной концентрацией  $\text{P}_2\text{O}_5$ , можно вычислить массовую долю фосфора в анализируемом удобрении.



### Материалы и оборудование.

1. Кислота соляная, 20%-й раствор: 497 см<sup>3</sup> HCl, плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>, довести в мерной колбе дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>.

2. Кислота азотная, плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>, разбавленная 1:2.

3. Кислота серная.

4. Аммоний метаванадиевокислый, ч. д. а., 0,25%-й раствор: 2,5 г метаванадиевокислого аммония (с погрешностью не более 0,01 г) растворяют в 500 см<sup>3</sup> горячей воды, добавляют 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты (плотность 1,4 г/см<sup>3</sup>), охлаждают, доводят объем раствора водой до 1 дм<sup>3</sup> и фильтруют.

5. Аммоний молибденовокислый, 5%-й раствор 50 г молибденовокислого аммония (взвешивают с погрешностью не более 0,01 г) растворяют в 500 см<sup>3</sup> воды при +50 °С. После охлаждения доводят объем раствора водой до 1 дм<sup>3</sup> и фильтруют.

6. Реактив на фосфаты. Смешивают равные объемы растворов разбавленной (1:2) азотной кислоты, метаванадиевокислого аммония и молибденовокислого аммония в указанной последовательности. Раствор хранят в бутылке из темного стекла.

7. Раствор А — калий фосфорнокислый однозамещенный, содержащий 1 мг P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в 1 см<sup>3</sup>. 1,9175 г однозамещенного фосфорнокислого калия, предварительно высушенного при +105 °С в течение 2 ч и взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, прибавляют 10 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают. Титр полученного раствора устанавливают весовым методом.

8. Спектрофотометр или ФЭК.

9. Образцы фосфорсодержащих удобрений.

**Ход анализа.** Анализируемый раствор, приготовленный по одному из двух указанных методов извлечения, отбирают пипеткой и переносят в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup> в следующих количествах: простой суперфосфат — 10 см<sup>3</sup>, двойной суперфосфат — 5 см<sup>3</sup>, фосфоритная мука — 2 см<sup>3</sup>. Разбавляют водой до 20 см<sup>3</sup>. После этого прибавляют 25 см<sup>3</sup> реактива на фосфаты и доливают водой до метки. Тщательно перемешивают и через 5–10 мин фотометрируют. По градуировочной кривой находят содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в анализируемом растворе (мг/100 см<sup>3</sup>).

**Построение градуированного графика.** Для построения градуировочного графика готовят серию образцовых растворов. Для этого в мерные пронумерованные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> микробюреткой вносят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 см<sup>3</sup> раствора А, что соответствует 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 мг Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> в 100 см<sup>3</sup>. Объем раствора в каждой колбе доводят водой до 20 см<sup>3</sup>, добавляют по 25 см<sup>3</sup> 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 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 Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> (мг/100 см<sup>3</sup> раствора), а по оси ординат — соответствующее значение оптической плотности. Градуировочный график проверяют ежедневно по трем точкам.

**Вычисление результатов.** По градуировочной кривой находят содержание Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> в анализируемом растворе (мг/100 см<sup>3</sup>). Содержание Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> (%) вычисляют по формуле

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

где  $a$  — количество Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>, найденное по градуировочному графику, мг;  $V$  — общий объем раствора, полученный при извлечении, см<sup>3</sup>;  $V_1$  — объем анализируемого раствора, см<sup>3</sup>;  $m$  — масса навески удобрения, г.

Результаты анализа сводятся в табл. 36.

Таблица 36. Форма отчета к занятию 4

№ образца удобрения	Масса навески удобрения, г	Объем раствора полученный при извлечении, см <sup>3</sup>	Количество фосфора, найденное по графику, мг	Содержание фосфора, %

## Контрольные вопросы

1. На какие группы подразделяются фосфорные удобрения?
2. Для каких фосфорных удобрений для извлечения усвояемого фосфора используют трилон Б?
3. Чем извлекают общий фосфор из фосфорных удобрений?
4. В чем сущность метода определения фосфора дифференциальным фотометрическим методом?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ УДОБРЕНИЯХ



**Цель занятия:** определить содержание калия в минеральных удобрениях.

**Задание 1.** Освоить методику извлечения калия из однокомпонентных калийных удобрений.

**Задание 2.** Определить содержание калия в калийных удобрениях.

---

**Принцип метода** заключается в измерении интенсивности светового излучения калием, возбуждаемым в пламени горелки. Метод применим для удобрений с массовой долей  $K_2O$  не более 30 % и сульфата калия.



### Материалы и оборудование.

1. Калий хлористый для спектрального анализа, х. ч.
2. Основной раствор с концентрацией 1 мг калия в 1 см<sup>3</sup>: 1,5826 г х. ч. хлорида калия растворяют в колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup>.
3. Фотометр пламенный типа ПФМ, ФПЛ-1, ФПА-2-01 или др.
4. Образцы однокомпонентных и комплексных удобрений.

---

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

Для подготовки анализируемого раствора однокомпонентных удобрений взвешивают 5 г просеянной пробы с погрешностью не более 0,001 г. Пробу помещают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, добавляют 150–200 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>.

Отбирают 5 см<sup>3</sup> фильтрата и переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор в фотометрируют.

Растворы сравнения для комплексных удобрений готовят следующим образом. В мерные колбы вместимостью 200 см<sup>3</sup> вносят основной раствор в количествах, указанных в табл. 37. Растворы доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 37. Приготовление шкалы образцовых растворов для определения калия

Концентрация калия в растворе сравнения, мг/см <sup>3</sup>	Объем основного раствора, см <sup>3</sup>
0,00	0
0,01	2
0,02	4
0,03	6
0,04	8
0,05	10

**Построение градуировочного 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/см<sup>3</sup> К<sup>+</sup> — 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 К<sub>2</sub>О в процентах равна:

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

где  $C_1$  и  $C_2$  — концентрации калия, полученные по градуировочному графику при первом и втором определении, мг/см<sup>3</sup>;  $m$  — масса навески анализируемой пробы, мг; 1,205 — коэффициент пересчета К<sup>+</sup> на К<sub>2</sub>О.

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, %.

Результаты вычислений сводятся в табл. 38.

Таблица 38. Форма отчета к занятию 5

№ образца	Масса навески удобрения, г	Концентрация калия полученная по графику, мг/см <sup>3</sup>	Содержание калия, %

### Контрольные вопросы

---

1. Какие калийные удобрения применяются в Беларуси?
2. Каковы особенности извлечения калия из однокомпонентных калийных удобрений при его определении?
3. В чем сущность метода определения калия в минеральных удобрениях?

## АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ УДОБРЕНИЙ: АЗОТ ПО МЕТОДУ ДЕВАРДА, ФОСФОР — ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИ, КАЛИЙ — НА ПЛАМЕННОМ ФОТОМЕТРЕ



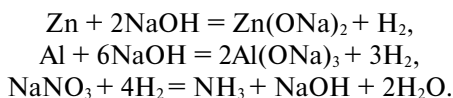
**Цель занятия:** освоить метод анализа сложных удобрений.

### 6.1. Определение суммы аммонийного и нитратного азота по методу Дебарда

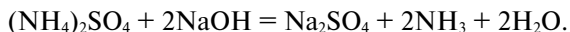
---

**Задание.** Определить азот методом Дебарда в сложных и нитратных удобрениях.

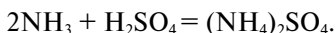
**Принцип метода.** Заключается в восстановлении нитратного азота до аммиачного сплавом Дебарда с последующим титрометрическим определением образовавшегося аммиака. Реакции восстановления нитратов:



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 дает возможность количественного учета аммиака, а по нему — и азота, содержащегося во взятой для анализа навеске удобре-

нии. Определение суммарного содержания проводится в аппарате Кьельдаля, который состоит из реакционной круглодонной колбы емкостью около  $500 \text{ см}^3$ , холодильника с каплеуловителем и приемника (колба коническая или стакан емкостью  $300\text{--}400 \text{ см}^3$ ).



#### **Материалы и оборудование.**

1. Серная кислота, 0,2 н.
2. Индикатор смешанный. Готовят следующим образом: 100 мл 0,03%-го раствора метилового красного в 70%-м этиловом спирте смешивают с 15 мл 0,15%-го раствора метиленового голубого в воде.
3. Натрия гидрат окиси (натр едкий) 40%-й.
4. Сплав Дебарда — сплав меди, цинка и алюминия в отношении 50 : 5 : 45 (соответственно).
5. Реактив Несслера.
6. Натрия гидрат окиси (натр едкий), 0,2 н.
7. Вода дистиллированная.
8. Прибор для отгонки аммиака — аппарат Кьельдаля.

**Ход анализа.** 2 г удобрения, предварительно растертого, помещают в мерную колбу на  $250 \text{ см}^3$ , растворяют, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Затем пипеткой отбирают  $50 \text{ см}^3$  раствора, переносят в реакционную колбу аппарата Кьельдаля, приливают туда же  $150\text{--}200 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Одновременно в приемник этого аппарата наливают из бюретки  $100 \text{ см}^3$  0,2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (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 Дебарда (реактив 4), приливают из цилиндра  $30\text{--}50 \text{ см}^3$  40%-го раствора  $\text{NaOH}$  (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 мл 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 содержимое в приемнике титруют 0,2 н. раствором NaOH (реактив б) в присутствии смешанного индикатора до изменения окраски от фиолетовой через серую до зеленой.

**Обработка результатов.** Содержание азота в процентах вычисляют по формуле

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

где  $V_1$  — объем 0,2 н. раствора  $H_2SO_4$ , налитого в приемник,  $см^3$ ;  $T_1$  — поправка к ее титру;  $V_2$  — объем 0,2 н. щелочи, израсходованной на титрование,  $см^3$ ;  $T_2$  — поправка к ее титру;  $m$  — масса навески, г;  $K$  — количество азота, соответствующее 1 мл 0,2 н. раствора  $H_2SO_4$  (0,0028); 100 — коэффициент для пересчета в проценты.

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

## 6.2. 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. 39.

Таблица 39. Экстрагирование усвояемых фосфатов из удобрений

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

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

### 6.3. Дифференциальный фотометрический метод определения содержания фосфора по желтому фосфорнованадиевомолибденовому комплексу



**Задание.** Определить содержание фосфора фотометрическим методом.

**Принцип метода** заключается в фотометрировании окрашенного раствора фосфорнованадиевомолибденового комплекса ( $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{HVO}_3 \cdot 11\text{MoO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ) относительно раствора сравнения, содержащего известное количество  $\text{P}_2\text{O}_5$ .



#### Материалы и оборудование.

1. Кислота соляная, 20%-й раствор:  $497 \text{ см}^3 \text{ HCl}$ , плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$ , довести в мерной колбе дистиллированной водой до  $1 \text{ дм}^3$ .
2. Кислота азотная, плотность  $1,4 \text{ г/см}^3$ , разбавленная 1:2.
3. Аммонийванадиевокислый мета, ч. д. а., 0,25%-й раствор. 2,5 г метаванадиевокислого аммония (с погрешностью не более 0,01 г) растворяют в  $500 \text{ см}^3$  горячей воды, добавляют  $20 \text{ см}^3$  азотной кислоты (плотность  $1,4 \text{ г/см}^3$ ), охлаждают, доводят объем раствора водой до  $1 \text{ дм}^3$  и фильтруют).
4. Аммоний молибденовокислый, 5%-й раствор. 50 г молибденовокислого аммония (взвешивают с погрешностью не более 0,01 г) растворяют в  $500 \text{ см}^3$  воды при температуре  $+50 \text{ }^\circ\text{C}$ . После охлаждения доводят объем раствора водой до  $1 \text{ дм}^3$  и фильтруют.
5. Реактив на фосфаты. Смешивают равные объемы растворов разбавленной (1:2) азотной кислоты, метаванадиевокислого аммония и молибденовокислого аммония в указанной последовательности. Раствор хранят в бутылке из темного стекла.

6. Раствор А — калий фосфорнокислый однозамещенный. Раствор, содержащий 1 мг  $P_2O_5$  в 1 мл. 1,9175 г однозамещенного фосфорнокислого калия, предварительно высушенного при температуре  $+105\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч и взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, прибавляют 10 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают. Титр полученного раствора устанавливают весовым методом.

**Ход анализа.** Анализируемый раствор отбирают пипеткой в количествах, указанных в табл. 40, и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. В мерную колбу добавляют 2 см<sup>3</sup> соляной кислоты и 5–10 см<sup>3</sup> воды, кипятят 5–10 мин, охлаждают, разбавляют водой примерно до 20 см<sup>3</sup>.

Таблица 40. Объем анализируемого раствора для анализа

Разбавление, г/мл	Объем анализируемого раствора, мл 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 см<sup>3</sup> реактива на фосфаты, доливают водой до метки, перемешивают и фотометрируют.

**Обработка результатов.** Содержание  $P_2O_5$  ( $X_2$ ) в процентах вычисляют по формуле

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

где  $a$  — количество  $P_2O_5$ , найденное по градуировочному графику, мг;  $V$  — общий объем раствора;  $V_1$  — объем анализируемого раствора;  $m$  — масса навески удобрения, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,2 абс. % при содержании  $P_2O_5$  в удобрениях до 15 %; 0,3 абс. % — при содержании 15–29 %  $P_2O_5$  и 0,5 абс. % — при содержании 30–35 %  $P_2O_5$ .

## 6.4. Пламенно-фотометрический метод определения содержания калия в сложных удобрениях



**Задание.** Определить содержание калия в сложных удобрениях пламенно-фотометрическим методом.



### Материалы и оборудование.

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 мл.
5. Растворы сравнения. Готовят следующим образом: в мерные колбы вместимостью 200 мл вносят раствор А и 2 н. соляную кислоту в количествах, указанных в табл. 41. Раствор доводят водой до метки и тщательно перемешивают.
6. Вода дистиллированная.

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

**Ход анализа.** 5 г анализируемого продукта, предварительно измельченного и взвешенного с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 500 мл, приливают 200–250 мл воды, тщательно перемешивают и часть раствора отфильтровывают, отбрасывая первые порции фильтрата. 5 см<sup>3</sup> фильтрата помещают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 12,5 см<sup>3</sup> 2 н. 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 давления воздуха и газа рекомендуется применять метод ограничивающих растворов сравнения.

**Обработка результатов.** Содержание калия в пересчете на К<sub>2</sub>О (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где  $C_1$  и  $C_2$  — концентрации калия, полученные по градуировочному графику при первом и повторном определении, мг/см<sup>3</sup>;  $m$  — масса навески, мг; 1,205 — коэффициент пересчета К<sup>+</sup> в К<sub>2</sub>О.

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

**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. Масштаб градуировочного графика: по оси абсцисс  $1 \cdot 10^{-3}$  мг/см<sup>3</sup> К — 5 мм; по оси ординат одно деление прибора — 2 мм. Каждая точка градуировочного графика должна представлять собой среднее арифметическое из трех результатов.

Результаты анализа оформляются в табл. 42.

Таблица 41. Приготовление образцовых растворов для определения калия

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

Таблица 42. Форма отчета к занятию 6

№ образца	Содержание азота, %	Содержание фосфора, %	Содержание калия, %

## Контрольные вопросы

1. В каких формах содержится азот в сложных удобрениях?
2. В чем принцип метода определения азота в сложных удобрениях?
3. Что представляет из себя сплав Деварда?
4. Что происходит с нитратным азотом при взаимодействии со сплавом Деварда?
5. В чем сущность определения фосфора в минеральных удобрениях?
6. Каковы особенности извлечения калия из сложных калийных удобрений при его определении?
7. В чем сущность метода определения калия в минеральных удобрениях?

## АНАЛИЗ ИЗВЕСТКОВЫХ УДОБРЕНИЙ



**Цель занятия:** освоить методы определения влажности, гранулометрического состава и суммарной массовой доли углекислого кальция и магния в известковых удобрениях.

### 7.1. Определение массовой доли влаги

**Задание.** Определить массовую долю влаги известковых удобрений.



#### Материалы и оборудование.

1. Весы технические с пределом взвешивания до 1 кг.
2. Шкаф сушильный.
3. Образцы известковых удобрений.

**Ход анализа.** 5 г известняковой, доломитовой муки помещают в предварительно высушенную и взвешенную бюксу с крышкой. Высушивают в течение 2 ч при температуре  $+200...+205$  °С 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, доломитовой муки после сушки, г.

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

## 7.2. Определение гранулометрического состава

---

**Задание.** Определить гранулометрический состав известковых удобрений.



### Материалы и оборудование:

1. Прибор для отсева — решетчатый классификатор типа РКФ-2У или другой прибор для механического просеивания.
2. 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.
3. Образцы известковых удобрений.

**Ход анализа.** 100 г известняковой, доломитовой 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 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 %.

## 7.3. Определение общей нейтрализующей способности извести титрованием

---



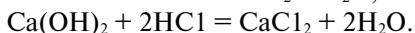
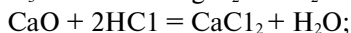
**Задание 1.** Определить суммарную массовую долю углекислого кальция и магния в известковых удобрениях.

**Задание 2.** Изучить методику расчета норм известковых удобрений в физической массе.

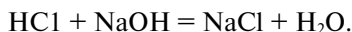
**Принцип метода.** Нейтрализующая способность известковых удобрений зависит от содержания в них карбонатов кальция и магния, а также свободных оксидов и гидроксидов. Однако для агрономических

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, оксидов, гидрооксидов, содержащихся в удобрении.

### 7.3.1. Определение суммарной массовой доли углекислого кальция и магния в известняковой муке (при массовой доле $\text{MgCO}_3$ до 6 %)



#### Материалы и оборудование.

1. Кислота соляная, 1 н. раствор: 82 см<sup>3</sup> HCl (удельный вес 1,19) доводят в мерной колбе дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>.
2. Гидроксид натрия, 1 н. раствор: взять 40,0 г NaOH на 1 дм<sup>3</sup> раствора.
3. Фенолфталеин (индикатор), 1%-й спиртовой раствор.

**Ход анализа.** 1 г высушенной до постоянной массы известняковой муки взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, смачивают несколькими каплями дистиллированной воды и добавляют из бюретки 25 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>, 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, см<sup>3</sup>;  $K$  — поправочный коэффициент к титру 1 н. раствора соляной кислоты;  $V_1$  — объем 1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;  $K_1$  — поправочный коэффициент к титру 1 н. раствора гидроксида натрия; 0,05 — масса карбоната кальция, соответствующая 1 см<sup>3</sup> 1 н. раствора соляной кислоты, г;  $m$  — масса навески, г.

### 7.3.2. Определение углекислого кальция и магния в известковых удобрениях трилометрическим методом

В доломите и известняковой муке с содержанием более 10 % MgCO<sub>3</sub> рекомендуется отдельно определять углекислый кальций и углекислый магний трилометрическим методом.

**Принцип метода.** Метод основан на взаимодействии в растворе ионов Са и Mg с трилоном Б и образовании комплексных соединений. По количеству пошедшего на связывание Са и Mg трилона Б легко вычислить содержание СаСО<sub>3</sub> и MgСО<sub>3</sub> в анализируемом материале.



#### Материалы и оборудование.

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<sup>3</sup> дистиллированной воды, фильтруют и разбавляют водой до 1 л. Титр трилона Б определяют следующим образом. Пробу углекислого кальция высушивают до постоянной массы. Затем на аналитических весах взвешивают (с точностью до 0,0002) 0,5 г СаСО<sub>3</sub>. Навеску переносят в колбочку на 100 см<sup>3</sup> и растворяют при нагревании в 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:3. Полу-

ченный раствор количественно переносят в мерную колбу на 500 см<sup>3</sup>. Содержимое колбы доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают 50 см<sup>3</sup> раствора и переносят в коническую колбу на 250 см<sup>3</sup>, добавляют 50 см<sup>3</sup> гидроксида калия, перемешивают и титруют раствором трилона Б в присутствии мурексида, который добавляют на кончике ланцета. Титр трилона Б ( $T_1$ ) вычисляют по формуле (г CaCO<sub>3</sub>):

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

где  $b$  — содержание CaCO<sub>3</sub> в титруемом объеме раствора, г;  $a$  — содержание CaCO<sub>3</sub> в препарате, %;  $V$  — объем трилона Б на титрование, см<sup>3</sup>.

Титр трилона Б ( $T_2$ ) находят по формуле (г MgCO<sub>3</sub>):

$$T_2 = N1 \cdot 0,83$$

где  $T_1$  — титр трилона Б по CaCO<sub>3</sub>.

3. Гидроксид калия, 20%-й раствор: 200 г КОН растворяют в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды. После отстаивания раствор фильтруют и хранят в полиэтиленовой посуде.

---

**Определение 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 см<sup>3</sup>, смачивают дистиллированной водой (15 см<sup>3</sup>) и добавляют 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:3. Стакан прикрывают часовым стеклом. Через 5 мин наливают еще 50 см<sup>3</sup> 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 на 500 см<sup>3</sup>. Содержимое колбы доводят водой до метки и тщательно перемешивают. В полученном растворе определяют углекислый кальций и углекислый магний. Раствор в количестве 50 см<sup>3</sup> переносят в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 10 см<sup>3</sup> трилона Б, 5 см<sup>3</sup> 20%-го раствора гидроксида калия и мурексид (на кончике ланцета). Полученную смесь титруют раствором трилона Б до перехода красной окраски раствора в лиловую.

Массовую долю углекислого кальция ( $X$ ) в процентах вычисляют по формуле

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

где  $V_1$  — объем раствора трилона Б на титрование, см<sup>3</sup>;  $T_1$  — титр раствора трилона Б (определение титра раствора трилона Б см. в теме 1), г CaCO<sub>3</sub>;  $b$  — масса известняковой муки, содержащейся в объеме титруемого раствора, г; 100 — коэффициент для выражения результатов в процентах.

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

Массовую долю углекислого магния в процентах ( $X_1$ ) вычисляют по формуле

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

где  $T_2$  — титр раствора трилона Б (определение см. в теме 1), г MgCO<sub>3</sub>;  $V_2$  — объем раствора трилона Б на титрование, см<sup>3</sup>;  $V_1$  — масса навески известняковой муки, содержащейся в объеме титруемого раствора, г.

Суммарное содержание углекислого кальция и углекислого магния в известняковой муке ( $X_2$ ) в процентах 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 %.

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

1) 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  $D_{\phi}$  — физический вес мелиоранта, т/га;  $D_0$  — расчетная доза CaCO<sub>3</sub>, т/га;  $M$  — содержание кальция и магния в пересчете на CaCO<sub>3</sub>, % на сухое вещество;  $B$  — влажность, %;  $A_1$  — доля частиц менее 1 мм, %;  $A_2$  — доля частиц 1–3 мм, %;  $A_3$  — доля частиц 3–5 мм, %;  $A_4$  — доля частиц 5 мм, %; 0,7; 0,5; 0,2 — нейтрализующая способность частиц в сравнении с размером частиц менее 1 мм;

2) при использовании дефеката, карбонатного сапропеля:

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

Для других мягких известковых пород расчет ведется по формуле

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

При использовании известковых материалов с влажностью 5 % можно применить формулу

$$D_{\phi} = D_0 / 0,95.$$

Результаты вычислений оформить в табл. 43.

Таблица 43. Форма отчета к занятию 7

№ образца	Влажность удобрения, %	Гранулометрический состав, %				Суммарная доля углекислого кальция и магния, %	Физическая масса мелиоранта, т/га
		доля частиц менее 1 мм	доля частиц 1–3 мм	доля частиц 3–5 мм	доля частиц 5 мм		

## Контрольные вопросы

1. Какие показатели качества определяются в известковых удобрениях?
2. Как определяется массовая доля влаги в известковых удобрениях?
3. В чем сущность метода определения нейтрализующей способности в известковой муке при массовой доле  $MgCO_3$  до 6 %?
4. Каким методом определяется нейтрализующая способность в доломитовой муке?

## АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЙ



**Цель работы:** изучить методику отбора проб органических удобрений и подготовки их к анализу, определить содержание влаги в органических удобрениях, массовую долю сухого остатка и массовую долю золы.

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

Средний состав органических удобрений при естественной влажности приведен в табл. 44.

Таблица 44. Средний состав основных видов органических удобрений

Удобрение	Влажность, %	Содержание, кг/т			
		органическое вещество	азот	фосфор	калий
Соломистый навоз, полученный от:					
крупного рогатого скота	75	210	5,0	2,5	6,0
свиней	70	240	5,0	2,0	6,0
овец	65	300	8,0	2,5	6,5
лошадей	70	220	6,0	3,0	6,5
Смешанный	75	220	5,0	2,5	6,0
Жидкий навоз, полученный от:					
крупного рогатого скота	95	40	2,0	1,0	2,5
свиней	95	40	2,5	0,9	1,8
Птичий помет, полученный от:					
кур	55	350	16,0	15,0	8,0
уток	70	250	7,0	9,0	6,0
гусей	75	230	5,0	5,0	9,0
индюков	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

Следует отметить, что содержание в органических удобрениях элементов 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.

## 8.1. Отбор проб органических удобрений и подготовка их к анализу

---



**Задание.** Изучить методику отбора проб органических удобрений.



### **Материалы и оборудование.**

1. Пробоотборники, пакеты, емкости для проб жидкого навоза.

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 каждых 50 т удобрений. Отобранные разовые пробы объединяют в общую пробу, тщательно перемешивают и методом квадратиования 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 разной глубины хранилища (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 дм<sup>3</sup>. Из цистерн жиже-разбрасывателей пробоотборником с разной глубины отбирают 8 разовых проб из разливочно-раздаточного устройства жиже-разбрасывателей по 1 дм<sup>3</sup> каждая. Все разовые пробы жидкого навоза помещают в емкость, тщательно перемешивают и отбирают черпаком среднюю пробу объемом 1 дм<sup>3</sup> 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 навоза тщательно перемешивают и отливают в плотно закрывающуюся емкость вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Перед взятием навески жидких органических удобрений пробу необходимо тщательно перемешивать. В подготовленные пробы для анализов органических удобрений для консервации добавляют 3 см<sup>3</sup> толуола, тщательно перемешивают. Пробу органических удобрений для контрольных определений следует хранить в холодильнике при температуре ниже +10 °С не более 1 месяца.

## 8.2. Определение массовой доли влаги

---



**Задание.** Определить массовую долю влаги в органических удобрениях.

---

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

---



### Материалы и оборудование:

1. Шкаф сушильный электрический типа ШС-40 или другое аналогичное устройство, обеспечивающее устойчивую температуру нагрева +105...+110 °С.
  2. Весы лабораторные 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г.
  3. Чашки выпарительные фарфоровые для определения массовой доли влаги или бюксы алюминиевые с крышками высотой 40 мм и диаметром 50 мм.
  4. Образцы органических удобрений.
- 

**Ход анализа.** В предварительно высушенные в сушильном шкафу при температуре +105...+110 °С до постоянной массы и взвешенные с погрешностью не более 0,1 г фарфоровые чашки или бюксы поме-

щают 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 °С, 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.

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. 45.

Таблица 45. 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

### 8.3. Определение массовой доли сухого остатка



**Задание.** Определить массовую долю сухого остатка в органических удобрениях.

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



#### **Материалы и оборудование.**

1. Шкаф сушильный электрический типа ШС-40 или другое аналогичное устройство, обеспечивающее устойчивую температуру нагрева +105...+110 °С.
2. Весы лабораторные 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г.
3. Фарфоровые чашки.
4. Образцы органических удобрений.

**Ход анализа.** В предварительно высушенные в сушильном шкафу при температуре +105...+110 °С 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 °С 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 %.

## 8.4. Определение массовой доли золы

---



**Задание.** Определить массовую долю золы в органических удобрениях.

---

**Принцип метода** заключается в определении потери массы пробы органического удобрения после прокаливании при температуре  $+800\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

---



### Материалы и оборудование.

1. Печь муфельная, обеспечивающая устойчивую температуру нагрева  $+1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
  2. Тигли фарфоровые, эксикатор, щипцы тигельные.
  3. Образцы сухого остатка после определения массовой доли влаги органических удобрений.
- 

**Ход анализа.** Фарфоровые тигли предварительно должны быть прокалены в муфельной печи при температуре  $+800\text{ }^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы и взвешены с погрешностью не более  $0,001\text{ г}$ .

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  $3\text{ г}$  (с погрешностью не более  $0,001\text{ г}$ ). Навески помещают в фарфоровых тиглях в холодную муфельную печь, постепенно доводят температуру печи до  $+800\text{ }^{\circ}\text{C}$  и прокаливают при этой температуре в течение  $2\text{ ч}$ .

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

**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 %.

Результаты вычислений заносятся в табл. 46.

Таблица 46. Форма отчета к занятию 8

Номер образца	Массовая доля влаги, %	Массовая доля сухого остатка, %	Массовая доля золы, %

### Контрольные вопросы

---

1. Какие показатели качества определяют в органических удобрениях?
2. Как определяется содержание массовой доли влаги в органических удобрениях?
3. В чем сущность метода определения сухого остатка в бесподстилочном навозе?
4. Как определяется доля массовой доли золы в органических удобрениях?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММИАЧНОГО АЗОТА В НАВОЗЕ

**Значение анализа.** 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.



**Цель работы:** определить содержание аммиачного азота в навозе.

**Задание 1.** Освоить метод определения аммиачного азота фотометрическим методом.

**Задание 2.** Рассчитать массовую долю аммиачного азота.



### Материалы и оборудование.

1. Соляная кислота 0,05 н. раствор: 4,1 см<sup>3</sup> концентрированной HCl доводят дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>.

2. Калий-натрий виннокислый (сегнетова соль), х. ч. или ч. д. а., 25%-й раствор: 25 г реактива растворяют в дистиллированной воде и доводят его объем до 100 см<sup>3</sup>.

3. Реактив Несслера.

4. Образцовый раствор NH<sub>4</sub>Cl: 0,7405 г химически чистого NH<sub>4</sub>Cl, высушенного до постоянной массы, при температуре +100...+105 °С растворяют в дистиллированной воде, не содержащей аммиака, и доводят объем раствора до 1 дм<sup>3</sup>; 20 см<sup>3</sup> этого раствора в мерной колбе доводят дистиллированной водой снова до 1 дм<sup>3</sup>; последний рабочий раствор содержит 0,005 мг NH<sub>4</sub> в 1 см<sup>3</sup>.

5. Вода дистиллированная, не содержащая аммиака.

6. Образцы навоза.

**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 ам-

мония с реактивом Несслера, т. е. со щелочным раствором йодистой ртутно-калиевой соли  $K_2HgJ_4$  образуется йодистый меркураммоний  $NH_4Cl + 4KOH + 2K_2(HgJ_4) = HgOHg \cdot (NH_2)J + 7KJ + KCl + 3H_2O$ .

Данное соединение дает желтую окраску раствора (чем больше в растворе было аммония, тем более интенсивная окраска). Присутствие некоторых примесей в растворе (ионы Mg, Ca и др.) мешает определению аммония вследствие образования осадка с реактивом Несслера и помутнения раствора. Мешающее действие этих примесей может быть устранено прибавлением к испытываемому раствору сегнетовой соли. Такая соль связывает ионы кальция и магния в недиссоциирующие соединения, что устраняет их взаимодействие с реактивом Несслера.

**Ход анализа.** В колбу вместимостью  $500\text{ см}^3$  помещают 10 г навоза естественной влажности и приливают  $200\text{ см}^3$  0,05 н. соляной кислоты (реактив 1). Содержимое колбы встряхивают на ротаторе 30 мин и фильтруют.

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

Одновременно готовят образцовые растворы. В три мерные колбы по  $100\text{ см}^3$  берут 10, 20 и  $25\text{ см}^3$  рабочего образцового раствора (реактив 4). Содержание  $NH_4$  в колбах соответственно 0,05; 0,10 и  $0,12\text{ мг}/100\text{ см}^3$  и поступают так же, как с испытываемым раствором, исключая добавление сегнетовой соли.

Через 15 мин оптическую плотность растворов измеряют на ФЭКе с синим светофильтром при длине волны  $400\text{--}440\text{ нм}$  относительно контрольного раствора, состоящего из дистиллированной воды и реактива Несслера. После этого строят градуировочную кривую, откладывая на оси абсцисс содержание азота ( $\text{мг}/100\text{ см}^3$ ), на оси ординат — показания прибора.

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

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

где  $a$  — количество азота по градуировочной кривой для исследуемого раствора (анализируемого образца),  $\text{мг}/100\text{ см}^3$ ;  $n$  — навеска навоза, соответствующая объему раствора для анализа, мг; 100 — коэффициент для выражения результатов в процентах.

Результаты вычислений оформляются в табл. 47.

Таблица 47. Форма отчета к занятию 9

№ образца	Навеска навоза, г	Показания прибора	Количество азота по градуировочной кривой, мг/100 см <sup>3</sup>	Массовая доля аммиачного азота, %

### Контрольные вопросы

---

1. С какой целью определяется аммиачный азот в навозе?
2. Чем извлекается аммиачный азот из навоза?
3. В чем сущность метода определения аммиачного азота в навозе?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА, ФОСФОРА И КАЛИЯ В ОДНОМ МИНЕРАЛИЗАТЕ НАВОЗА



**Цель работы:** провести минерализацию проб органических удобрений и определить содержание азота, фосфора и калия.

### 10.1. Минерализация навесок

---

**Задание.** Провести минерализацию органических удобрений.



#### **Материалы и оборудование.**

1. Сухие пробы органических удобрений, полученных после определения массовой доли влаги.
2. Кислота серная концентрированная.
3. Пероксид водорода, раствор с массовой долей 30 %.
4. Смешанный катализатор: 100,0 г сернокислой меди, 3,0 г металлического селена (порошок) смешивают и тщательно растирают в фарфоровой ступке.

**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 с добавлением:

- 1) 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.

**Ход анализа.** Сухую пробу органического удобрения, полученную после определения массовой доли влаги, тщательно перемешивают и от-

бирают 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 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, 3 см<sup>3</sup> раствора перекиси водорода с массовой долей 30 % и оставляют на 12–15 ч. Затем в колбу добавляют еще 3–5 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>, предварительно налив в нее 25–30 см<sup>3</sup> 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.

## 10.2. Фотометрический метод определения общего азота в сухих органических удобрениях



**Задание.** Определить содержание азота фотометрическим методом.

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



### Материалы и оборудование.

1. Запасной окрашивающий раствор. 56,7 г салицилата натрия, 16,7 г сегнетовой соли и 27,0 г гидрата окиси натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и приливают 700 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор кипятят около 20 мин для удаления следов аммиака. После охлаждения в полученный раствор добавляют 0,4 г нитропрусида натрия и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Реактив хранят в склянке из темного стекла в холодильнике в течение 1 месяца.

2. Рабочий окрашивающий раствор. В плоскодонную колбу на 4000 см<sup>3</sup> помещают 250 см<sup>3</sup> запасного окрашивающего раствора, приливают 2000 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 100 см<sup>3</sup> раствора гидрата окиси натрия молярной концентрации 2 моль/дм<sup>3</sup>, а затем 4,7 г трилона Б. Раствор готовят и используют в день проведения анализа.

3. Запасной раствор гипохлорита натрия. 150 г хлорной извести перемешивают в стакане вместимостью 1 дм<sup>3</sup> с 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. В другом стакане вместимостью 500 см<sup>3</sup> растворяют 100 г углекислого натрия в 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Затем оба раствора сливают в колбу или стакан вместимостью 1 дм<sup>3</sup> при постоянном перемешивании раствора. Полученную суспензию оставляют на 1–2 суток для отстаивания, затем прозрачную надосадочную жидкость сливают через фильтр. Массовая доля активного хлора в полученном растворе должна быть не менее 6%. Реактив хранят в склянке из темного стекла в холодильнике.

4. Рабочий раствор гипохлорита натрия. Запасной раствор гипохлорита натрия разбавляют дистиллированной водой без аммиака до массовой концентрации свободного хлора 0,12 г в 100 см<sup>3</sup>.

Рабочий раствор гипохлорита натрия готовят и используют в день анализа.

**Построение градуированного графика.** Приготовление запасного образцового раствора хлористого аммония: 1,910 г NH<sub>4</sub>Cl, предварительно высушенного до постоянной массы при температуре +100...+150 °С, растворяют в дистиллированной воде, объем раствора доводят дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>. Данный раствор содержит в 1 см<sup>3</sup> 0,5 мг азота.

Образцовые растворы готовят в мерных колбах вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливая в каждую колбу объем запасного образцового раствора, указанный в табл. 48. Затем в каждую колбу добавляют по 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 8 см<sup>3</sup> концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и перемешивают.

После охлаждения объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и снова перемешивают. Такие растворы хранят в холодильнике не более 3 месяцев.

Таблица 48. Шкала образцовых растворов для определения общего азота

Показатель	№ колбы									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем запасного образцового раствора, см <sup>3</sup>	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 см<sup>3</sup> или бытовые банки отбирают шприцем-дозатором или автоматической пипеткой по 0,5 см<sup>3</sup> образцовых растворов и приливают 50 см<sup>3</sup> рабочего окрашивающего раствора. Растворы перемешивают, прибавляют по 2,5 см<sup>3</sup> 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 откладывая процентное содержание азота на сухой продукт, на оси ординат — оптическую плотность. Для построения графика необходимо не менее пяти точек, которые должны быть равномерно распределены по диапазону измерений.

Градуировочный график должен представлять собой прямую линию.

**Ход анализа.** В химические стаканы или конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, или бытовые банки отбирают по 0,5 см<sup>3</sup> 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

$$X = (X_1 - X_2) + X_{\text{ам}},$$

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

Для пересчета на натуральную влажность полученное содержание азота умножают на  $K$ :

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

где  $B$  — 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  $P$ , показывающий, во сколько раз проведено разбавление:

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

где  $V_1$  — объем разбавленного раствора, см<sup>3</sup>;  $V$  — объем анализируемого раствора, взятый для разведения 1 см<sup>3</sup>.

### 10.3. Определение содержания общего фосфора

---



**Задание.** Освоить метод определения фосфора в органических удобрениях.

---

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

---



#### **Материалы и оборудование.**

1. Серная кислота, 5 н. раствор: 600–700 см<sup>3</sup> дистиллированной воды помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и приливают 140 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, после охлаждения содержимого колбы объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

2. 12,5 г молибденовокислого аммония помещают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и приливают дистиллированную воду до метки.

3. 0,29 г сурьмяновиннокислого калия помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и приливают дистиллированную воду до метки.

4. Кислота аскорбиновая, 2%-й раствор, свежеприготовленный.

5. Реактив А готовят в мерной колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup>. К 200 см<sup>3</sup> раствора 5 н. серной кислоты прибавляют 60 см<sup>3</sup> реактива 2, 20 см<sup>3</sup> реактива 3, 120 см<sup>3</sup> реактива 4, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Раствор устойчив в течение суток.

6. Образцовый раствор однозамещенного фосфорнокислого калия. 1,916 г предварительно высушенного до постоянной массы при температуре +105...+110 °С однозамещенного фосфорнокислого калия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Полученный раствор перемешивают. В 1 см<sup>3</sup> полученного раствора содержится 1 мг Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> и 0,66 мг К<sub>2</sub>О. Раствор используют для приготовления растворов сравнения при определении фосфора и калия.

**Ход анализа.** В химические стаканы или конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, или бытовые банки помещают по 2 см<sup>3</sup> анализируемого раствора и растворов сравнения, добавляют по 50 см<sup>3</sup> 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.

**Построение градуированного графика.** В мерные колбы вместимостью 500 см<sup>3</sup> помещают указанные в табл. 49 объемы образцового раствора, приготовленного по п. 6 (материалы и оборудование). В каждую колбу приливают до половины объема дистиллированную воду, добавляют 15 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. После охлаждения объем раствора в колбах доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Окрашивание растворов сравнения проводят аналогично окрашиванию анализируемых растворов и одновременно с ними.

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа.

Таблица 49. Шкала образцовых растворов для определения фосфора

Характеристика	№ раствора сравнения									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем образцового раствора, см <sup>3</sup>	0	2	4	6	8	10	12	16	20	25
Массовая доля P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % на сухой продукт	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,5	1,2	1,6	2,0	2,5

**Вычисление результатов.** 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 определения 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 приводят к исходной влажности. Коэффициент пересчета  $K$  вычисляют по формуле

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

где  $B$  — влажность органического удобрения, %.

## 10.4. Определение калия

---



**Задание.** Определить содержание калия в органических удобрениях.

---

**Принцип метода.** Пламенно-фотометрическое определение калия основано на излучении световой энергии определенной длины волны возбуждаемым в пламени горелки элементом.

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

---



### Материалы и оборудование.

1. Фотометр пламенный.
  2. Колбы мерные исполнения 1 или 2, вместимостью 500 см<sup>3</sup>, 2 класса точности, Н.
  3. Стаканы химические исполнения 16, вместимостью 50 см<sup>3</sup>.
  4. Бюретки исполнения 1 или 2, вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 2-го класса точности.
  5. Кислота серная концентрированная.
- 

**Ход анализа.** В химические стаканы вместимостью 50 см<sup>3</sup> 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 приводят к исходной влажности с помощью коэффициента  $K$ , вычисляемого по формуле

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

где  $X$  — массовая доля влаги, %.

**Приготовление растворов сравнения.** Для приготовления растворов сравнения используют образцовый раствор, который был приготовлен для определения фосфора. В 1 см<sup>3</sup> образцового раствора однозамещенного фосфорнокислого калия содержится 0,66 мг  $K_2O$ .

В мерные колбы вместимостью 500 см<sup>3</sup> помещают указанные в табл. 50. объемы образцового раствора. В каждую колбу доливают до половины объема дистиллированную воду, добавляют по 15 см<sup>3</sup> 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.

Результаты анализа сводятся в табл. 51.

Таблица 50. Шкала образцовых растворов для определения калия

Характеристика раствора	№ раствора сравнения								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем образцового раствора, см <sup>3</sup>	0	1	5	10	15	20	25	30	35
Массовая доля $K_2O$ , % на сухой продукт	0	0,03	0,16	0,33	0,50	0,66	0,82	0,99	1,16

Таблица 51. Форма отчета к занятию 10

№ образца	Содержание азота, %	Содержание фосфора, %	Содержание калия, %

### Контрольные вопросы

---

1. Как проводится минерализация органических удобрений для проведения анализа на содержание азота, фосфора и калия?
2. Каков принцип метода определения азота в органических удобрениях?
3. Каким методом определяется содержание общего фосфора в органических удобрениях?
4. Каков принцип метода определения калия в органических удобрениях пламенно-фотометрическим методом?
5. Сколько в среднем содержится азота, фосфора и калия в подстилочном навозе?

## АНАЛИЗ ТОРФА



**Цель работы:** определить кислотность, влажность, зольность, содержание азота, фосфора и калия в торфе.

**Задание 1.** Освоить метод определения кислотности, влажности и зольности торфа.

**Задание 2.** Определить в торфе содержание азота, фосфора и калия.

**Задание 3.** Разработать рекомендации по способу использования торфа.



### Материалы и оборудование.

1. Образцы торфа.
2. Печь муфельная, обеспечивающая устойчивую температуру нагрева +1000 °С.
3. Тигли фарфоровые № 1 или № 2.
4. Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.
5. Эксикатор исполнения 1.
6. Щипцы тигельные.
7. Сушильный шкаф.
8. Прибор для измерения рН, спектрофотометр или ФЭК, аппарат Кьельдаля, фотометр пламенный.

Торф содержит все необходимые элементы питания для растений, количество которых зависит от его типа и вида. В Республике Беларусь основным способом использования торфа является его компостирование. В небольших количествах может быть использован для подстилки, изготовления удобрительных смесей мульчи. Важными показателями при определении способов использования торфа является кислотность, влажность, зольность, содержание элементов питания.

**Определение кислотности торфа.** 4 г воздушно-сухого торфа заливают в полулитровой колбе 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавляют туда же несколько капель толуола. Содержимое колбы взбалтывают на ротаторе 30 мин и оставляют для отстаивания до следующего дня. Лучшие

результаты могут быть получены при определении рН непосредственно после взбалтывания в суспензии потенциометрическим методом.

Если нужно определить рН солевой вытяжки, навеску торфа обрабатывают не водой, а 1 н. раствором хлористого калия.

**Определение влажности торфа.** 10 г сырого торфа берут в бюкс и помещают в холодный сушильный шкаф. Шкаф постепенно нагревают до  $+60...+80$  °С и далее при этой температуре ведут высушивание торфа в течение 6 ч. Затем температуру повышают до  $+100...+105$  °С, и навеску высушивают до постоянной массы. Также определяют и гигроскопическую влагу, набирая навеску воздушно-сухого торфа массой 3–5 г.

**Определение зольности торфа.** 3–5 г воздушно-сухого торфа озоляют, как указано в занятии 1, тема 4. Результат рассчитывают так же, как и при определении золы в растениях.

**Определение содержания фосфора и калия.** 1 г просеянной через шелковое сито золы торфа помещают в колбу емкостью  $300\text{ см}^3$  и смачивают  $10\text{ см}^3$  дистиллированной воды, затем в колбу каплями приливают 10%-ю  $\text{HCl}$  до окончания вскипания (для разрушения карбонатов). После этого приливают  $40\text{ см}^3$  концентрированной  $\text{HCl}$  (плотность 1,19) и  $1\text{--}2\text{ см}^3$  концентрированной  $\text{HNO}_3$  (плотность 1,40), вставляют в горло колбы воронку, содержимое колбы нагревают до кипения и кипятят 30 мин. Далее содержимое колбы переносят в фарфоровую чашку и выпаривают на кипящей водяной бане. Осадок в чашке обрабатывают при помощи стеклянной палочки несколькими миллилитрами концентрированной  $\text{HCl}$ , вновь выпаривают досуха и высушивают в сушильном шкафу при температуре не выше  $+120$  °С.

Обработку осадка в чашке соляной кислоты, выпаривание и высушивание повторяют. Затем чашку охлаждают, осадок в ней растворяют  $5\text{--}6\text{ см}^3$  концентрированной соляной кислоты, приливают туда же  $50\text{ см}^3$  горячей дистиллированной воды и нагревают на водяной бане. Выпавший осадок кремневой кислоты отфильтровывают через бумажный фильтр, поддерживая чашку с раствором в горячем состоянии. Если хлопьевидный осадок в чашке будет иметь не белый, а красновато-бурый цвет, операции обработки его соляной кислотой, выпаривании и высушивании повторяют. Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью  $205\text{ см}^3$  и доводят его объем дистиллированной водой до метки (раствор 1). После этого  $25\text{ см}^3$  раствора 1 переносят пипеткой в другую мерную колбу емкостью  $250\text{ см}^3$  и доводят водой до черты (раствор 2).

Для определения фосфора берут  $20\text{ см}^3$  раствора 2, нейтрализуют его 10%-й щелочью (предварительно установив необходимое ее количество путем титрования отдельной пробы раствора с метиловым крас-

ным), далее анализ ведут так же, как в растениях. Содержимое калия определяют пламеннофотометрически, используя раствор 2.

**Определение общего содержания азота.** Навеску воздушно-сухого торфа 1–2 г помещают в колбу Кьельдаля и далее анализ ведут так же, как и при определении общего азота в растениях.

Результаты анализа оформляются в табл. 52.

Таблица 52. Форма для записи результатов анализа 11

№ образца	Кислотность	Влажность, %	Зольность, %	Содержание азота, %	Содержание фосфора, %	Содержание калия, %	Способ использования торфа

### Контрольные вопросы

---

1. Какие показатели качества определяются в торфе?
2. Каким методом определяют кислотность торфа?
3. Каким методом определяется зольность торфа?
4. Каким методом определяется содержание фосфора и калия в торфе?
5. Каким методом определяется содержание азота в торфе?

## ТЕМА 4

# АНАЛИЗ РАСТЕНИЙ И КОРМОВ

### Лабораторное занятие 1

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ВЕЩЕСТВА, ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВЛАГИ И «СЫРОЙ» ЗОЛЫ РАСТИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА ИЛИ КОРМА. МОКРОЕ ОЗОЛЕНИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА, ФОСФОРА И КАЛИЯ В ОДНОЙ НАВЕСКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

Содержание азота в растениях варьирует в широких пределах — от десятых долей до 3–4 % и более (табл. 53). Определение азота необходимо, чтобы знать количество сырого белка в анализируемой продукции, для установления выноса его с урожаем сельскохозяйственных культур и для других целей. При оценке качества растительной продукции чаще определяют именно сырой белок, а не чистый белок, поскольку его определять трудно. Для пересчета на сырой белок содержание общего азота для зерна пшеницы, ржи, ячменя, овса, трав, пивоваренного ячменя, кукурузы, зерновых бобовых, масличных и других культур умножают на коэффициент 6,25.

Таблица 53. Содержание элементов питания в сельскохозяйственных культурах, % на сухое вещество

Культура	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO
Озимая рожь:					
зерно	1,5–1,7	0,6–0,85	0,5–0,65	0,05–0,06	0,13–0,19
солома	0,4–0,6	0,2–0,25	1,05–1,4	0,24–0,40	0,06–0,07

Культура	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO
Озимая пшеница:					
зерно	2,0–2,5	0,7–0,9	0,5–0,6	0,05–0,08	0,15–0,19
солома	0,4–0,6	0,2–0,25	1,0–1,3	0,25–0,30	0,08–0,11
Овес:					
зерно	1,9–2,2	0,5–0,6	0,45–0,55	0,1–0,15	0,15–0,19
солома	0,4–0,6	0,2–0,3	1,68–1,85	0,3–0,4	0,08–0,12
Ячмень:					
зерно	1,5–2,0	0,6–0,8	0,5–0,6	0,06–0,08	0,13–0,18
солома	0,35–0,5	0,15–0,25	1,21–1,92	0,2–0,26	0,1–0,16
Гречиха:					
зерно	1,7–1,9	0,6–0,65	0,5–0,6	0,05–0,07	0,14–0,15
солома	0,7–0,9	0,6–0,7	2,3–2,5	0,09–0,1	0,15–0,17
Горох:					
зерно	3,5–4,5	0,9–1,1	1,0–1,2	0,08–0,1	0,12–0,14
солома	1,2–1,5	0,3–0,4	0,5–0,6	1,6–1,8	0,25–0,35
Люпин кормовой (зерно)	6,5–7,5	1,34–1,75	1,32–1,50	0,3–0,4	0,38–0,6
Клевер красный (сено)	2,0–2,5	0,6–0,7	2,1–4,0	2,68–3,24	0,3–0,46
Лен:					
семена	4,0–4,4	1,8–1,9	0,9–1,2	0,24–0,37	0,56–0,61
солома	0,3–0,4	0,3–0,4	1,0–1,3	0,5–0,6	0,25–0,26
Картофель:					
клубни	1,0–1,3	0,4–0,6	2,3–2,9	0,05–0,06	0,13–0,15
ботва	1,8–2,2	0,3–0,5	3,7–5,1	2,2–2,7	1,3–1,6
Сахарная свекла:					
корнеплоды	0,5–0,6	0,2–0,3	0,6–1,3	0,12–0,25	0,15–0,4
ботва	1,7–2,4	0,6–0,8	2,4–5,6	0,8–1,5	0,85–1,55

Качество корма по содержанию сырого белка оценивается по 20-балльной шкале: при количестве 15 % и более (в расчете на сухое вещество) — 20 баллов; 14,9–12,7 % — 16 баллов; 12,6–11,7 % — 12 баллов; 11,6–9,9 % — 9 баллов; 9,8–8,3 % — 6 баллов; 8,2–6,1 % — 3 балла и 6 % и менее — 0 баллов.

Важным показателем является выход переваримого протеина и обеспеченность кормовой единицы переваримым протеином. Выход переваримого протеина рассчитывают, умножая выход сырого белка (кг/га) на коэффициент переваримости (табл. 54).

**Таблица 54. Коэффициенты переваримости питательных веществ продукции растениеводства**

Сельскохозяйственные культуры	Коэффициент переваримости					
	органического вещества	протеина	белка	жира	клетчатки	БЭВ
Пшеница (зерно)	—	88	88	65	51	90
Рожь (зерно)	—	83	83	65	58	92
Ячмень (зерно)	—	80	80	75	23	90
Овес (зерно)	—	77	71	80	33	78
Просо (семена)	—	80	80	90	33	81
Кукуруза (зерно)	—	72	72	89	59	95
Горох (семена)	—	86	86	63	46	93
Кормовые бобы (семена)	—	87	87	80	58	91
Сахарная свекла	—	79	80	30	49	95
Картофель	—	73	64	93	45	93
Свекла кормовая	—	70	42	70	55	98
Зеленый корм						
Кукуруза в фазе молочно-восковой спелости	74	64	65	66	67	76
Клевер	—	68	62	58	50	74
Люпин кормовой	73	80	79	35	61	84
Вико-овсяная смесь	—	74	65	51	56	69
Горохо-овсяная смесь	—	70	65	68	50	70
Клеверо-тимофеечная смесь	71	61	57	53	64	79
Озимая рожь (зеленая масса)	71	78	66	46	78	68
Ежа сборная	60	64	60	57	57	61
Сено						
Клеверное	—	62	55	55	51	69
Клеверо-тимофеечное	—	54	52	50	49	63
Тимофеевки луговой	—	58	53	50	51	61

Для того чтобы определить обеспеченность 1 к. ед. переваримым протеином (г), необходимо выход переваримого протеина, выраженного в граммах, разделить на урожайность культуры в кормовых единицах, выраженную в килограммах на гектар. Каждая кормовая единица должна быть обеспечена не менее чем 100 г переваримого протеина.

Средний химический состав урожая сельскохозяйственных культур приведен в табл. 55.

Фосфор играет важную роль в обмене углеводов, жиров и белков. Входит в состав АТФ и других соединений, например, фосфолипидов, нуклеиновых кислот. В зерне фосфора больше, чем в вегетативной массе. В зерне злаковых и бобовых культур количество этого элемента обычно колеблется от 3 до 5 г, а в травах — от 2 до 3 г на 1 кг сухого корма.

По содержанию фосфора корма оцениваются следующим образом: более 0,35 % (в расчете на сухое вещество) — +8 баллов; 0,34–0,29 % — +6 баллов; 0,28–0,24 % — +3 балла; 0,23–0,19 % — 0 баллов; 0,18–0,14 % — –5 баллов; 0,13–0,09 % — –10 баллов.

**Таблица 55. Средний химический состав урожая сельскохозяйственных культур, %**

Культура	Вода	Белки	Сырой протеин	Жиры	Крахмал и другие углеводы (кроме клетчатки)	Клетчатка	Зола
Пшеница (зерно)	12	14,0	16,0	2,0	65	2,5	1,8
Рожь (зерно)	14	12,0	13,0	2,0	68	2,3	1,6
Ячмень (зерно)	13	9,0	10,0	2,2	65	5,5	3,0
Овес (зерно)	13	11,0	12,0	4,2	55	10,0	3,5
Кукуруза (зерно)	15	9,0	10,0	4,7	66	2,0	1,5
Гречиха (зерно)	13	9,0	11,0	2,8	62	8,8	2,0
Горох	13	20,0	23,0	1,5	53	5,4	2,5
Фасоль	13	18,0	20,0	1,2	58	4,0	3,0
Соя	11	29,0	34,0	16,0	27	7,0	3,5
Подсолнечник (ядра)	8	22,0	25,0	50,0	7	5,0	3,5
Лен (семена)	8	23,0	26,0	35,0	16	8,0	4,9
Картофель (клубни)	78	1,3	2,0	0,1	17	0,8	1,0
Сахарная свекла (корнеплоды)	75	1,0	1,6	0,2	19	1,4	0,8
Кормовая свекла (корнеплоды)	87	0,8	1,5	0,1	9	0,9	0,9
Морковь (корнеплоды)	86	0,7	1,3	0,2	9	1,1	0,9
Лук репчатый	85	2,5	3,0	0,1	8	0,8	0,7
Клевер (зеленая масса)	75	3,0	3,6	0,8	10	6,0	3,0
Ежа сборная (зеленая масса)	70	3,1	3,0	1,2	10	10,5	2,9

Содержание калия в вегетативных органах растений обычно больше, чем в репродуктивных. Калий влияет на скорость обновления

и уровень накопления белков в растениях. От калия зависит биосинтез крахмала, гидратация коллоидов клеток, дыхание. При содержании калия в количестве 0,7–1 % (в расчете на сухое вещество) корм оценивается как оптимальный по данному показателю. Если калия больше или меньше относительно этой величины, корм по содержанию калия характеризуется как выше или ниже оптимального уровня.

Суточная потребность человека в белках — 80–100 г, фосфоре — 1,0–1,5, калии — 2,5–5,0, кальции — 0,8–1,0 г.

## 1.1. Определение влаги и сухого вещества в воздушно-сухом растительном материале

---

Содержание воды в растительном материале колеблется в достаточно широких пределах и зависит прежде всего от биологических особенностей культур. Овощи, корнеплоды, клубни характеризуются более высоким содержанием воды (75–95 %) по сравнению с семенами злаковых и зернобобовых культур. Известно также, что по мере старения растений общий запас воды и относительное ее содержание в тканях снижается.

Растительный материал в воздушно-сухом состоянии всегда содержит определенное количество гигроскопической влаги, которое зависит как от растения, степени измельчения пробы, так и от состояния воздуха: чем выше влажность воздуха, тем больше гигроскопической влаги.



**Цель занятия.** Определить содержание гигроскопической влаги и сухого вещества в воздушно-сухом растительном материале.

**Задание.** Рассчитать содержание гигроскопической влаги и сухого вещества в воздушно-сухом растительном материале.

---

**Принцип метода.** Определение гигроскопической влаги основано на учете изменения массы воздушно-сухого вещества при высушивании его в термостате при температуре +100...+105 °С до постоянной массы.



## Материалы и оборудование.

1. Образцы растительного материала, бюксы, сушильный шкаф.

**Ход работы.** Стеклянные бюксы, предварительно высушенные с открытыми крышками в термостате при  $+100\dots+105\text{ }^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы и охлажденные в эксикаторе, взвешивают на аналитических весах, затем в них берут навеску 2–3 г растительного материала и высушивают в термостате (с открытыми крышками бюксов, поставленными вертикально) при температуре  $+100\dots+105\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3–4 ч.

После высушивания бюксу закрывают крышкой, переносят в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают. Взвешивание повторяют до тех пор, пока разница между двумя последними массами не будет превышать  $0,0002-0,0003\text{ г}$ .

**Вычисление результатов.** Содержание сухого вещества (%) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{c - a}{b - a} \cdot 100,$$

где  $a$  — масса пустой бюксы, г;  $b$  — масса бюксы с навеской растительного материала до высушивания, г;  $c$  — масса бюксы с навеской растительного материала после высушивания, г.

Содержание гигроскопической влаги (%) рассчитывают по формуле

$$Y = \frac{b - c}{c - a} \cdot 100,$$

где  $b$  — масса бюксы с навеской растительного материала до высушивания, г;  $c$  — масса бюксы с навеской растительного материала после высушивания, г;  $a$  — масса пустой бюксы, г.

Полученные данные заносятся в табл. 56.

Таблица 56. **Определение влаги и сухого вещества в воздушно-сухом растительном материале**

Номер бюкса	Масса пустой бюксы, г	Масса бюксы с навеской растительного материала до высушивания, г	Масса бюксы с навеской растительного материала после высушивания, г	Содержание сухого вещества, %	Содержание гигроскопической влаги, %

## 1.2. Определение абсолютно сухого вещества в свежем растительном материале

---



**Цель занятия.** Определить содержания гигроскопической влаги и сухого вещества в свежем растительном материале.

**Задание.** Рассчитать содержание гигроскопической влаги и сухого вещества в свежем растительном материале.

---

**Принцип метода** основан на учете изменения массы свежего растительного материала при высушивании его в термостате при температуре  $+105\text{ }^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы, при этом удаляются из растительного образца все виды влаги: свободная, слабосвязанная и гигроскопическая.

---



### Материалы и оборудование.

1. Образцы растительного материала, бюксы, сушильный шкаф.

---

**Ход анализа.** Берут широкую бюксу, в которую помещают 5–8 г чистого песка, и стеклянную палочку (расположенную в бюксе по диагонали и не мешающую закрывать ее крышкой).

Бюксу вместе с содержимым доводят до постоянной массы в термостате при температуре  $+100\dots+105\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Время высушивания бюксы составляет 30–40 мин. Затем бюксу охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. В бюксы отбирают предварительно измельченные и тщательно перемешанные растительные образцы массой 5–7 г, перемешивают с песком стеклянной палочкой и взвешивают при закрытой крышке на аналитических весах.

Бюксу с растительным материалом помещают в термостат и проводят высушивание в течение 5–6 ч при температуре  $+105\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При этом крышка бюксы должна быть открыта и находиться в вертикальном положении. После высушивания крышку закрывают, бюксу охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают на аналитических весах. Высушивание повторяют, соблюдая при этом вышеназванные требования, до установления постоянной массы, при этом разница в массе бюкс между последними взвешиваниями не должна превышать 0,0002–0,0003 г.

Добавление в бюксы песка, с которым навеска тщательно перемешивается стеклянной палочкой, делает навеску более рыхлой и значительно ускоряет высушивание.

При высушивании свежего растительного материала следует строго соблюдать температурный режим: температура не должна превышать +105 °С, поскольку при резком повышении температуры начинается обугливание вещества и потеря массы.

**Вычисление результатов.** Содержание сухого вещества (%) в свежем растительном материале рассчитывают по формуле

$$X = \frac{c - a}{b - a} \cdot 100,$$

где  $a$  — масса бюксы с песком и палочкой, г;  $b$  — масса бюксы с навеской растительного материала до высушивания, г;  $c$  — масса бюксы с навеской растительного материала после высушивания, г.

Содержание влаги (%) рассчитывают по формуле

$$Y = \frac{b - c}{b - a} \cdot 100 \text{ или } Y = 100 - X,$$

где  $b$  — масса бюксы с навеской растительного материала до высушивания, г;  $c$  — масса бюксы с навеской растительного материала после высушивания, г;  $a$  — масса бюксы с песком и палочкой, г.

Полученные данные заносятся в табл. 57.

**Таблица 57. Определение абсолютно сухого вещества в свежем растительном материале**

Номер бюксы	Масса бюксы с песком и палочкой, г	Масса бюксы с навеской растительного материала до высушивания, г	Масса бюксы с навеской растительного материала после высушивания, г	Содержание сухого вещества, %	Содержание гигроскопической влаги %

### 1.3. Сухое озоление, определение количества сырой золы

При сжигании растений Na, Mg, Ca, K, P, Fe, Mn, S и другие элементы остаются в золе, поэтому их называют зольными элементами.

В составе сухих веществ растений на долю золы (несгораемой части) в среднем приходится около 5 %. Содержание золы в растениях колеблется в зависимости от биологических особенностей растений, их возраста, условий выращивания. Неодинаково оно и в разных органах и тканях растений.

Метод сухого озоления используют главным образом как подготовительный этап разнообразных методов анализа содержания макро- и микроэлементов в растениях. В результате сухого озоления получается зола, называемая «сырой», так как она содержит небольшие примеси глины, песка и частичек угля.



**Цель занятия.** Определить содержания сырой золы в растительном материале.

**Задание.** Рассчитать содержание сырой золы в растительном материале.

---

**Принцип метода** основан на сжигании органического вещества при высокой температуре (+520...+550 °С) в муфельной печи с последующим количественным учетом остатка.



**Материалы и оборудование.**

1. Образцы растительного материала, тигли, муфельная печь.

---

**Ход анализа.** Навеску воздушно-сухого растительного материала (около 1 г) помещают в предварительно прокаленные в муфельной печи при температуре +500...+600 °С, доведенные до постоянной массы, а затем взвешенные фарфоровые тигли. Навеску в тигле не уплотняют и не перемешивают. Затем тигли переносят в муфельную печь и озоляют в течение 3–4 ч при температуре не выше +520 °С. Повышение температуры может привести к частичным потерям калия, натрия, серы, а также фосфора. Затем тигли охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры, взвешивают. Озоление повторяют в течение 40–60 мин. После чего тигли охлаждают и взвешивают. Озоление считается законченным, если разница двух последних взвешиваний не превышает ±0,0005 г, а зола при этом имеет, как правило, светло-серый или белый цвет. Присутствие в золе меди, марганца, железа и других элементов может придавать ей голубоватый, зеленоватый или бурый оттенок.

**Вычисление результатов.** Содержание сырой золы (%) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{c - a}{b - a} \cdot \frac{100}{100 - y} \cdot 100,$$

где  $a$  — масса пустого тигля, г;  $b$  — масса тигля с растительным материалом до озоления, г;  $c$  — масса тигля с прокаленной сырой золой, г;  $\frac{100}{100 - y}$  — коэффициент для пересчета результата анализа на абсолютно сухое вещество, где  $y$  — содержание гигроскопической влаги в анализируемом материале, %.

Полученные данные вносят в табл. 58.

Таблица 58. **Определение содержания сырой золы**

Номер бюкса	Масса пустого тигля, г	Масса тигля с растительным материалом до озоления, г	Масса тигля с прокаленной сырой золой, г	Содержание сырой золы, %

Следует отметить, что метод сухого озоления можно использовать с целью концентрирования (в золе) некоторых макро- и микроэлементов при определении содержания их в растениях, исходя из возможности озолить сухим способом навески растительного вещества в пределах 1–10 г.

Для приготовления раствора золы золу в тиглях смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, а затем в каждый тигель добавляют по 2–5 см<sup>3</sup> 25%-го раствора соляной кислоты. Стеклянными палочками тщательно перемешивают содержимое тиглей, добиваясь полного растворения золы. Затем в тигли добавляют дистиллированную воду, полученный раствор отфильтровывают через беззольный фильтр в мерную колбу объемом 100 см<sup>3</sup>.

Небольшими порциями дистиллированной воды (3–5 см<sup>3</sup>) не менее 4–5 раз тигли тщательно ополаскивают и при помощи стеклянной палочки раствор сливают в соответствующие воронки с фильтром. После полной фильтрации растворов фильтры еще 2–3 раза промывают небольшими объемами дистиллированной воды из промывки. Затем раствор в колбе доводят водой до метки и перемешивают. Раствор золы используют для определения фосфора, кальция, магния и других зольных элементов минерального питания.

## 1.4. Мокрое озоление растений по Гинзбург

---

Сухое озоление при температуре свыше  $+520\text{ }^{\circ}\text{C}$  может привести к нежелательным потерям некоторых элементов, поэтому для получения более точных результатов при анализе растительного материала прибегают к мокрому озолению, которое происходит при более низкой температуре — не более  $+338\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Цель занятия.** Освоить методы озоления растительного материала.

**Задание.** Провести мокрое озоление растительного материала.

---

**Принцип метода** основан на озолении растительного материала смесью серной и хлорной кислот. Смесью готовят непосредственно перед использованием из расчета:  $5\text{ см}^3\text{ H}_2\text{SO}_4$  (удельная плотность 1,84) и  $0,4\text{--}0,5\text{ см}^3\text{ 50--60\%-й HClO}_4$ .

---



**Материалы и оборудование.** Образцы растительного материала, серная кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 50–60%-я хлорная кислота ( $\text{HClO}_4$ ).

После озоления в растворе азот и зольные элементы находятся в виде серноокислых соединений и солей хлорной кислоты. Следует помнить, что избыточное количество хлорной кислоты, используемой при озолении, приводит к потерям азота.

---

**Ход анализа.** На аналитических весах из тонкоразмолотого растительного материала отвешивают  $0,2\text{ г}$  и помещают в колбу Кьельдаля емкостью  $50\text{--}100\text{ см}^3$ . Навеску заливают  $5,5\text{ см}^3$  смеси серной и хлорной кислот. Содержимое колбы оставляют на  $30\text{--}60\text{ мин}$  (лучше на ночь) до обугливания растительного материала, а затем колбу нагревают до образования однородной коричнево-бурой кашицы и далее — до полного обесцвечивания раствора. Обычно процесс полного озоления длится  $15\text{--}30\text{ мин}$ . Если обесцвечивания в течение этого времени не произошло, то добавляют еще  $1\text{--}2$  капли хлорной кислоты и продолжают нагревание. После озоления раствор из колбы Кьельдаля переносят в мерную колбу на  $250\text{ см}^3$  (раствор 1) путем многократного ополас-

кивания небольшими порциями дистиллированной воды. После чего объем раствора в колбе доводят до метки. Содержимое колбы после тщательного перемешивания используют для анализа.

## 1.5. Определение азота, фосфора и калия в одной навеске растительного материала

---

**Значение анализа.** Определение азота, фосфора и калия из одной навески растительного материала имеет преимущества перед определением каждого элемента отдельно, так как при этом сокращается время анализа, расход материалов и реактивов.



**Цель занятия.** Освоить методики определения содержания азота, фосфора и калия в растительном материале.

---

### 1.5.1. Определение азота

**Задание.** Определить содержание азота в растительном материале.

**Принцип метода.** Определение азота в растворе после мокрого озоления основано на использовании фотоколориметрического метода, при котором ион аммония окисляется хлором до хлорамина, образуя с салицилатом натрия окрашенное индофенольное соединение (индофенольная зелень) с максимумом светопоглощения при длине волны около 655 нм.

---



#### Материалы и оборудование.

1. Запасной стандартный раствор аммония: 1,910 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 дм<sup>3</sup>. Раствор содержит 0,5 мг азота в 1 см<sup>3</sup>. Шкалу образцовых растворов готовят в мерных колбах вместимостью 100 см<sup>3</sup>, отбирая в них объемы запасного стандартного раствора, указанные в табл. 59.

Затем в каждую колбу добавляют дистиллированную воду до половины объема, 3 см<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащей селен, и перемешивают. После охлаждения доводят объемы растворов до метки дистиллированной водой и снова перемешивают. Раствором сравнения служит нулевой раствор шкалы. При построении гра-

фика на оси абсцисс откладывают концентрацию азота (мг/100 см<sup>3</sup> раствора), а по оси ординат — оптическую плотность.

2. Запасной окрашивающий раствор: 56,7 г салицилата натрия, 16,7 г сегнетовой соли и 26,7 г гидроокиси натрия растворяют примерно в 700 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор кипятят 20 мин для удаления следов аммиака. После охлаждения в полученный раствор добавляют 0,4 г нитропруссиды натрия и доводят объем до 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой.

3. Рабочий окрашивающий раствор: к 50 см<sup>3</sup> запасного окрашивающего раствора приливают 410 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 10 см<sup>3</sup> 2 н. раствора NaOH, затем добавляют 0,94 г трилона Б. Раствор готовят в день проведения анализа.

4. Запасной раствор гипохлорита натрия. В стакане на 500 см<sup>3</sup> перемешивают 150 г хлорной извести с 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. В другом стакане — 105 г углекислого натрия растворяют в 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Оба раствора сливают при постепенном помешивании — 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 см<sup>3</sup> прозрачного фильтрата разбавляют в конической колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой до 40–50 см<sup>3</sup>, добавляют 2 г йодистого калия и 10 см<sup>3</sup> 1 н. раствора HCl. Образовавшийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, приготовленным из фиксанала, до исчезновения вишневого окраски (1 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 0,00355 г хлора). Например, на титрование 1 см<sup>3</sup> запасного раствора гипохлорита натрия пошло 22,2 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора тиосульфата натрия. Следовательно, если 1 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответствует 0,00355 г Cl<sub>2</sub>, то 22,2 см<sup>3</sup> — 0,0788 г Cl<sub>2</sub>. Таким образом, в 1 см<sup>3</sup> запасного раствора гипохлорита натрия содержится 0,0788 г Cl<sub>2</sub>, т. е. получен 7,88%-й раствор гипохлорита натрия. Для получения 100 см<sup>3</sup> 0,125%-го раствора гипохлорита натрия необходимо взять 1,58 см<sup>3</sup> полученного раствора гипохлорита натрия:

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

т. е. 7,88 %, довести объем до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. Запасной раствор гипохлорита натрия (6–10%-й) в склянке из темного стекла можно хранить в холодильнике год.

5. Рабочий раствор гипохлорита натрия. Нужно количество запасного раствора гипохлорита натрия полученной концентрации разбавляют дистиллированной водой до 0,125%-й концентрации. Раствор используют в день приготовления.

6. Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

**Таблица 59. Приготовление шкалы образцовых растворов для определения азота**

Характеристика раствора	№ колбы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем запасного стандартного раствора, мл	0	4	8	12	16	20	24	28
Содержание N, мг/100 см <sup>3</sup>	0	2	4	6	8	10	12	14

**Ход анализа.** 0,5 см<sup>3</sup> исследуемого раствора (полученного при озолении растительного материала) переносят пипеткой с резиновой грушей в стакан на 100 см<sup>3</sup>, приливают 47 см<sup>3</sup> рабочего окрашенного раствора, перемешивают, прибавляют пипеткой по 2,5 см<sup>3</sup> 0,125%-го рабочего раствора гипохлорита натрия, снова перемешивают и оставляют на 1 ч при комнатной температуре для полного развития окраски. Одновременно проводят холостое определение. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряют при длине волны 655 нм, используя кювету с толщиной просвечиваемого слоя 10 мм. Содержание азота определяют по градуировочному графику, построенному по результатам фотометрирования образцовых растворов шкалы, и пересчитывают в проценты на воздушно-сухое вещество, учитывая массу навески.

**Вычисление результатов.**

Содержание азота (%) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(a - b) \cdot 100}{n},$$

где *a* — количество азота, определяемого по графику, мг/100 см<sup>3</sup> анализируемого раствора; *b* — количество азота, определяемого по графику, мг/100 см<sup>3</sup> холостого раствора; *n* — навеска, мг.

За результат принимают среднее из двух определений; допустимое расхождение между параллельными определениями — 5 отн. %.

Полученные данные заносятся в табл. 60.

Таблица 60. **Определение содержания азота в растениях**

Номер образца	Показания прибора (оптическая плотность)	Количество азота, определяемого по графику, мг/100 см <sup>3</sup> анализируемого раствора	Количество азота, определяемого по графику, мг/100 см <sup>3</sup> холостого раствора	Содержание азота, %

### 1.5.2. Определение фосфора

**Задание.** Определить содержание фосфора в растительном материале.

**Принцип метода.** Определение фосфора основано на способности ортофосфорной кислоты в присутствии ванадия образовывать желтое комплексное соединение с молибдат-ионами  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{HNO}_3 \cdot 11\text{MO}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$ . Максимум светопоглощения наблюдается в ультрафиолетовой части спектра при 315 нм. Фотометрическое определение фосфора проводят в области 460–500 нм, используя синий светофильтр. Окраска устойчива 48 ч.



#### Материалы и оборудование.

1. Серная кислота, содержащая селен: 5 г металлического селена растворяют при нагревании в 1 дм<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , плотность 1,84.

2. Азотная кислота разбавленная: один объем концентрированной азотной кислоты разводят двумя объемами дистиллированной воды.

3. 0,25%-й раствор ванадиевокислого аммония: 2,5 г соли растворяют в кипящей дистиллированной воде, охлаждают, добавляют 20 см<sup>3</sup> концентрированной  $\text{HNO}_3$  и доводят объем дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>.

4. 5%-й раствор молибденовокислого аммония: 50 г молибденовокислого аммония растворяют в горячей дистиллированной воде, охлаждают и доводят дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>.

5. Реагирующая смесь: растворы 2, 3 и 4 смешивают в соотношении 1:1:1. В темном месте смесь можно хранить полгода.

6. Образцовые растворы: 4,393 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , х. ч., растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой. В 1 см<sup>3</sup> запасного стандартного раствора содержится 1 мг фосфора и 1,5196 мг  $\text{K}_2\text{O}$ . Данный раствор служит исходным для приготовления шкалы образцовых растворов, которую готовят в мерных колбах на 500 см<sup>3</sup>, отбирая в них объемы запасного стандартного раствора, указанные в табл. 61.

В каждую колбу наливают до половины дистиллированной воды и добавляют 15 см<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с селеном (обесцвеченной). После остывания колбы доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Нулевой раствор готовят также в мерных колбах на 500 см<sup>3</sup>, добавляют в дистиллированную воду 15 см<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с селеном.

7. Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Таблица 61. Приготовление шкалы образцовых растворов для определения фосфора

Характеристика раствора	№ колбы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем стандартного раствора, см <sup>3</sup>	0	1	2	4	6	8	10	16
Содержание $\text{P}_2\text{O}_5$ , мг/100 см <sup>3</sup>	0	0,46	0,92	1,83	2,75	3,66	4,58	7,33

**Ход работы.** Для определения фосфора из растворов, полученных при озолении растительного материала, пипеткой с резиновым баллончиком отбирают по 25 см<sup>3</sup> и переносят в стаканы на 50 см<sup>3</sup>. Прибавляют 15 см<sup>3</sup> реагируемой смеси, перемешивают палочкой и через 1 ч проводят измерение оптической плотности на фотоколориметре, используя синий светофильтр, кювету с толщиной просвечиваемого слоя 20–30 мм. Раствором сравнения служит нулевой раствор шкалы. Одновременно проводят холостое определение. Содержание фосфора определяют по градуировочному графику, построенному по результатам фотометрирования образцовых растворов шкалы, и пересчитывают в проценты на воздушно-сухое вещество по формуле

$$X = \frac{(a - b) \cdot 100}{n}$$

где  $a$  — количество фосфора, определяемого по графику в анализируемом растворе, мг/100 см<sup>3</sup>;  $b$  — количество фосфора, определяемое по графику в холостом растворе, мг/100 см<sup>3</sup> раствора;  $n$  — навеска, мг; 100 — коэффициент перевода в проценты.

За результат анализа принимают среднее из двух определений, допустимое расхождение между параллельными — 5 отн. %.

Полученные данные заносятся в табл. 62.

Таблица 62. **Определение содержания фосфора в растениях**

Номер образца	Показания прибора (оптическая плотность)	Количество фосфора, определяемого по графику, мг/100 см <sup>3</sup> анализируемого раствора	Количество фосфора, определяемого по графику, мг/100 см <sup>3</sup> холостого раствора	Содержание фосфора, %

### 1.5.3. Определение калия

**Задание.** Определить содержание калия в растительном материале.

**Принцип метода.** Пламенно-фотометрическое определение калия основано на зависимости между интенсивностью излучения световой энергии определенной длины волны в пламени возбуждаемого элемента и концентрацией его в растворе. При определении калия используют спектральные линии 76,65 и 76,99 нм. Оптимальное содержание калия в кормах — 0,7–1,0 % на сухое вещество.



#### Материалы и оборудование.

1. Пламенный фотометр.
2. Содержание  $K_2O$  в 100 см<sup>3</sup> образцовых растворов шкалы указано в табл. 63.

Таблица 63. **Приготовление шкалы образцовых растворов для определения калия**

Характеристика раствора	№ колбы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем стандартного раствора, см <sup>3</sup>	0	1	2	4	6	8	10	16
Содержание $K_2O$ , мг/100 см <sup>3</sup>	0	0,30	0,61	1,22	1,82	2,43	3,04	4,86

**Ход работы.** Для определения калия на пламенном фотометре образцовые растворы шкалы и исходные растворы озольтов берут без разбавления. Одновременно проводят холостое определение. Допустимо использование пламени: пропан — бутан — воздух; сетевой

газ — воздух; бензин — воздух. По окончании фотометрирования строят градуировочный график, на который по оси абсцисс откладывают содержание  $K_2O$  в  $mg/100\text{ см}^3$  раствора, на оси ординат — показания гальванометра. Содержание  $K_2O$  (%) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(a - b) \cdot 100}{n},$$

где  $a$  — количество  $K_2O$ , определяемое по графику,  $mg/100\text{ см}^3$  анализируемого раствора;  $b$  — количество  $K_2O$ , определяемое по графику,  $mg/100\text{ см}^3$  холостого раствора;  $n$  — навеска,  $mg$ ; 100 — коэффициент пересчета в проценты.

За результат принимают среднее из двух определений; допустимые расхождения между параллельными — 7 отн. %.

Полученные данные заносятся в табл. 64.

Таблица 64. **Определение содержания калия в растениях**

Номер образца	Показания прибора	Количество калия, определяемого по графику, $mg/100\text{ см}^3$ анализируемого раствора	Количество калия, определяемого по графику, $mg/100\text{ см}^3$ холостого раствора	Содержание калия, %

## Контрольные вопросы

1. В чем заключается роль азота, фосфора и калия для растений?
2. От чего зависит содержание сухого вещества и гигроскопической влаги в растениях?
3. Какие элементы называются зольными? Перечислите их.
4. Назовите кислоты, которые используют при мокром озолении растений.
5. Назовите преимущества определения азота, фосфора и калия из одной навески растительного материала.
6. С помощью каких приборов определяют содержание азота, фосфора и калия в растительном материале?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА МЕТОДОМ Й. КЪЕЛЬДАЛЯ

Показатель содержания общего азота в растительном материале позволяет оценить вынос и поглощение этого элемента из почвы и удобрений, а также ориентировочно качество растительной продукции

Понятие «сырой протеин» («сырой белок») включает в себя общее содержание азота в растениях или их органах, умноженное на коэффициент перевода азота в белок.

В состав сырого протеина входят белки и небелковые формы азота: пептиды, аминокислоты, амиды, органические азотсодержащие гетероциклы, неорганические и органические соли аммония, нитраты. Небелковые формы азота, за исключением солей аммония и нитратов, входящих в состав сырого протеина, являются усвояемыми формами азота для животных и человека и не снижают питательной ценности грубых и сочных кормов, а также некоторых других сельскохозяйственных культур (картофеля, овощных, кукурузы, гороха и др.). В связи с этим при оценке пищевой ценности грубых и сочных кормов нет необходимости выделять белок и определять его содержание.

Для оценки кормовой ценности сена, силоса, ботвы, клубней картофеля, корнеплодов и некоторых других фуражных культур достаточно определить общее содержание азота и перевести его в сырой протеин. Качество корма по содержанию сырого протеина оценивается по 20-балльной шкале: при содержании 15 % и более (в пересчете на сухое вещество) — 20 баллов, 12,7–14,9 — 16 баллов и т. д. Каждая кормовая единица корма должна быть обеспечена 100 г переваримого протеина. Корма, содержащие в одной кормовой единице менее 100 г, относятся к имеющим недостаточную протеиновую питательность, а содержащие более 100 г протеина считаются кормами с высокой протеиновой питательностью.

Содержание сырого протеина рассчитывают умножением количества азота на 6,25. Коэффициент 6,25 получается из следующих вычислений. Среднее содержание азота в белке составляет 16 %. Следовательно, 16 г азота соответствует 100 г белка:

$$X = \frac{100}{16} = 6,25.$$



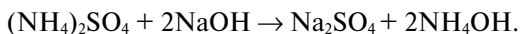
**Цель занятия.** Освоить определение содержания азота в растительном материале по методу Кьельдаля.

**Задание 1.** Определить содержание азота в растительном материале.

**Задание 2.** Рассчитать содержание сырого протеина.

---

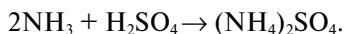
**Принцип метода.** Азот после озоления находится в основном растворе в виде сульфата аммония. Для образования аммиака используют 40%-й раствор щелочи:



В щелочной среде образуется аммиак:



Аммиак не теряется, а в начале переходит по холодильнику в виде газа, а затем, конденсируясь, каплями попадает в приемник с титрованной серной кислотой и вновь образует сернокислый аммоний:



Избыток кислоты, не связанный с аммиаком, оттитровывают щелочью точно установленной нормальности в присутствии индикатора.

---



### **Материалы и оборудование.**

1. Концентрированная серная кислота, плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>.

2. 57%-я хлорная кислота (HClO<sub>4</sub>).

3. 40%-й раствор гидроксида натрия: 400 г NaOH, ч. д. а., растворяют в дистиллированной воде в мерном фарфоровом стакане объемом 1 дм<sup>3</sup>. После охлаждения раствор доводят до метки.

4. 0,1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 2,8 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, плотность 1,84, доводят дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>.

5. 0,1 н. NaOH, ч. д. а.: 4 г NaOH растворяют в мерной колбе емкостью 1 дм<sup>3</sup> небольшим количеством дистиллированной воды, а затем доводят объем раствора до метки.

---

**Ход анализа.** Навеску анализируемого вещества (0,2 г) сжигают по одному из методов и переносят в мерную колбу на 250 см<sup>3</sup>.

Для определения азота отмеряют 50 см<sup>3</sup> раствора и переносят в отгонную колбу, добавляют небольшое количество дистиллированной воды и 2–3 капли фенолфталеина. При этом отгонная колба должна быть заполнена не более чем на 2/3 ее объема. В приемник (обычно используют химический стакан емкостью 300–400 см<sup>3</sup>) наливают 30–50 см<sup>3</sup> 0,1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (объем должен быть точным), добавляют 2–3 капли индикатора метилового оранжевого или метилового красного. Приемник с титрованной серной кислотой устанавливают под холодильник прибора для отгона по Кьельдалю так, чтобы кончик трубки холодильника был погружен в кислоту. Отмеряют 50–60 см<sup>3</sup> 40%-го раствора щелочи (объем щелочи должен в четыре раза превосходить объем концентрированной серной кислоты, взятой для сжигания пробы) и приливают ее в отгонную колбу. Необходимо иметь в виду, что щелочью нельзя заливать горлышко колбы, так как в этом случае пробка будет держаться не плотно и может выскочить при кипении, что приведет к потерям азота в виде аммиака. После этого включают нагреватель и холодильник и приступают к отгону аммиака.

Отгон считают законченным, когда испарится 1/3 содержимого отгонной колбы от первоначального объема. Полноту отгона аммиака проверяют лакмусом или реактивом Несслера. Для этого берут несколько капель из холодильника на индикаторную бумагу или в пробирку, куда добавлен реактив Несслера, который дает с аммиаком желтое окрашивание. Если в процессе отгона жидкость в приемнике изменила окраску, необходимо немедленно добавить точно фиксированное количество 0,1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

По окончании отгона кончик холодильника промывают дистиллированной водой так, чтобы промывные воды попали в приемник.

Содержимое приемника титруют 0,1 н. раствором щелочи, перемешивая стеклянной палочкой, до перехода окраски в соломенно-желтую.

**Вычисление результатов.** Количество азота (%) находят по разности между количеством кислоты в приемнике, первоначально прилитой, и количеством кислоты, которая не связалась аммиаком и была оттитрована впоследствии щелочью:

$$N = \frac{(a \cdot T_1 - b \cdot T_2) \cdot 0,0014 \cdot 100}{H \cdot V},$$

где  $a$  — объем 0,1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в приемнике, см<sup>3</sup>;  $b$  — объем 0,1 н. щелочи, израсходованной на титрование, см<sup>3</sup>;  $T_1$  — поправка к титру 0,1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $T_2$  — поправка к титру 0,1 н. щелочи;  $H$  — навеска абсолютно сухого вещества, соответствующая объему, взятому для определения, г; 0,0014 — количество азота, г, которое связывается 1 см<sup>3</sup> 0,1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $V$  — объем озоленного вещества, взятого для отгона аммиака, см<sup>3</sup>.

Полученные данные заносятся в табл. 65.

Таблица 65. **Форма отчета по занятию 2**

Номер образца	Объем 0,1 н. $H_2SO_4$ в приемнике, $cm^3$	Объем 0,1 н. щелочи, израсходованной на титрование, $cm^3$	Объем озоленного вещества, взятого для отгона аммиака, $cm^3$	Содержание азота, %

### **Контрольные вопросы**

---

1. Дайте определение понятию «сырой протеин» («сырой белок»).
2. Как рассчитать содержание сырого белка в зерне и выход переваримого протеина?
3. Как оценить качество растениеводческой продукции по содержанию сырого протеина?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ В РАСТЕНИЯХ И КОРМАХ ИОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В связи с тем что повышенное содержание нитратов в пище и кормах может оказать неблагоприятное влияние на здоровье человека и сельскохозяйственных животных или даже вызвать отравление, ведется контроль за их содержанием в растениях, кормах и воде. Отравление нитратами обычно наступает, когда в организм взрослого человека поступает  $\text{NO}_3$  более 6 мг/кг массы тела. Предельной нормой поступления нитратов в организм взрослого человека, по данным ВОЗ, считается 3,5 мг  $\text{N-NO}_3$  на килограмм массы в сутки. Токсичным считается содержание нитратов в корме 0,07 %  $\text{N-NO}_3$  и более на сухое вещество. Содержание нитратов в воде не должно превышать 10 мг/л  $\text{N-NO}_3$ . Предельно допустимые концентрации нитратов ( $\text{NO}_3$ ) для овощных и плодовых культур приведены в табл. 66.

Таблица 66. Предельно допустимые концентрации нитратов в картофеле, овощах и фруктах, мг/кг сырого продукта

Вид продукции	Для открытого грунта	Для защищенного грунта
Картофель	250	—
Морковь ранняя	400	—
Морковь поздняя	250	—
Капуста поздняя	500	—
Капуста белокочанная ранняя	900	—
Кабачки	400	—
Лук (перо)	600	800
Лук (репка)	80	—
Томаты	150	300
Огурцы	150	400
Листовые овощи (салат, щавель, укроп, петрушка, шпинат и др.)	2000	3500
Свекла столовая	1400	—

Вид продукции	Для открытого грунта	Для защищенного грунта
Яблоки, груши, арбузы	60	—
Салат латук свежий	—	3500 (с 1 апреля по 30 сентября)
Салат латук свежий	—	4500 (с 1 октября по 31 марта)
Дыни	90	—
Салат латук айсбергово-го типа	—	2000

Предельно допустимые концентрации нитратов и нитритов в комбикормах для крупного и мелкого рогатого скота — 500 и 10 мг/кг (первое значение  $\text{NO}_3$ , второе  $\text{NO}_2$ ), для свиней и птицы — 200 и 5, в грубых кормах (сено, солома) — 500 и 10, в зеленых кормах — 200 и 10, в силосе (сенаж) — 200 и 100, в зернофураже — 300 и 10, в кормовом картофеле — 300 и 10, свекле — 800 и 10 мг/кг сырого продукта.



**Цель занятия.** Изучить ионометрический метод определения содержания нитратов в растениях и кормах.

**Задание.** Определить содержание нитратов в растениях и кормах.

**Принцип метода** основан на измерении активности нитрат-иона ион-селективным электродом в солевой суспензии 1%-го раствора алюмокалиевых квасцов при соотношении пробы и раствора алюмокалиевых квасцов: 1:10 — для сухих растений и кормов, 1:4 — для сырого растительного материала.



#### Материалы и оборудование.

1. 1%-й раствор алюмокалиевых квасцов  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Алюмокалиевые квасцы массой 10 г взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 дм<sup>3</sup>.

2. Стандартный 0,1 М раствор  $\text{KNO}_3$ . 10,11 г калия азотнокислого перекристаллизованного, высушенного при температуре +100...+105 °С до постоянной массы, взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 1%-м растворе

алюмокалиевых квасцов в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят объем раствора до метки. Из данного раствора последовательным 10-кратным разбавлением экстрагирующим раствором готовят стандартные растворы KNO<sub>3</sub> с концентрацией 0,01 М; 0,001 М; 0,0001 М. Полученные растворы используют для построения графика.

3. Электроды. Мембранный нитратный электрод ЭВ–NO<sub>3</sub>–0,1 перед началом работы в соответствии с инструкцией заполняют 1,5 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора KNO<sub>3</sub> и 0,005 М раствора KCl. 10,11 г KNO<sub>3</sub> и 0,37 г KCl растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой. Затем в течение суток электрод выдерживают в 0,1 М растворе KNO<sub>3</sub>. Следят за уровнем раствора в измерительном и вспомогательном электродах. Вспомогательный электрод заполняют насыщенным раствором KCl.

4. Иономер лабораторный И-160МП или иономер марки ЭВ-74.

5. Растительный материал — свежая плодоовощная продукция.

---

**Ход работы.** Измельченные пробы сухого растительного материала (корма) массой 0,5 г или сырого растительного материала массой 12,5 г помещают в бытовые банки, установленные в 10-позиционную кассету, или бутылки емкостью 250 см<sup>3</sup>, приливают по 50 см<sup>3</sup> 1%-го раствора алюмокалиевых квасцов, закрывают крышкой или пробкой и взбалтывают на встряхивателе или ротаторе в течение 30 мин. В полученной суспензии измеряют активность нитрат-иона.

Для определения концентрации ионов NO<sub>3</sub> используют иономер лабораторный И-160МП или И-160.1 МП, в качестве измерительного электрода рекомендуется использовать электрод ЭМ–NO<sub>3</sub>–07СР, а в качестве вспомогательного - ЭВЛ-1МЗ.1.

Перед проведением настройки войдите в режим измерения активности S<sub>x</sub>, нажав кнопку «3/КОНЦ.».

Для настройки прибора в режиме измерения концентрации S<sub>x</sub> используются два контрольных раствора с равными температурами.

В качестве первого контрольного раствора рекомендуется использовать раствор менее концентрированный (например, C<sub>NO<sub>3</sub></sub> = 6,2 мг/л), второго раствора — более концентрированный (например, C<sub>NO<sub>3</sub></sub> = 620 мг/л).

Контроль настройки осуществляется по третьему контрольному раствору (например, C<sub>NO<sub>3</sub></sub> = 62 мг/л) с температурой, равной

температуре растворов при настройке, в режиме измерения концентрации  $S_x$ .

Контрольные растворы готовятся по соответствующим методикам для определения нитратов (например, ГОСТ 29270-95, ГОСТ 13496.19-93) или по методикам, изложенным в эксплуатационных документах на применяемый измерительный электрод.

*Порядок настройки по первому контрольному раствору.*

Для настройки по первому контрольному раствору произведите следующие действия.

1. Нажмите кнопку «9/НАСТР».
2. На дисплее отобразится информация для выбора способа настройки. Нажимая кнопки «1», «4» выберите режим настройки «По растворам». Нажмите кнопку «ВВОД».
3. На дисплее появится указание «Поместите электрод в первый раствор». Убедитесь, что в меню выделена информация « $S_x=...$ ». Если выделена информация « $pH_x=...$ », то кнопками « $\uparrow$ », « $\downarrow$ » выберите « $S_x=...$ ». Дождитесь установления значения ЭДС электродной системы (отображается в верхнем углу дисплея, например, « $E=256,6$ »). Нажмите кнопку «ВВОД».

4. На дисплее отобразится список единиц измерения концентрации. Нажимая на кнопки « $\uparrow$ », « $\downarrow$ » выберите единицу измерения концентрации из предложенного в меню списка, например, « $mg/l$  (kg)». Нажмите кнопку «ВВОД».

5. На дисплее появится значение  $S_x$  «XXXX.XX...» с первой мигающей цифрой, где «XXXX.XX» — значение концентрации, сохраненное после предыдущей настройки. Введите значения  $S_x$  первого контрольного раствора, например «6,2  $mg/l$  (kg)». Для ввода необходимой цифры в текущую мигающую цифру меню нажмите на одну из кнопок с соответствующей цифрой или на кнопки « $\uparrow$ », « $\downarrow$ » для циклического увеличения или уменьшения числа. Нажимая кнопки « $\leftarrow$ » или « $\rightarrow$ » можно сдвигать курсор (мигающая цифра) в позицию слева или справа соответственно. Нажмите кнопку «ВВОД».

*Порядок настройки по второму контрольному раствору.*

1. На дисплее появится указание «Поместите электрод во второй раствор». Поместите электрод во второй раствор. Процедура настройки по второму контрольному раствору аналогична настройке по первому раствору. После ввода значения  $S_x$  второго контрольного раствора, например, «620  $mg/l$  (kg)», нажмите кнопку «ВВОД».

2. На дисплее отобразится информация с расчетом параметров настройки электродной системы по двум растворам. Нажмите кнопку

«ВВОД» для запоминания рассчитанных прибором параметров электродной системы. Чтобы выйти, не записывая рассчитанных параметров, нажмите кнопку «ОТМЕНА» (в этом случае прибор не будет настроен).

3. После нажатия кнопки «ВВОД» (для запоминания рассчитанных прибором параметров электродной системы) на дисплее отобразится информация о завершении настройки. Нажатием на кнопки «↑», «↓» выберите пункт «Завершить». Нажмите кнопку «ВВОД». Прибор переходит в режим измерения.

В качестве иономера может быть использован и иономер ЭВ-74. Порядок работы на данном приборе изложен в лабораторном занятии 4, тема 2.

Содержание азота нитратов (мг/кг) в анализируемом материале рассчитывают по формуле

$$X = 10^{-pNO_3} \cdot 14 \cdot \frac{B}{H} \cdot 10^3,$$

где  $X$  — содержание  $N-NO_3$  в анализируемом материале, мг/кг; 14 — атомная масса азота, г;  $B$  — объем экстрагирующего раствора, см<sup>3</sup>;  $H$  — навеска анализируемого материала, г;  $10^3$  — коэффициент перевода в миллиграммы;  $pNO_3$  — отрицательный логарифм концентрации нитрат-ионов ( $\lg CN-NO_3$ ), т. е.  $CN-NO_3 = 10^{-pNO_3}$ .

Преобразование формул позволило упростить расчеты для соответствующих соотношений пробы растений и кормов и экстрагирующего раствора: а) соотношение пробы и раствора 1:100 для сухих кормов, содержание  $N-NO_3$  мг/кг =  $\text{Antilog}(6,15 - pNO_3)$ ; б) соотношение пробы и раствора 1:4 для влажных проб, содержание  $N-NO_3$  мг/кг =  $\text{Antilog}(4,75 - pNO_3)$  (Приложение 5).

По табл. 67 находят концентрацию  $N-NO_3^-$  (мг/кг растительной массы исходной влажности), соответствующую показаниям прибора. Для определения содержания нитратов ( $NO_3^-$ ) полученную величину умножают на 4,42 (коэффициент перевода  $N$  в  $NO_3^-$ ).

При необходимости пересчета результата на абсолютно сухое вещество пользуются формулой

$$X_1 = \frac{X \cdot 100}{100 - W},$$

где  $X_1$  — содержание  $N-NO_3$ , мг/кг сухого вещества;  $X$  — содержание  $N-NO_3$  в анализируемом материале, рассчитанное по одной из формул, мг/кг;  $W$  — влажность материала, %. Допустимые расхождения между параллельными определениями 0,05  $pNO_3$ , или 12,5 отн. %.

Таблица 67. Расчет содержания азота нитратов в растениях (мг/кг сырого растительного материала) при соотношении пробы и экстрагирующего раствора 1:4 (на основе формулы  $N-NO_3 = Antilog(4,75 - pNO_3)$ )

pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг
1,00	5623	1,40	2239	1,80	891,3	2,20	354,8	2,60	141,3	3,00	56,2	3,40	22,4	3,80	8,9				
1,01	5495	1,41	2188	1,81	871,0	2,21	346,7	2,61	138,0	3,01	54,9	3,41	21,9	3,81	8,7				
1,02	5370	1,42	2138	1,82	851,1	2,22	338,8	2,62	134,9	3,02	53,7	3,42	21,4	3,82	8,5				
1,03	5248	1,43	2089	1,83	831,8	2,23	331,1	2,63	131,8	3,03	52,5	3,43	20,9	3,83	8,3				
1,04	5129	1,44	2042	1,84	812,8	2,24	323,6	2,64	128,8	3,04	51,3	3,44	20,4	3,84	8,1				
1,05	5012	1,45	1995	1,85	794,3	2,25	316,2	2,65	125,9	3,05	50,1	3,45	20,0	3,85	7,9				
1,06	4898	1,46	1950	1,86	776,2	2,26	309,0	2,66	123,0	3,06	49,0	3,46	19,5	3,86	7,8				
1,07	4786	1,47	1905	1,87	758,6	2,27	302,0	2,67	120,2	3,07	47,9	3,47	19,1	3,87	7,6				
1,08	4677	1,48	1862	1,88	741,3	2,28	295,1	2,68	117,5	3,08	46,8	3,48	18,6	3,88	7,4				
1,09	4571	1,49	1820	1,89	724,4	2,29	288,4	2,69	114,8	3,09	45,7	3,49	18,2	3,89	7,2				
1,10	4467	1,50	1778	1,90	707,9	2,30	281,8	2,70	112,2	3,10	44,7	3,50	17,8	3,90	7,1				
1,11	4365	1,51	1738	1,91	691,8	2,31	275,4	2,71	109,6	3,11	43,7	3,51	17,4	3,91	6,9				
1,12	4266	1,52	1698	1,92	676,1	2,32	269,2	2,72	107,2	3,12	42,7	3,52	17,0	3,92	6,8				
1,13	4169	1,53	1660	1,93	660,7	2,33	263,0	2,73	104,7	3,13	41,7	3,53	16,6	3,93	6,6				
1,14	4074	1,54	1622	1,94	645,7	2,34	257,0	2,74	102,3	3,14	40,7	3,54	16,2	3,94	6,5				
1,15	3981	1,55	1585	1,95	631,0	2,35	251,2	2,75	100,0	3,15	39,8	3,55	15,9	3,95	6,3				
1,16	3890	1,56	1549	1,96	616,6	2,36	245,5	2,76	97,7	3,16	38,9	3,56	15,5	3,96	6,2				
1,17	3802	1,57	1514	1,97	602,6	2,37	239,9	2,77	95,5	3,17	38,0	3,57	15,1	3,97	6,0				
1,18	3716	1,58	1479	1,98	588,8	2,38	234,4	2,78	93,3	3,18	37,2	3,58	14,8	3,98	5,9				
1,19	3631	1,59	1445	1,99	575,4	2,39	229,1	2,79	91,2	3,19	36,3	3,59	14,4	3,99	5,8				
1,20	3548	1,60	1413	2,00	562,3	2,40	223,9	2,80	89,1	3,20	35,5	3,60	14,1	4,00	5,6				
1,21	3467	1,61	1380	2,01	549,5	2,41	218,8	2,81	87,1	3,21	34,7	3,61	13,8	4,01	5,5				

pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг
1,22	3388	1,62	1349	2,02	537,0	2,42	213,8	2,82	85,1	3,22	33,9	3,62	13,5	4,02	5,4		
1,23	3311	1,63	1318	2,03	524,8	2,43	208,9	2,83	83,2	3,23	33,0	3,63	13,2	4,03	5,2		
1,24	3236	1,64	1288	2,04	512,9	2,44	204,2	2,84	81,3	3,24	32,4	3,64	12,9	4,04	5,1		
1,25	3162	1,65	1259	2,05	501,2	2,45	199,5	2,85	79,4	3,25	31,6	3,65	12,6	4,05	5,0		
1,26	3090	1,66	1230	2,06	489,8	2,46	195,0	2,86	77,6	3,26	30,9	3,66	12,3	4,06	4,9		
1,27	3020	1,67	1202	2,07	478,6	2,47	190,5	2,87	75,9	3,27	30,2	3,67	12,0	4,07	4,8		
1,28	2951	1,68	1175	2,08	467,7	2,48	186,2	2,88	74,1	3,28	29,5	3,68	11,8	4,08	4,7		
1,29	2884	1,69	1148	2,09	457,1	2,49	182,0	2,89	72,4	3,29	28,8	3,69	11,5	4,09	4,6		
1,30	2818	1,70	1122	2,10	446,7	2,50	177,8	2,90	70,8	3,30	28,2	3,70	11,2	4,10	4,5		
1,31	2754	1,71	1096	2,11	436,5	2,51	173,8	2,91	69,2	3,31	27,5	3,71	11,0	4,11	4,4		
1,32	2692	1,72	1072	2,12	426,6	2,52	169,8	2,92	67,6	3,32	26,9	3,72	10,7	4,12	4,3		
1,33	2630	1,73	1047	2,13	416,9	2,53	166,0	2,93	66,1	3,33	26,3	3,73	10,5	4,13	4,2		
1,34	2570	1,74	1023	2,14	407,4	2,54	162,2	2,94	64,6	3,34	25,7	3,74	10,2	4,14	4,1		
1,35	2512	1,75	1000	2,15	398,1	2,55	158,5	2,95	63,1	3,35	25,1	3,75	10,0	4,15	4,0		
1,36	2455	1,76	977,2	2,16	389,0	2,56	154,9	2,96	61,7	3,36	24,6	3,76	9,8	4,16	3,9		
1,37	2399	1,77	955,0	2,17	380,2	2,57	151,4	2,97	60,3	3,37	24,0	3,77	9,6	4,17	3,8		
1,38	2344	1,78	933,3	2,18	371,5	2,58	147,9	2,98	58,9	3,38	23,4	3,78	9,3	4,18	3,7		
1,39	2291	1,79	912,0	2,19	363,1	2,59	144,5	2,99	57,5	3,39	22,9	3,79	9,1	4,19	3,6		

Результаты анализа оформляют в виде табл. 68.

Таблица 68. **Форма отчета по занятию 3**

№ образца	Название продукции	Исследуемая часть	Масса, г	Показания иономера, рNO <sub>3</sub>	Содержание, мг/кг		ПДК
					N- NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	

### **Контрольные вопросы**

---

1. Какие факторы могут вызвать накопление в растениях большого количества нитратов?
2. Какие меры позволяют снизить содержание нитратов в растительной продукции?
3. В чем заключается ионометрический метод определения нитратов в растениеводческой продукции?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЫРОЙ КЛЕТЧАТКИ ПО В. И. ГАННЕБЕРГУ И Ф.К.А. ШТОМАНУ

Клетчатка и целлюлоза — высокомолекулярные полисахариды из неразветвленной цепи глюкозных остатков. Усвояемость клетчатки значительно ниже крахмала. Волокно хлопчатника на 95–98 %, лубяные волокна льна, конопли, джута на 80–90 % представлены клетчаткой.

В семенах пленчатых злаков (овес, рис, просо) — 10–15 % клетчатки, а не имеющих пленок хлебных злаков — 2–3 %, зернобобовых культур — 3–5 %, корнеплодах и клубнях картофеля — около 1 %, в грубых кормах содержится до 40–60 %. Оптимум содержания клетчатки для крупного рогатого скота — 22–27 %. Несмотря на то что организм человека не усваивает клетчатку, суточная потребность в ней составляет 25 г. Она улучшает перистальтику кишечника, способствует выведению холестерина и обладает противосклеротичностью.

Клетчатка — важный компонент грубых и сочных кормов (сена, силоса, жмыха и кормовых корнеплодов). Содержание клетчатки в грубых кормах достигает 40–60 %, в зеленых кормах — 10–20 % и корнеплодах — 1 %. Завышенное содержание клетчатки в кормах резко ухудшает их качество. Качество кормов по содержанию клетчатки оценивается по 20-балльной шкале: при содержании клетчатки меньше 25 % (в расчете на сухое вещество) — 20 баллов; 26,1–29,0 % — 16 баллов; 29,1–32 % — 12; 32,1–36,0 % — 8; 36,1–39,0 % — 4 балла и больше 40 % — 0 баллов.



**Цель занятия.** Освоить методику определения содержания сырой клетчатки в растительных образцах, разработанную В. И. Ганнебергом и Ф. К. А. Штоманом.

**Задание.** Определить содержание сырой клетчатки по методу Ганнеберга и Штомана в растительных образцах. Оценить качество растениеводческой продукции.

---

**Принцип метода.** Метод основан на удалении из навески корма кислотным и щелочным гидролизом легкорастворимых углеводов, крахмала, белков, аминов, амидов, жира, а также частично гемицеллю-

лоз и лигнина. Полученный остаток, имеющий в своем составе в основном целлюлозу, небольшое количество гемицеллюлоз и лигнина, представляет собой сырую клетчатку.



### **Материалы и оборудование.**

1. 4%-й раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 23,3 см<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворяют в дистиллированной воде и после охлаждения доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>.
2. 5%-й раствор КОН: 50 г КОН, ч. д. а., растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм<sup>3</sup>.
3. Воронка Джандиери.
4. Колба Бунзена.
5. Воронка Бюхнера.
6. Растительные образцы

**Ход анализа.** Навеску воздушно-сухого измельченного корма 1,5 г для грубых и сочных кормов и 2 г для концентратов помещают в стакан вместимостью 300–400 см<sup>3</sup> с меткой на 200 см<sup>3</sup> и заливают 200 см<sup>3</sup> 4%-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , предварительно подогретого до 70–80 °С. Смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой, нагревают до кипения на плитке и кипятят 5 мин. Затем стакан снимают с плитки, дают отстояться осадку и отсасывают горячий раствор при помощи воронки Джандиери с бумажным фильтром или (для кормов с содержанием клетчатки не ниже 5 %) через воронку, обтянутую тканью для капронового сита с диаметром отверстий не более 0,1 мм, используя для создания вакуума водоструйный или вакуумный насос. Бумажный фильтр вырезают точно по диаметру воронки Джандиери, чтобы закрыть все отверстия ее дна, смачивают водой и, плотно прижав ко дну воронки, отсасывают горячий раствор в колбу Бунзена. По мере понижения уровня жидкости в стакане воронку вынимают из стакана, переворачивают фильтром вверх и дают оставшейся жидкости стечь в колбу. После этого фильтр снимают пинцетом, прикладывают его к внутренней стенке стакана и струей горячей дистиллированной воды из промывалки смывают приставшие частицы. В стакан приливают горячую дистиллированную воду до 200 см<sup>3</sup> и снова отсасывают жидкость. После третьего отсасывания смывают фильтр небольшим количеством дистиллированной воды, приливают в стакан 100 см<sup>3</sup> 5%-го раствора гидроокиси калия и доливают дистиллированной водой до 200 см<sup>3</sup>. Затем кипятят в течение 5 мин.

Содержимое стакана фильтруют через воронку Бюхнера с бумажным фильтром, предварительно высушенном в течение 1 ч при +105 °С и взвешенным вместе с бюксой. Осадок на воронке Бюхнера тщательно отмывают от щелочи горячей дистиллированной водой, затем промывают 15 см<sup>3</sup> спирта и 15 см<sup>3</sup> эфира. Промытый осадок с фильтром переносят в ту же бюксу, в которой высушивали пустой фильтр, сушат в термостате при +105 °С в течение 4 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах.

**Вычисление результатов.** Содержание сырой клетчатки в воздушно-сухом веществе (%) рассчитывают по формуле:

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

где  $a$  — навеска корма, г;  $b$  — масса сырой клетчатки, рассчитанной по разности между массой бюксы с фильтром и осадком и массой фильтра и бюксы, г; 100 — коэффициент для перевода в проценты.

За результат принимают среднее из двух определений. Допустимые расхождения между параллельными определениями — 10 отн. %.

Результаты анализа оформляют в виде табл. 69.

Таблица 69. Форма отчета по занятию 4

№ образца	Название продукции	Исследуемая часть	Масса навески, г	Масса фильтра с осадком и бюксы до высушивания, г	Масса фильтра с осадком и бюксы после высушивания, г	Содержание сырой клетчатки, %

## Контрольные вопросы

1. Что такое клетчатка?
2. Как оценить качество корма по содержанию в нем клетчатки?
3. В чем заключается принцип метода определения клетчатки в растительном материале?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕЛКОВОГО АЗОТА В РАСТЕНИЯХ ПО Э. БАРНШТЕЙНУ

Пищевая и кормовая ценность урожая сельскохозяйственных культур определяется содержанием в нем белка. В зерне зерновых культур содержится от 7 до 28 %, а у бобовых — от 20 до 35 % белка. Содержание его в зерне определяется главным образом генетическими особенностями культуры, а также условиями выращивания. Таким образом, определение содержания белкового азота, а, следовательно, и количества белков как в процессе онтогенеза, так и в конечном урожае сельскохозяйственных культур, имеет большое теоретическое и практическое значение как для изучения обмена азотсодержащих веществ, так и для повышения пищевой ценности и технологических качеств зерна в зависимости от уровня применения удобрений, передовой агротехники и др.

Определение содержания и качества белка в зерне зерновых и крупяных культур в последнее время является обязательным при приемке урожая на элеваторах и перерабатывающих зерно предприятиях.



**Цель занятия.** Изучить методику определения содержания белкового азота в растениях (метод Э. Барнштейна).

**Задание 1.** Определить содержание белкового азота в растениеводческой продукции.

**Задание 2.** Рассчитать содержание белка в растениеводческой продукции.

---

**Принцип метода.** Белковые вещества осаждают основной солью сернокислой меди  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  в щелочной среде при нагревании. Осадок белка отмывают от солей и растворимых азотистых веществ и сжигают концентрированной серной кислотой с последующим отгоном аммиака. Найденное количество азота пересчитывают на белок.



### Материалы и оборудование.

1. 6%-й раствор медного купороса: 60 г сернокислой меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды.
2. Едкий натр, 1,25%-й раствор. 12,5 г гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  растворяют в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды.
3. 5%-й раствор хлористого бария: 50 г хлористого бария  $\text{BaCl}_2$  растворяют в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды.
4. Серная кислота с селеном: в 1 дм<sup>3</sup> серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , плотность 1,84, растворяют при нагревании 5 г металлического селена.
5. 33%-ная  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
6. 0,01 н. раствор серной кислоты (готовится из фиксаля).
7. 4%-й раствор  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .
8. Комбинированный индикатор Гроака.
9. Растительные образцы.

**Ход анализа.** 0,2–1 г воздушно-сухого или 5 г свежего материала отвешивают на аналитических весах, помещают в химический стакан емкостью 150–200 см<sup>3</sup>, добавляют около 50 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды и содержимое нагревают до кипения. Если материал содержит много крахмала, то нагревают 10 мин на водяной бане при +40...+50 °С. В горячий раствор приливают сначала 25 см<sup>3</sup> раствора медного купороса, а затем при помешивании небольшими порциями — 25 см<sup>3</sup> щелочи  $\text{NaOH}$ . Образующаяся основная соль сернокислой меди  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  осаждает белок в виде комплекса белковых молекул и меди. Осадок оставляют на 1 ч. Затем содержимое стакана фильтруют в колбу емкостью 250–300 см<sup>3</sup>, сливая по стеклянной палочке жидкость над осадком, стараясь не переносить его на фильтр. К осадку прибавляют доведенную до кипения горячую воду и палочкой перемешивают содержимое, дают осадку вновь отстояться и жидкость опять сливают на фильтр. Промывание осадка декантацией продолжают до прекращения появления мути в вытекающем из трубки воронки фильтрате от прибавления 10 капель раствора хлористого бария. Отсутствие реакции указывает на чистоту отмывания осадка от небелковых азотистых веществ.

Далее осадок переносят на фильтр, несколько раз ополаскивают колбу и вместе с фильтром на воронке подсушивают в сушильном шка-

фу при температуре +50...60 °С в течение 2 ч. После этого осадок вместе с фильтром помещают в колбу Кьельдаля, приливают 10–15 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, сжигают осадок с фильтром, отгоняют аммиак и определяют количество азота таким же образом, как в лабораторном занятии 2, тема 4. Содержание белка вычисляют, умножая рассчитанное количество азота (%) на соответствующий каждой группе культур коэффициент (табл. 70).

**Таблица 70. Коэффициент пересчета азота на белок**

Продукция	Содержание азота в белке, %	Коэффициент
Сено и зеленая масса трав, корнеклубнеплодов, зерно зерновых и зернобобовых, в том числе пивоваренного ячменя	16,0	6,25
Зерно гречихи, кукурузы	16,6	6,0
Зерно пшеницы, ржи, овса, ячменя (кроме пивоваренного)	17,6	5,7
Семена льна и других масличных культур	18,2	5,5

Полученные данные заносятся в табл. 71.

**Таблица 71. Форма отчета по занятию 5**

Номер образца	Объем 0,1 н. Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в приемнике, см <sup>3</sup>	Объем 0,1 н. щелочи, израсходованной на титрование, см <sup>3</sup>	Объем озоленного вещества, взятого для отгона аммиака, см <sup>3</sup>	Содержание азота, %	Содержание белка, %

## Контрольные вопросы

1. От чего зависит содержание белка в сельскохозяйственных культурах?
2. Как рассчитать содержание белка в зерне. От чего зависит коэффициент пересчета азота на белок?
3. В чем заключается принцип метода определения белкового азота в растениях?

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В РАСТЕНИЯХ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ**

Микроэлементы входят в состав ферментов и выполняют важную биохимическую роль в углеводном, белковом, липидном и других процессах обмена веществ растений, животных и человека. Растения являются основным источником микроэлементов для сельскохозяйственных животных. Их состояние, рост и развитие зависят от содержания микроэлементов в кормах. Важное значение имеет также содержание микроэлементов в продуктах питания, поэтому его определение имеет большое практическое значение с точки зрения как обеспеченности микроэлементами самих растений, так и оценки их кормовых и пищевых достоинств.

Получение достоверных результатов о содержании микроэлементов в растениях в значительной мере зависит от выполнения ряда условий.

Во избежание загрязнения анализируемой пробы микроэлементами или тяжелыми металлами в процессах пробоподготовки и анализа необходимо строго соблюдать установленные требования. Особое внимание следует уделять прежде всего чистоте реактивов и посуды.

При отборе растительного материала следует использовать чистые (промытые дистиллированной водой и высушенные) мешочки из отбеленной хлопчатобумажной ткани или полиэтилена.

Свежие растения перед высушиванием следует отмыть от почвы и атмосферной пыли в дистиллированной воде или 0,1%-м растворе ЭДТА. Сухие или увядшие растения отмывать нельзя, так как из отмерших и увядших тканей растений многие элементы легко переходят в воду и раствор. Режущий и измельчающий инструмент (ножи, ножицы, мельницы и др.) не должны содержать металлы, определяемые в растениях. Необходимо учитывать, что при пересыпании измельченного растительного материала в тару для хранения происходит сегрегация (перераспределение) частиц по размеру и массе, поэтому перед взятием навески образцы следует тщательно перемешать.

Источником загрязнения проб часто является посуда. При определении микроэлементов используют химически стойкую прозрач-

ную стеклянную посуду, не содержащую определяемые элементы (типа «Пирекс» или из фторопласта, оргстекла, полиэтилена), а при анализе бора пользуются кварцевой посудой. Необходимо учитывать, что окрашенные сорта стекол, в том числе бытовая посуда, содержат много примесей микроэлементов и тяжелых металлов. Сухое озоление растительного материала следует проводить в кварцевых, фторопластовых (тефлоновых) или платиновых тиглях (стаканах). Фарфоровые глазурованные тигли часто служат источником загрязнения пробы микроэлементами. Для мокрого озоления используют колбы и стаканы кварцевые или из термостойкого стекла.

Для очистки посуды применяют соду, разбавленную (5–10%-ю) соляную или азотную кислоту и другие моющие средства, не содержащие анализируемые элементы. После очистки посуду последовательно промывают 0,1%-м раствором ЭДТА или 0,05%-м раствором дитизона, водопроводной водой, дистиллированной или бидистиллированной водой. Реактивы, используемые при анализе микроэлементов, должны соответствовать классу х. ч. или ч. д. а.

Для контроля возможного загрязнения проводят холостой опыт в двукратной повторности, включающий все стадии анализа, кроме взятия навески анализируемого материала, и вводят соответствующие поправки в результаты анализов.

Определение микроэлементов в растительном материале состоит из двух основных этапов: 1) минерализации — сухое или мокрое озоление анализируемого растительного материала и получение раствора золы; 2) непосредственного определения микроэлементов в растворе минерализата.

Метод сухого озоления основан на разложении растительного материала путем сжигания проб растений в муфельной печи при строго контролируемом температурном режиме.

Мокрое озоление заключается в полном разложении растительной пробы при кипячении ее в концентрированных азотной, серной кислотах или их смеси с добавлением активных окислителей — пероксида водорода или хлорной кислоты.

Для определения микроэлементов и тяжелых металлов в растворе, полученном после сухого или мокрого озоления, применяют различные методы анализа. Выбор метода анализа зависит от содержания микроэлементов в растениях, чувствительности приборов, сложности проведения анализа и его стоимости. В агрохимических и экологических исследованиях используют в основном метод атомно-абсорбционной спектrophотометрии и фотоколориметрические методы анализа, позволяющие определять в растительном материале практически все микроэлементы и тяжелые металлы.

Атомно-абсорбционный метод более селективный и чувствительный, что дает возможность без предварительного концентрирования минерализата, полученного при озолении относительно небольшой навески (2–5 г) растительного материала, определять марганец, железо, цинк и медь. При определении молибдена, кобальта и тяжелых металлов (свинец, кадмий, хром, никель и др.) навеску для озоления увеличивают до 10–15 г. Для определения бора, ртути и мышьяка методом атомной абсорбции требуется более сложная пробоподготовка.

Методы атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС) и фотокolorиметрии основаны на селективном поглощении атомами определяемого элемента световой энергии.

Концентрацию элемента в анализируемом растворе определяют путем сравнения его оптической плотности с оптической плотностью растворов с известным содержанием данного элемента. Для приготовления стандартных растворов используют те же растворители, что и для анализируемых растворов.

Лабораторные стандартные растворы готовят из государственных стандартных образцов (ГСО) или стандарт-титра путем их разбавления. ГСО представляют собой стеклянные ампулы, содержащие в растворе 1 г/дм<sup>3</sup> ионов металлов. Используют ГСО для приготовления в основном запасных стандартных растворов с высокой концентрацией элемента (обычно 10–50 мг/см<sup>3</sup>), что допускает их длительное хранение.

Диапазон концентраций рабочих стандартных растворов должен соответствовать ожидаемому содержанию определяемого элемента в исследуемых растениях и рабочему диапазону концентраций прибора. В большинстве случаев для определения металлов (меди, свинца, марганца, никеля, кобальта, хрома, молибдена, лития, стронция, алюминия, железа, кальция и др.) из запасных стандартных растворов готовят рабочие растворы следующих концентраций: 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 и 20,0 мг/дм<sup>3</sup>. Для определения кадмия, цинка, магния готовят рабочие растворы следующих концентраций: 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00; 2,00; 5,00 мг/дм<sup>3</sup>.

## **6.1. Сухое озоление и получение раствора золы растений при определении микроэлементов и тяжелых металлов**

В агрохимических лабораториях при массовых анализах растительного материала на содержание микроэлементов и тяжелых метал-

лов наиболее широко используют способ сухой минерализации (озоления). Он менее трудоемкий, не требует большого количества особо чистых реактивов, необходимых при мокром озолении.



**Цель занятия.** Освоить метод сухого озоления и получения раствора золы растений при определении микроэлементов и тяжелых металлов.

**Задание.** Получить раствор золы растений при сухом озолении для определения микроэлементов и тяжелых металлов.

---

**Принцип метода.** Растительный материал озоляют в муфельной печи при температуре  $+450...+500 (\pm 20) ^\circ\text{C}$  с последующим переводом зольных элементов в раствор. Сухое озоление используют для определения железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, никеля, свинца, хрома, цинка и других металлов. При определении цинка, кадмия и ртути озоление проводят при температуре  $+400...+430 (\pm 15) ^\circ\text{C}$ .

---



#### **Материалы и оборудование.**

1. Весы лабораторные технические и аналитические.
  2. Муфельная печь.
  3. Электроплитка бытовая или газовые горелки с треногами (подставками) и сетками, тигли кварцевые или фарфоровые вместимостью 30–50 см<sup>3</sup>.
  4. Баня водяная.
  5. Пипетки вместимостью 1 см<sup>3</sup>.
  6. 30–35%-й раствор азотной кислоты (х. ч. или ос. ч.) в бидистиллированной воде.
  7. Растительные образцы.
- 

**Ход анализа.** В фарфоровые (неглазурованные) или кварцевые тигли берут на аналитических весах навески измельченного сухого растительного материала (при определении железа, марганца, цинка и меди — 2–4 г ( $\pm 0,001$  г); при определении молибдена, кобальта, кадмия, свинца, никеля, хрома и ртути — 10–20 г) и предварительно обугливают под тягой на электроплитке или газовой горелке до прекращения выделения дыма, не допуская воспламенения материала.

Затем тигли помещают в муфель и обугливают образцы сначала при температуре  $+250...+280\text{ }^{\circ}\text{C}$  до окончательного прекращения выделения дыма. Предварительное низкотемпературное озоление растительного материала позволяет избежать интенсивно восстановительных условий за счет большого количества углерода в пробе и предотвратить потери элементов. После этого температуру в муфеле повышают до  $+500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (до темно-красного каления) и продолжают минерализацию при этой температуре в течение 3–6 ч до получения светло-серой золы. При определении цинка, кадмия и ртути температура озоления во избежание частичных потерь металлов не должна превышать  $+440\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Полученную золу охлаждают до комнатной температуры, смачивают по каплям  $1\text{ см}^3$  разбавленной (1:1) азотной кислоты и после ее выпаривания на песчаной бане снова помещают в муфельную печь. Температуру в муфеле доводят до  $+300...350\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдерживают 30 мин. Доозоление повторяют несколько раз до получения золы белого цвета без темных обугленных частиц.

Параллельно с анализируемыми пробами проводят холостое определение: в 2–3 тигля, не содержащих навесок, добавляют то же количество реактивов, что и в тигли с пробами; следом проводят все этапы исследований — обугливание, озоление и растворение.

## 6.2. Метод мокрого озоления растительного материала

---

Метод мокрого озоления основан на минерализации растительной пробы при кипячении ее в концентрированной серной или азотной кислоте или в смеси этих кислот с добавлением в качестве катализатора водорода или хлорной кислоты.



**Цель работы.** Освоить метод мокрого озоления растительного материала для определения содержания микроэлементов.

**Задание.** Получить раствор золы растений при мокром озолении для определения микроэлементов и тяжелых металлов в растительном материале.



### Материалы и оборудование.

1. Весы лабораторные технические и аналитические.
2. Электроплитка или газовые горелки с гнездами для колб Кьельдаля.
3. Колбы Кьельдаля.
4. Колбы мерные вместимостью 100 см<sup>3</sup>.
5. Цилиндры мерные на 10 и 50 см<sup>3</sup>. Воронки стеклянные.
6. Кислота серная концентрированная (х. ч. или ос. ч., ρ 1,84).
7. Кислота азотная концентрированная (х. ч. или ос. ч.).
8. Пероксид водорода (пергидроль), х. ч.
9. Вода бидистиллированная.
10. Растительные образцы.

**Ход анализа.** На аналитических весах берут навеску измельченного растительного материала (при определении железа, марганца, цинка и меди — 2–3 г ( $\pm 0,001$  г), при определении молибдена, кобальта, кадмия, свинца, никеля, хрома и ртути — 8–10 г), переносят ее в колбу Кьельдаля, с помощью мерного цилиндра добавляют под тягой смесь (1:1 по объему) концентрированных серной и азотной кислот из расчета 10 см<sup>3</sup> на каждые 5 г пробы и выдерживают без нагревания 30–40 мин. При определении свинца, хрома и ртути для озоления используют только концентрированную азотную кислоту в таком же количестве. Затем колбу закрывают воронкой (в качестве обратного холодильника) или стеклянной пробкой «слезкой», помещают в нишу для озоления и медленно нагревают до спокойного кипения, которое поддерживают до упаривания объема содержимого колбы примерно вдвое.

Затем колбу Кьельдаля охлаждают, приливают цилиндром 5–6 см<sup>3</sup> азотной кислоты и содержимое кипятят до прекращения выделения бурых паров оксидов азота. После этого в охлажденную колбу приливают 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты и 2 см<sup>3</sup> пероксида водорода на каждые 5 г пробы и кипятят содержимое до полного обесцвечивания раствора. Минерализацию считают законченной, если раствор после охлаждения остается бесцветным. При желтой или светло-коричневой окраске раствора в колбу снова добавляют 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты и 2 см<sup>3</sup> пероксида водорода и кипятят до прекращения выделения бурых паров оксидов азота и полного обесцвечивания раствора. После окончания озоления в охлажденную колбу Кьельдаля добавляют 10–15 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды для погашения энергии гидро-

тации кислоты, содержимое охлаждают и количественно (ополаскивая колбу Кьельдаля 3–4 раза бидистиллированной водой) переносят через воронку в мерную колбу на 50 или 100 см<sup>3</sup> для хранения и дальнейшего определения микроэлементов.

Одновременно для контроля качества реактивов проводят холостое (без навески) озоление.

**Приготовление раствора золы для анализа.** В тигель с золой минерализованного растительного материала приливают 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной бидистиллированной водой (1:1), накрывают часовым стеклом и выдерживают в течение 30 мин на кипящей водяной бане для перевода оксидов металлов в растворимые нитраты. Затем в тигель добавляют 10 см<sup>3</sup> 1%-го раствора азотной кислоты, содержимое перемешивают стеклянной палочкой и количественно переносят, смывая остатки с тигля, в мерную колбу вместимостью 25 или 50 см<sup>3</sup>, доводят до метки тем же раствором кислоты.

В полученном растворе определяют содержание микроэлементов и тяжелых металлов методом атомной абсорбции.

При колориметрическом определении микроэлементов для растворения золы в тигле вместо азотной кислоты используют разбавленную (1:3) соляную кислоту. Все операции проводят в такой же последовательности.

### 6.3. Определение содержания цинка в растениях атомно-абсорбционным методом



**Цель занятия.** Изучить метод атомно-абсорбционный спектрофотометрии для определения содержания цинка в растениях.

**Задание.** Определить содержание цинка в растительном материале методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

---

**Принцип метода.** Метод основан на измерении поглощения свободными атомами цинка светового (резонансного) излучения с длиной волны 213,9 нм, проходящего через пламя горелки. Содержание цинка в подготовленном после сухого или мокрого озоления растительного

материала растворе (минерализате) определяют атомно-абсорбционным методом путем введения (в виде аэрозоля) раствора в воздушно-ацетиленовое пламя. Сопоставляя оптическую плотность исследуемого раствора с оптической плотностью растворов сравнения с известной концентрацией цинка, находят его содержание в растениях.



### **Материалы и оборудование.**

1. Атомно-абсорбционный спектрофотометр.
2. Озоленный растительный материал.

**Ход анализа.** Атомно-абсорбционный спектрофотометр настраивают на определение цинка. В пламя горелки вводят образцовый раствор с нулевой (раствор 1), а затем с наиболее высокой концентрацией цинка (раствор 5) для установления диапазона работы прибора. После установления режима работы прибора фотометрируют шкалу образцовых растворов, а затем — анализируемые растворы золы. Настройку прибора периодически корректируют, вводя в пламя через каждые 10–15 измерений 1-й и 3-й образцовые растворы.

**Приготовление запасного и рабочего стандартного растворов цинка.** Навеску 1 г ( $\pm 0,001$  г) гранулированного цинка переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, приливают 20 см<sup>3</sup> 10%-го раствора соляной кислоты и после полного растворения цинка доводят объем раствора бидистиллированной водой до метки. Полученный запасной раствор в 1 см<sup>3</sup> содержит 1 мг цинка. Раствор хранят не более 6 месяцев. Для приготовления рабочего стандартного раствора цинка берут 2 см<sup>3</sup> запасного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и объем раствора доводят соляной кислотой до метки 0,5 М. Полученный раствор в 1 см<sup>3</sup> содержит 20 мкг (0,02 мг) цинка. Раствор используют в день приготовления.

**Построение градуировочного графика.** В пять мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> приливают последовательно из бюретки 1; 2; 5 и 10 см<sup>3</sup> рабочего стандартного раствора, содержащего 20 мкг/см<sup>3</sup> цинка. Объемы раствора в колбах доводят соляной кислотой до метки 0,5 М. В 1 см<sup>3</sup> приготовленных растворов сравнения содержится соответственно 0,2; 0,4; 1,0 и 2,0 мкг цинка. По результатам измерения оптической плотности образцовых растворов строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию цинка в растворе сравнения (мкг/см<sup>3</sup>, мг/кг), а на оси ординат — показания измерительного прибора (или дисплея).

Пользуясь градуировочным графиком, находят содержание цинка (мг/кг) в растительном материале:

$$Zn = aM - k,$$

где  $a$  — коэффициент, учитывающий разбавление минерализата;  $M$  — концентрация цинка в минерализате (растворе золы) в пересчете на содержание цинка в растительном материале, найденная по графику, мг/кг;  $k$  — концентрация цинка в контрольном (холостом) растворе, мг/см<sup>3</sup>.

Полученные данные заносятся в табл. 72.

Таблица 72. Форма отчета по занятию 6

Номер образца	Концентрация цинка в контрольном (холостом) растворе, мг/см <sup>3</sup>	Концентрация цинка в минерализате (растворе золы) в пересчете на содержание цинка в растительном материале, найденная по графику, мг/кг	Содержание цинка, мг/кг

## 6.4. Определение меди в растворе золы растений



**Цель занятия.** Изучить метод атомно-абсорбционный спектрофотометрии для определения содержания меди в растениях.

**Задание.** Определить содержание меди в растительном материале методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

**Принцип метода.** Метод основан на измерении интенсивности поглощения атомами меди линии спектра света 324,7 нм. Раствор вводят в воздушно-ацетиленовое пламя.



### Материалы и оборудование.

1. Атомно-абсорбционный спектрофотометр.
2. Озоленный растительный материал.

**Ход анализа.** Установив режим подачи газов и ток накала лампы атомно-абсорбционного спектрофотометра, выставляют необходимый диапазон измерения концентрации на шкале прибора. Для этого в пламя вводят первый, а затем пятый образцовые растворы. Спустя 1–2 мин операцию повторяют и корректируют положение стрелки гальванометра или показания дисплея, устанавливая «ноль» прибора по нулевому (первому) раствору. После этого фотометрируют шкалу стандартных растворов, а затем — анализируемые растворы золы. Настройку прибора корректируют через 10–15 измерений, вводя в пламя первый и третий образцовые растворы.

**Приготовление стандартных растворов.** Запасной стандартный раствор меди: берут на аналитических весах 3,929 г ( $\pm 0,001$  г) сульфата меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, приливают 1 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты ( $\rho$  1,84) и доводят объем бидистиллированной водой до метки. В 1 см<sup>3</sup> приготовленного раствора содержится 1 мг меди. Хранят раствор не более 6 месяцев.

Рабочий стандартный раствор меди: в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> берут 2 см<sup>3</sup> запасного раствора и доводят объем до метки 0,5 М раствором соляной кислоты. Полученный раствор содержит 20 мкг/см<sup>3</sup> меди. Хранят раствор до 1 месяца.

При необходимости анализа растительного материала на содержание других микроэлементов допускается использование смешанного стандартного раствора меди, цинка, марганца, железа и других элементов.

**Построение градуировочного графика.** В пять мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> наливают из бюретки 0; 1; 2; 5 и 10 см<sup>3</sup> рабочего стандартного раствора, содержащего 20 мкг/см<sup>3</sup> меди, объем раствора в колбах доводят до метки 0,5 М соляной кислотой и тщательно перемешивают. Содержание меди в растворах шкалы сравнения будет соответственно равно 0; 0,2; 0,4; 1,0 и 2,0 мкг/см<sup>3</sup>, что при соблюдении методики анализа соответствует 0; 2; 4; 10 и 20 мг/кг растительного материала.

По результатам измерения оптической плотности шкалы образцовых растворов строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию меди в растворе сравнения (мг/кг), а на оси ординат — показания прибора.

Используя градуировочный график, находят содержание меди в растительном материале.

Пользуясь градуировочным графиком, находят содержание цинка (мг/кг) в растительном материале:

$$C_u = aM - k,$$

где  $a$  — коэффициент, учитывающий разбавление минерализата;  $M$  — концентрация меди в минерализате (растворе золы) в пересчете на содержание цинка в растительном материале, найденная по графику, мг/кг;  $k$  — концентрация меди в контрольном (холостом) растворе, мг/см<sup>3</sup>.

Полученные данные заносятся в табл. 73.

Таблица 73. Определение содержания меди в растениях

Номер образца	Концентрация меди в контрольном (холостом) растворе, мг/см <sup>3</sup>	Концентрация меди в минерализате (растворе золы), найденная по графику, мг/кг	Содержание меди, мг/кг

### Контрольные вопросы

1. Какие элементы относят к микроэлементам, какова их роль в питании растений?
2. Назовите основные этапы в определении микроэлементов в растительном материале.
3. Какие требования предъявляют к подготовке посуды при определении микроэлементов в растениях?
4. В чем заключается метод атомно-абсорбционной спектроскопии?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАХМАЛА В РАСТЕНИЯХ

Крахмал — высокомолекулярный полисахарид. В небольших количествах содержится во всех зеленых органах растений, но в качестве основного запасного углевода накапливается в клубнях, луковицах и семенах.

В клубнях картофеля ранних сортов содержится 10–14 %, средне-спелых и позднеспелых — 16–29 %. В расчете на сухую массу клубней картофеля это составляет 70–80 %. Много крахмала содержится в зерне риса (78 %), пшеницы (65 %), кукурузы (66 %), ржи (68 %). Крахмал — легкоусвояемый организмом людей и животных углевод. Это главный энергетический материал, потребляемый человеком и животными.

Крахмал относится к основным резервным углеводам. Состоит из молекул глюкозы и откладывается в виде зерен. Зерна крахмала имеют слоистую структуру. Размер и форма этих образований у разных растений неодинаковы.

Основным показателем качества картофеля является накопление крахмала, от которого зависят его вкусовые качества. Содержание крахмала в клубнях картофеля варьирует в основном от 8 до 25 %, но чаще находится в интервале 14 — 18 %.



**Цель занятия.** Освоить поляриметрический метод определения содержания крахмала в растениях.

**Задание.** Определить содержание крахмала в различных сельскохозяйственных растениях поляриметрическим методом.

---

**Принцип метода.** Метод основан на изменении угла вращения плоскости поляризации поляризованного луча света, проходящего через раствор сахара, в который превращается крахмал после кислотного гидролиза.

---



### Материалы и оборудование.

1. 1%-й раствор соляной кислоты: 24,8 см<sup>3</sup> концентрированной HCl (удельная масса 1,19) растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 дм<sup>3</sup> водой.

2. 10%-й раствор фосфорно-вольфрамовой кислоты: 100 г реактива растворяют в дистиллированной воде; объем доводят до 1 дм<sup>3</sup> водой.

3. 20%-й раствор фосфорно-вольфрамовой кислоты: 200 г реактива растворяют в дистиллированной воде и объем доводят до 1 дм<sup>3</sup> водой.

4. Растительные образцы.

5. Поляриметр.

---

**Ход анализа семян зерновых.** 5 г хорошо измельченных семян помещают в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup> с расширенным горлом (колба Кальрауша) и приливают 25 см<sup>3</sup> 1%-й соляной кислоты. Содержимое колбы перемешивают, приливают еще 25 см<sup>3</sup> 1%-й соляной кислоты. Колбу ставят на кипящую баню на 15 мин и в конце нагревания в течение 5 мин непрерывно помешивают. После охлаждения в колбу приливают 30 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 5 см<sup>3</sup> 10%-го раствора фосфорно-вольфрамовой кислоты для осаждения белков. Объем жидкости в колбе доводят до метки дистиллированной водой и, дав отстояться, фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу. Бесцветный фильтрат помещают в поляриметрическую трубку и находят угол вращения (по инструкции, прилагаемой к прибору).

**Вычисление результатов.** Расчет производят с учетом навески и разведения:

$$P = \frac{\alpha \cdot 100 \cdot V}{[d] \cdot \frac{20}{D} \cdot l \cdot n},$$

где  $P$  — концентрация крахмала, %;  $\alpha$  — угол вращения, в градусах круговой шкалы;  $[d]_D^{20}$  — удельное вращение гидролизата крахмала анализируемой культуры;  $l$  — длина трубки поляриметра, дм;  $V$  — объем раствора, в котором гидролизована навеска, см<sup>3</sup>;  $n$  — навеска исследуемого вещества, г.

При расчетах следует иметь в виду, что удельное вращение для гидролизата крахмала различных культур характеризуется следующими величинами: для пшеницы — 182,7, ржи — 184,0, ячменя — 181,5, кукурузы — 184,6, проса — 171,4, гречихи — 179,5, овса — 191,4.

**Ход анализа клубней картофеля.** 12,5 г картофельной мезги отвешивают на технических весах в фарфоровую чашку. Навеску смывают 1%-й HCl в колбу Штифта емкостью 100 см<sup>3</sup>. Колбу закрывают пробкой с обратным холодильником и помещают в кипящую водяную баню на 15 мин. Затем приливают 50 — 60 см<sup>3</sup> воды и быстро охлаждают.

Для осветления в раствор приливают 1 см<sup>3</sup> 20%-й фосфорно-вольфрамовой кислоты, перемешивают, доводят водой до метки, закрывают пробкой, встряхивают и фильтруют через двойной фильтр в сухую посуду. Заполняют этим фильтратом поляриметрическую трубку и находят в поляриметре угол вращения в градусах круговой шкалы.

Расчет содержания крахмала (%) производят по приведенной выше формуле. Удельное вращение для гидролизата крахмала картофеля равно 195,4.

Полученные данные заносятся в табл. 74.

Таблица 74. Форма отчета по занятию 7

Анализируемая культура	Угол вращения, в градусах круговой шкалы	Удельное вращение гидролизата крахмала анализируемой культуры	Длина трубки поляриметра, дм	Объем раствора, в котором гидролизована навеска	Содержание крахмала, %

## Контрольные вопросы

1. Что такое крахмал?
2. Назовите среднее содержание крахмала в растениеводческой продукции.
3. В чем заключается поляриметрический метод определения крахмала в растениях.



а затем — этиловым эфиром в аппарате Сокслета (рис. 3). Обезжиренную навеску высушивают и взвешивают. По убыли массы растительного материала вычисляют содержание в нем жира.

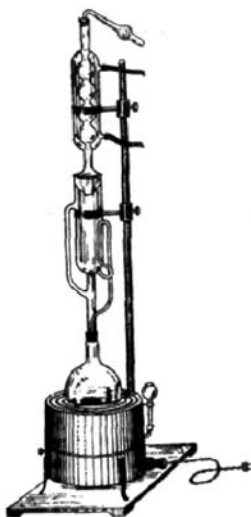


Рис. 3. Аппарат Сокслета



### Материалы и оборудование.

1. Весы аналитические.
2. Баня водяная.
3. Аппарат Сокслета.
4. Щипцы тигельные.
5. Лабораторная мельница или ступа.
6. Пинцет.
7. Металлические и стеклянные бюксы.
8. Пакетики из фильтровальной бумаги.
9. Эксикатор.
10. Банки с притертыми пробками.
11. Эфир этиловый (серный) по ТУ 1411-848-68.
12. Растительные образцы.

**Ход анализа.** Бумажные пакетики предварительно обезжиривают, доводят до постоянной массы, нумеруют простым карандашом. Навеску измельченных семян около 1 г помещают в пакетик, сушат в термо-

стате при температуре +105 °С до постоянной массы, записывают их массу. Пакеты с навесками по 10–12 шт. помещают в марлевый мешочек и опускают в широкогорлую банку с притертой пробкой из темного стекла емкостью 1–1,5 дм<sup>3</sup>. Содержимое банки на 3/4 объема заливают петролейным эфиром или авиабензином. Периодически мешочек с навесками встряхивают, растворитель сливают и заменяют новой порцией, в течение двух суток операцию повторяют три раза. После этого пакетики с частично обезжиренными навесками помещают на 2–4 ч в аппарат Сокслета и остатки масла извлекают этиловым эфиром. Для определения полноты экстрагирования каплю экстракта наносят на часовое стекло. Если жир извлечен полностью, на стекле не останется пятна.

Работу аппарата Сокслета регулируют так, чтобы в течение часа происходило 6–8 сливаний эфира, а температуру в водяной бане поддерживают в пределах +50...+60 °С в зависимости от температуры воздуха в помещении. Если необходимо прервать экстракцию исследуемого вещества, его оставляют в экстракторе, заполненном эфиром. Экстракцию проводят в вытяжном шкафу. По окончании экстрагирования для удаления паров эфира мешочки вынимают из экстрактора и пакетики раскладывают на бумаге в вытяжном шкафу. Затем пакетики переносят в стеклянные бюксы с притертыми крышками (по одному пакетик) и высушивают в термостате при +105 °С в течение 2–3 ч. Преимущество метода состоит в том, что за одну экстракцию анализируется 15–20 образцов. После высушивания бюксы с пакетиками охлаждают в эксикаторе и взвешивают каждый пакетик.

**Вычисление результатов.** Массу сырого жира находят по разности масс пакетика с навеской до и после экстракции. Процентное содержание жира вычисляют по формуле

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

где  $X$  — содержание сырого жира в исследуемом веществе, %;  $a$  — масса сырого жира, г;  $n$  — навеска, г.

За результат принимают среднее из двух определений. Допустимые расхождения между параллельными определениями — 10 %.

Полученные данные заносятся в табл. 75.

Таблица 75. Форма отчета по занятию 8

Номер образца	Масса навески до экстракции, г	Масса навески после экстракции, г	Масса сырого жира, г	Содержание жира, %

## 8.2. Определение кислотного числа

---

В жирах почти всегда содержится незначительное количество свободных жирных кислот. Кислотное число — количество (мг) едкого калия, необходимое для нейтрализации свободных кислот в 1 г масла. Кислотное число масла — величина непостоянная, обычно она снижается при созревании семян и увеличивается при прорастании семян за счет гидролиза жиров, а также при длительном хранении семян масличных культур. Растительные жиры содержат больше свободных кислот, чем животные жиры, содержание их зависит от внешних условий выращивания и хранения.

Принимая условно всю кислотность жира за олеиновую кислоту с молекулярной массой 282,3, можно выражать кислотность в процентах от свободной олеиновой кислоты.



**Цель занятия.** Освоить методику определения кислотного числа масла.

**Задание.** Определить кислотное число масла.

---

**Принцип метода.** Навеску масла растворяют в смеси этилового спирта и серного эфира, при комнатной температуре быстро титруют 0,1 н. водным раствором едкого калия по фенолфталеину, а окрашенные жиры — по тимолфталеину.

---



### Материалы и оборудование.

1. Употребляемая для растворения смесь должна иметь нейтральную реакцию. На 2 объема серного эфира берут 1 объем 95%-го этилового спирта, тщательно перемешивают. Прибавляют к смеси несколько капель индикатора и титруют той же 0,1 н. едкой щелочью до получения заметной окраски.
  2. 1%-й раствор фенолфталеина.
  3. Тимолфталеин.
  4. Навеска масла.
- 

**Ход анализа.** Навеску масла 1–5 г (чем выше ожидаемое кислотное число, тем меньше навеска) берут на аналитических весах в чистую сухую колбу на 100 см<sup>3</sup> и приливают 50 см<sup>3</sup> нейтральной смеси серного эфира и спирта при соотношении 2:1.

Слегка взбалтывают и растворяют масло. Если при этом масло плохо растворяется, жидкость слегка нагревают на водяной бане при взбалтывании. Охлаждают до комнатной температуры, добавляют 5 капель фенолфталеина, а для темноокрашенных жиров, где трудно наблюдать переход окраски, — несколько капель тимолфталеина и при постоянном помешивании быстро титруют 0,1 н. водным раствором едкого калия по фенолфталеину до ярко-розовой окраски, а по тимолфталеину — до появления синей окраски.

#### **Вычисление результатов.**

Расчет результатов производится по формуле

$$\text{Кислотное число} = \frac{a \cdot 56,11 \cdot 100}{n \cdot 1000},$$

где  $a$  — объем 0,1 н. щелочи, израсходованный при титровании, см<sup>3</sup>;  $n$  — навеска масла, г; 56,11 — эквивалент КОН.

Процент свободных жирных кислот равен кислотному числу, умноженному на 0,503 (пересчетный коэффициент, который включает отношение молекулярной массы олеиновой кислоты 282,3 к молекулярной массе едкого калия 56,11).

Полученные данные заносятся в табл. 76.

**Таблица 76. Определение кислотного числа жира**

Номер образца	Объем 0,1 н. щелочи, израсходованный при титровании, см <sup>3</sup>	Кислотное число масла	Содержание свободных жирных кислот, %

### **8.3. Определение числа омыления**

Число омыления показывает, сколько миллиграммов едкого калия необходимо для нейтрализации свободных и связанных жирных кислот, которые содержатся в 1 г жира. Числом омыления учитывают общее количество кислот, входящих в состав масла, а также среднюю величину молекулярной массы этих кислот.

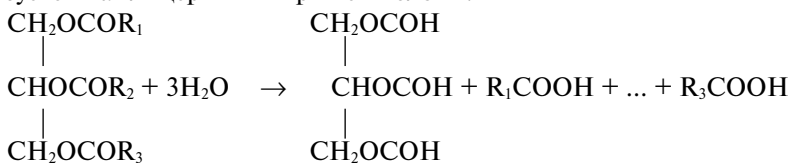
Число омыления изменяется в пределах от 160 до 270 ед. в зависимости от вида культуры и технологии полученная масла; более низким числом омыления обладают жиры из семян крестоцветных.



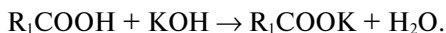
**Цель занятия.** Изучить методику определения числа омыления жирных кислот.

**Задание.** Определить число омыления жирных кислот в навеске масла.

**Принцип метода.** Определенное количество жира растворяют в избытке титрованной щелочи при нагревании на водяной бане. Жир гидролизуются на глицерин и жирные кислоты:



Затем жирные кислоты нейтрализуются едкой щелочью:



Остаток щелочи, не связанный в реакции, оттитровывают соляной кислотой по фенолфталеину или другому индикатору.



### Материалы и оборудование.

1. Спиртовой раствор щелочи: 30 г чистого едкого калия растворяют в минимальном объеме дистиллированной воды ( $\approx 20 \text{ см}^3$ ). После растворения навески добавляют к ней примерно 1 г гидроксида бария в концентрированном растворе для осаждения карбонатов, доводят раствор чистым спиртом до объема  $1 \text{ дм}^3$ . Оставляют раствор отстаиваться на одни сутки. В случае появления осадка фильтруют и сохраняют в склянке из темного стекла, защищая от  $\text{CO}_2$ . Очистку спирта от альдегидов и сивушных масел проводят, добавляя небольшое по весу количество кристаллического  $\text{KMnO}_4$ , перемешивают, отстаивают одни сутки и отгоняют чистый спирт на водяной бане. Спиртовой раствор щелочи при длительном хранении буреет и становится непригодным к употреблению даже при очищенных реактивах.

2. Навеска масла.

**Ход анализа.** Навеска масла (от 1 до 3,0 г) берется на аналитических весах в зависимости от ожидаемых результатов. Масло помещается в сухую чистую круглодонную колбу на  $100 \text{ см}^3$ . При навеске 1–2 г прили-

вают из бюретки точно 25 см<sup>3</sup> 0,5 н. едкого калия в спиртовом растворе, а при навеске 2–3 г — 50 см<sup>3</sup> щелочи. Закрывают колбу обратным холодильником. Кипятят на водяной бане, периодически взбалтывая раствор, до получения прозрачной жидкости в течение 0,5–1 ч.

Одновременно проводят контрольное определение: в такую же колбу приливают 2 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 25 см<sup>3</sup> щелочи и ставят на водяную баню.

При содержании в материале восков или смол добавляют в колбу такой же объем одного из растворителей (толуола, ксилола) для повышения температуры кипения, а время кипения увеличивают до 2 ч. Если в материале содержится много неомыляемых веществ, то получить прозрачный раствор не удастся.

Неостывший раствор в колбе титруют 0,5 н. раствором соляной кислоты, используя в качестве индикатора фенолфталеин, а в случае окрашенной вытяжки — тимолфталеин. Одновременно титруют раствор в контрольной колбе.

**Вычисление результатов.** Результаты рассчитываются по формуле:

$$X = \frac{(N_{\text{щ}} \cdot y - N_{\text{к}} \cdot a) \cdot 56,11}{H}$$

где  $X$  — число омыления, мг КОН;  $N_{\text{щ}}$  — нормальность щелочи;  $N_{\text{к}}$  — нормальность кислоты;  $y$  — объем щелочи, прилитый в колбу, см<sup>3</sup>;  $a$  — объем кислоты, определяемый по разности титрования растворов из контрольной и опытной колб, см<sup>3</sup>;  $H$  — навеска масла, г; 56,11 — эквивалент КОН.

Полученные данные заносятся в табл. 77.

**Таблица 77. Определение числа омыления**

Номер образца	Объем щелочи, прилитый в колбу, см <sup>3</sup>	Объем кислоты, определяемый по разности титрования растворов из контрольной и опытной колб, см <sup>3</sup>	Число омыления, мг КОН

## 8.4. Определение йодного числа по Ганусу

Йодное число показывает количество граммов йода, которое может связать 100 г соответствующего жира или масла. Йодные числа в разных маслах изменяются в широких пределах от 30 до 170, самым

низким йодным числом отличается кокосовое масло. Определение этого показателя основано на способности ненасыщенных кислот присоединять два атома йода по месту разрыва двойной связи.

Йодное число указывает на количественное содержание непредельных жирных кислот, не определяя на их состав. С повышением йодного числа увеличивается способность жиров к окислению, консистенция становится более жидкой, часть таких масел используется для приготовления лаков, красок и олифы. Пищевые масла отличаются более низким йодным числом. Данный показатель изменяется в зависимости не только от видовых особенностей культуры, но и от агротехнических и почвенно-климатических условий.

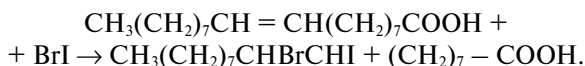


**Цель занятия.** Освоить методику определения йодного числа жирных кислот.

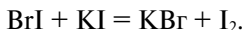
**Задание.** Определить йодное число жирных кислот.

**Принцип метода.** Принято считать, что йод из раствора присоединяется по месту разрыва двойной связи в ненасыщенной жирной кислоте. Однако йод при обычной температуре реагирует с маслами крайне медленно, а при нагревании присоединение его идет неравномерно. Быстрее реагируют с жирами галоидопроизводные йода: СИ методу Гюбля и ВгI — по методу Гануса, в остальном эти два принципиальных различий не имеют.

Реакция с олеиновой кислотой:



В незначительных размерах может происходить замещение галогеном водорода насыщенных групп, тогда результат анализа получается выше теоретического, поэтому требуется точное соблюдение методики. Масло растворяют в хлороформе, добавляют ВгI (раствор Гануса), реакция замещения протекает в темноте в течение часа. Остаток бромистого йода обрабатывают раствором йодата калия, при этом происходит следующая реакция:



Избыток йода, не вступившего в реакцию замещения, примерно более половины от первоначального количества титруют раствором гипосульфита точно известной нормальности.



### Материалы и оборудование.

1. Раствор Гануса (бромистого йода): 13 г йода растворяют в 100 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты, а затем прибавляют 8,2 г брома. Избыток брома не допускается, так как он усиливает реакцию замещения. Раствор доводят ледяной уксусной кислотой до 1 дм<sup>3</sup> и хранят в темной склянке.

2. Хлороформ обычно загрязняется водой, спиртом, эфиром, ацетоном. Очищают его от примесей в делительной воронке, промывая неоднократно водой, затем хлороформ высушивают хлористым кальцием и отгоняют фракции, кипящие при температуре +60...+61 °С. Чистоту хлороформа проверяют, добавляя к нему раствор йодистого калия, при этом он не должен менять окраску и оставаться прозрачным.

3. 0.1 н. раствор гипосульфита: титр гипосульфита устанавливают по двуххромовокислому калию, дважды перекристаллизованному из воды и высушенному при температуре +130 °С.

4. 1%-й раствор крахмала готовится на насыщенном растворе натрия хлористого.

5. Навеска масла.

**Ход анализа.** Навеску масла от 0,2 до 1,0 г берут в зависимости от ожидаемого йодного числа. При йодном числе 30–100 ед. навеска составляет 0,4–1,0 г; при 100–150 ед. — навеска 0,3 г, при йодном числе более 150 ед. — навеска 0,2 г берется на аналитических весах в малую стеклянную пробирку с плоским дном или бюкс.

При массовых анализах можно использовать микропипетки высокого класса на 0,2 см<sup>3</sup> и брать навески, зная вес капли, объемным методом. Стеклоанальная пробирка с маслом длинным пинцетом помещается на дно чистой сухой конической колбы на 600 см<sup>3</sup> с притертой пробкой. В навеску масла осторожно вливают 10 см<sup>3</sup> хлороформа, опрокидывают вращательным движением пробирку и растворяют масло. Если масло не растворится и смесь будет непрозрачной, следует добавить новую порцию хлороформа. В колбу из бюретки приливают точно 25 см<sup>3</sup> раствора Гануса. Пробки смачивают раствором KI, во избежание потерь йода, и плотно закрывают колбы; реакционную смесь тщательно перемешивают и оставляют стоять в темноте на 1 ч при температуре +26...+30 °С или на 2 ч при комнатной температуре. Одновременно проводится контрольное определение реакционной смеси. В контроль-

ную колбу наливают 10 см<sup>3</sup> хлороформа, 25 см<sup>3</sup> раствора Гануса, перемешивают и также выдерживают в темноте.

По окончании реакции в опытную и контрольную колбы приливают 10 см<sup>3</sup> 2%-го раствора йодистого калия, смачивая этим раствором пробку и шлиф колбочки, затем — по 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и титруют избыток йода 0,1 н. раствором гипосульфита до желтой окраски, затем прибавляют 1 см<sup>3</sup> 1%-го воднорастворимого крахмала и титруют медленно, перемешивая содержимое колбы, до исчезновения голубой окраски. Раствор йодистого калия и воду доливают непосредственно перед определением. Если хлороформ нечистый, йод переходит в раствор медленно, титрование затягивается, результаты неверны.

При массовых анализах при титровании следует соблюдать ту же последовательность образцов, что и при заливке раствором Гануса.

Расчет результатов на 100 г жира: в реакции йод и гипосульфит реагируют в эквивалентных количествах, поэтому

$$X = \frac{(a - b) \cdot N_t \cdot 126,9 \cdot 100}{n \cdot 1000},$$

где  $X$  — йодное число, г;  $a$  — объем гипосульфита, пошедший на титрование опытной колбы, см<sup>3</sup>;  $b$  — объем гипосульфита, пошедший на титрование контрольной колбы, см<sup>3</sup>;  $N_t$  — нормальность гипосульфита; 126,9 — атомная масса йода, г;  $n$  — навеска, г.

Полученные данные заносятся в табл. 78.

Таблица 78. Форма отчета по занятию №

Номер образца	Объем гипосульфита, пошедший на титрование опытной колбы, см <sup>3</sup>	Объем гипосульфита, пошедший на титрование опытной колбы, см <sup>3</sup>	Йодное число, г

## 8.5. Определение йодного числа на рефрактометре по Ермакову

Йодное число определяется по показателю преломления масла на рефрактометре. Для расчета используется особая формула или шкала, предложенная автором метода. Метод пригоден для выполненен массо-

вых анализов при малом весе растительной пробы. Широкое применение находит в селекционной и лабораторной практике при наличии 2–10 г семенного материала.



**Цель занятия.** Освоить методику определения йодного числа масла при помощи рефрактометра.

**Задание.** Определить йодное число масла на рефрактометре.



### Материалы и оборудование.

1. Пробы масла.
2. Рефрактометр ИРФ-22.

**Ход анализа.** Несколько капель нативного масла получают, пользуясь стальным пресс-стаканом Ермакова или другим приспособлением на лабораторном масляном прессе. Для образцов с высоким содержанием жира создают давление 100 атм, а для образцов с содержанием жира не более 25 % — 200 атм. Капли масла собираются специальной пипеткой, носик которой содержит плотно вставленный ватный тампон. Забор и фильтрование масла происходит под слабым вакуумом, который создает резиновая груша.

Для каждого образца получают две пробы масла. Показатель преломления определяют на рефрактометре ИРФ-22. Определения ведут при температуре +20...+25 °С. Для каждой пробы делают 3–5 отсчетов и берут среднее из этих значений. Установив нужную температуру в ультратермостате, открывают верхнюю часть головки прибора и наносят на поверхность измерительной призмы 2–3 капли масла. Осторожно закрывают головку и наблюдают полноту заполнения жидкостью зазора между призмами прибора. Определение на приборе проводят в белом свете. Измерение и отсчеты проводят 3–4 раза, каждый раз передвигая линию раздела.

**Вычисление результатов.** Расчет результатов производят по формуле

$$X = \frac{n_D^{20} - 1,4595 \cdot 100}{0,0118},$$

где  $X$  — йодное число, г;  $n_D^{20}$  — показатель преломления данного масла.

Данные расчетов сводятся в табл. 79.

Таблица 79. Определение йодного числа по Ермакову

Показатель преломления	1,478	1,479	1,480	1,481	1,482	
Йодное число	156,9	165,2	173,7	182,2	190,6	

### Контрольные вопросы

---

1. Что такое жир и жироподобные вещества? Какова их роль для растений?
2. Перечислите основные показатели качества масличных культур и дайте им определение.
3. В чем заключается принцип метода определения жира в растениях по массе обезжиренного остатка?
4. С помощью каких методов можно определить йодное число масла?

## ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ САХАРОЗЫ В РАСТЕНИЯХ

Углеводы в растениях представлены моносахаридами, олигосахаридами, содержащими 2–3 остатка моносахаров, и полисахаридами (крахмалом, клетчаткой, пектиновыми веществами).

Сахара содержатся в небольших количествах во всех сельскохозяйственных растениях, а в корнеплодах и отдельных органах овощных культур, плодах винограда, ягодах и фруктах они могут накапливаться в качестве запасных веществ. Преобладающими моносахаридами в большинстве растений являются глюкоза и фруктоза, а олигосахаридами — дисахарид сахароза.

Сахароза — дисахарид, построенный из глюкозы и фруктозы. Сахароза является основным запасным углеводом в корнеплодах сахарной свеклы (14–22 %) и в соке стеблей сахарного тростника (11–25 %). 4–8 % сахарозы содержится в плодах ягод и в корнеплодах столовой свеклы и моркови.



**Цель занятия.** Изучить поляриметрический метод определения сахарозы в растениях.

**Задание.** Определить содержание сахарозы в растениях поляриметрическими методами.

---

**Принцип метода** основан на способности оптически активных веществ, к которым относится и сахароза, изменять (вращать) плоскость поляризации поляризованного луча света. Количественный учет сахара основан на зависимости величины угла вращения от концентрации сахара в растворе.



### Материалы и оборудование.

1. 10%-й раствор уксуснокислого свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ . 600 г соли  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  растирают с 200 г свинцового галета ( $\text{PbO}$ ) в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Реактив выдерживают в закрытой стеклом фарфоровой чашке на кипя-

шей водяной бане до тех пор, пока первоначальная желтая масса не приобретет белый или розовато-белый цвет. Затем при перемешивании добавляют 1900 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды, вместе с которой смесь переносят в бутылку. Когда раствор станет светлым, его фильтруют и сохраняют в плотно закупоренной склянке.

2. Широкогорлая колба Штифта.
2. Поляриметр.
3. Растительный материал.

---

**Ход анализа.** Растительный материал, содержащий сахарозу (корни сахарной и кормовой свеклы), измельчают до получения мезги. После перемешивания измельченного вещества берут на техникохимических весах при помощи фарфоровой чашки 26 г мезги и переносят в широкогорлую колбу Штифта вместимостью 201,5 см<sup>3</sup>. Остатки навески из чашки многократно смывают дистиллированной водой в ту же колбу, доводя ее объем до 150–160 см<sup>3</sup> и прибавляют туда 7 см<sup>3</sup> 10%-го раствора уксуснокислого свинца. Колбу устанавливают на 30 мин на водяную баню, нагретую до 80 °С, периодически перемешивая содержимое колбы. Температуру водяной бани все время поддерживают на этом уровне, контролируя ее термометром. После 30-минутного прогревания объем в колбе доводят почти до метки подогретой до 80 °С дистиллированной водой и опять устанавливают на 15 мин на водяную баню. Затем колбу с содержимым охлаждают до 20 °С в проточной водопроводной воде и доводят объем в колбе дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы тщательно перемешивают и фильтруют через плотный складчатый фильтр в сухой и чистый стакан или колбу. Полученным прозрачным фильтратом заполняют поляриметрическую трубку и устанавливают поляриметр. Вначале прибор на «нулевое» положение настраивают по дистиллированной воде. Наблюдая поле зрения прибора, вращают рукоятку компенсатора до тех пор, пока оба поля не окрасятся в совершенно одинаковые цвета. Отсчет производят по шкале, записывая целые и десятые доли числа между основной шкалой и нулем нониуса.

Поляриметрическую трубку после каждого определения тщательно моют дистиллированной водой и ополаскивают очередным раствором определяемой пробы.

**Вычисление результатов.** Расчет содержания сахарозы в анализируемой пробе растительного материала проводят по формуле

$$x = \frac{a \cdot 2 \cdot 0,75 \cdot 100}{26},$$

где  $x$  — процент сахара;  $a$  — отсчет по шкале поляриметра; 2 — поправочный коэффициент на объем раствора; 0,75 — содержание сахара в 100 см<sup>3</sup>, соответствующее 1° поляриметра, г; 100 — коэффициент для выражения результатов анализа в %; 26 — навеска, г.

Полученные данные заносятся в табл. 80.

Таблица 80. Форма отчета по занятию 9

Номер образца	Отсчет по шкале поляриметра	Содержание сахарозы, %

### Контрольные вопросы

---

1. Назовите углеводы, содержащиеся в растениях.
2. Что такое сахароза? Каково ее содержание в растениях?
3. В чем заключается поляриметрический метод определения сахарозы в растениях?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ (ВИТАМИНА С)

Определение содержания витамина С в урожае сельскохозяйственных культур (прежде всего — в плодах и овощах) имеет важное значение для качественной оценки растительных продуктов питания. Количество витамина С в растениях зависит от почвенно-климатических условий выращивания и системы удобрения.

Таблица 81. **Содержание витамина С в овощах и плодах, мг/100 г сырой массы**

Овощи	Содержание витамина С	Плоды	Содержание витамина С
Картофель	10–20	Яблоки	5–30
Белокочанная капуста	10–40	Вишня	5–15
Капуста цветная	50–150	Виноград	0–5
Морковь	5–10	Черная смородина	100–400
Томаты	20–40	Лимон	40–60
Лук репчатый	5–20	Шиповник	1000–4000
Лук зеленый	40–60	Зерно злаков	0



**Цель занятия.** Освоить методику определения аскорбиновой кислоты (витамина С) в растительном материале.

**Задание.** Определить содержание аскорбиновой кислоты (витамина С) в растительном материале.

**Принцип метода.** Метод определения аскорбиновой кислоты основан на ее способности восстанавливать целый ряд органических соединений, и в том числе красителя 2,6-дихлорфенолиндофенол в бесцветное соединение. Количество обесцвеченной краски соответствует количеству аскорбиновой кислоты в анализируемом материале.



**Материалы и оборудование.**

1. 1%-я соляная кислота HCl: 22,6 см<sup>3</sup> концентрированной кислоты растворяют дистиллированной водой и доводят объем раствора до 1 дм<sup>3</sup>.

2. 2%-я метафосфорная кислота  $\text{HPO}_3$ : 20 г кристаллической кислоты растворяют дистиллированной водой в колбе объемом 1 дм<sup>3</sup>.

3. 0,001 н. раствор 2,6-дихлорфенолиндофенола (синяя краска): 60 г сухой краски растворяют в теплой дистиллированной воде в мерной колбе на 200 см<sup>3</sup>, добавляют 4–5 капель 0,01 н. NaOH, взбалтывают колбу 10 мин, доливают водой до метки, перемешивают и фильтруют через плотный фильтр. Раствор краски готовят перед употреблением. Нормальность краски устанавливают в день проведения анализа по 0,001 н. раствору йодата калия ( $\text{KJO}_3$ ) точно известной нормальности.

4. 0,001 н. раствор йодата калия  $\text{KJO}_3$ : 0,0357 г растворяют и доводят дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>.

5. Растительный материал.

---

**Ход анализа.** Навеску измельченного материала (1–3 г для зеленых листьев и 5–10 г для корнеплодов, кочанов, луковиц, плодов и др.) помещают в фарфоровую ступку. Добавляют на кончике скальпеля кварцевый песок и приливают в ступку 20 см<sup>3</sup> 1%-й соляной кислоты. Содержимое ступки растирают пестиком до гомогенной массы, растирание длится не более 10 мин. Гомогенат из ступки количественно переносят в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>, пользуясь воронкой без фильтра и стеклянной палочкой. Ступку, пестик и палочку многократно смывают 2%-м раствором метафосфорной кислоты в ту же колбу, перемешивают содержимое и метафосфорной кислотой доводят до метки. Содержимое колбы оставляют на 10–15 мин для лучшей экстракции аскорбиновой кислоты и осаждения белков. Гомогенат фильтруют через рыхлый бумажный фильтр в сухую коническую колбу или стакан на 100 см<sup>3</sup>. Из фильтрата берут две параллельные пробы по 10–20 см<sup>3</sup> и переносят в малые фарфоровые чашки, их содержимое титруют из микробюретки синей краской (2,6-дихлорфенолиндофенолом) до появления ясно-розовой окраски, не исчезающей 1 мин, каждую каплю краски размешивают в чашке стеклянной палочкой.

Учитывая, что смесь соляной и метафосфорной кислоты может также обладать восстановительными свойствами по отношению к синей окраске, вводят поправку в результаты опытного титрования. Для этого в контрольную колбу на 100 см<sup>3</sup> помещают 20 см<sup>3</sup> 1%-й  $\text{HCl}$ , доводят водой до метки метафосфорной кислотой, перемешивают. Берут две параллельные пробы раствора, равные по объему опытному, и помещают в чистые фарфоровые чашки. Титруют контрольные растворы

синей краской из микробюретки. Данные контроля вычитают из результатов титрования опытного образца.

**Вычисление результатов.** Содержание аскорбиновой кислоты выражают в миллиграммах витамина на 100 г сырой массы:

$$C = \frac{b \cdot x \cdot 0,088 \cdot V \cdot 100}{n \cdot d},$$

где  $b$  — объем раствора краски, пошедшей на титрование,  $\text{см}^3$ ;  $x$  — нормальность краски; 0,088 — мг-экв краски;  $V$  — объем (общий) экстракта,  $\text{см}^3$ ;  $d$  — объем экстракта, взятый на титрование,  $\text{см}^3$ ;  $n$  — навеска, г.

**Определение нормальности краски 2,6-дихлорфенолиндофенола.** Известно, что 1  $\text{см}^3$  0,001 н. раствора йодата калия эквивалентен 0,088 мг аскорбиновой кислоты. Готовят раствор аскорбиновой кислоты слабой концентрации, для чего 1,5 мг кислоты растворяют в мерной колбе на 50  $\text{см}^3$  в 2%-й соляной кислоте и доводят этой кислотой содержимое колбы до метки. Берут две параллельные пробы раствора по 10 — 15  $\text{см}^3$  в фарфоровые чашки, первую из них титруют раствором синей краски, а вторую — раствором йодата калия, но в эту чашку перед титрованием добавляют 5 — 10 мг (на кончике скальпеля) йодистого калия (КJ) и 5 капель 1%-го раствора крахмала. Нормальность краски рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot N}{b},$$

где  $X$  — нормальность краски;  $N$  — нормальность йодата калия;  $a$  — объем йодата калия, пошедший на титрование,  $\text{см}^3$ ;  $b$  — объем синей краски, пошедшей на титрование такой же пробы,  $\text{см}^3$ .

Полученные данные заносятся в табл. 82.

Таблица 82. Форма отчета по занятию 10

Номер образца	Объем раствора краски, пошедшей на титрование, $\text{см}^3$	Объем (общий) экстракта, $\text{см}^3$	Объем экстракта, взятый на титрование, $\text{см}^3$	Содержание аскорбиновой кислоты, мг на 100 г

## Контрольные вопросы

1. От чего зависит содержание витамина С в растениях? Назовите среднее содержание витамина С в плодоовощной продукции.
2. Как определяется содержание витамина С в растениях?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

**Значение анализа.** Кальций и магний являются важнейшими питательными элементами для растений. Данные элементы входят в состав золы и в значительной мере определяют ее качество. Кальций усиливает процесс фотосинтеза и передвижение углеводов. Магний входит в состав хлорофилла, что определяет его роль в жизни растений.

При содержании кальция в количестве 1,01–1,15 % и магния 0,25 % (в расчете на сухое вещество) корм оценивается как оптимальный по этим показателям.



**Цель занятия.** Изучить метод атомно-абсорбционной спектроскопии определения содержания кальция и магния в растительном материале.

---

**Задание.** Определить содержание кальция и магния в растительном материале методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

---

**Принцип метода.** Атомно-абсорбционный метод отличается от традиционных аналитических методов универсальностью, простотой выполнения анализа и высокой производительностью. Он обеспечивает предел обнаружения многих элементов порядка 0,1–0,01 мкг/мл и ниже. В последнее время таким методом можно определять более 70 химических элементов в различных объектах.

Атомно-абсорбционный спектральный анализ основан на использовании способности атомов определяемых элементов селективно поглощать резонансное излучение определенной для каждого элемента длины волны. Для измерения поглощения анализируемый раствор в виде аэрозоля вводят в пламя горелки, где происходит испарение растворителя, плавление и испарение пробы, термическая диссоциация молекул и образование свободных атомов. Большинство образующихся при этом атомов находится в нормальном, невозбужденном состоя-

нии, они могут поглощать излучение внешнего стандартного источника света, если энергия кванта соответствует энергии перехода атома с нижнего энергетического состояния на более высокий уровень. В качестве источника излучения чаще всего используется лампа с полым катодом из одного или нескольких определяемых элементов.

Световой поток от лампы пропускают через пламя горелки и монохроматор. Далее измеряют поглощение света атомами исследуемого элемента. Выходящий световой поток регистрируют фотоэлектрическим детектором. Сигнал с детектора усиливается с помощью усилителя, регистрируется гальванометром или ленточным самописцем. Метод применим для анализа зольного раствора элементов в воздушно-ацетиленовом пламени. Влияние мешающих элементов устраняют добавлением в анализируемые растворы солей стронция.



### **Материалы и оборудование.**

1. 20%-й раствор соляной кислоты: 496,6 см<sup>3</sup> концентрированной HCl (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), разбавляют дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>.

2. 0,06 н. раствор соляной кислоты: 4,9 см<sup>3</sup> концентрированной HCl (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), разбавляют дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>.

3. Стандартный раствор кальция: 0,4994 г углекислого кальция, предварительно высушенного при температуре +378 °С, растворяют в 12,5 см<sup>3</sup> 20%-го раствора HCl и доводят объем дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>. Приготовленный раствор содержит 0,2 мг/см<sup>3</sup> кальция.

4. Стандартный раствор магния: 0,3316 г окиси магния, предварительно доведенной до постоянной массы прокаливанием в муфеле при температуре +773 °С, растворяют в 16 см<sup>3</sup> 20%-го раствора HCl и доводят объем дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>. Приготовленный раствор содержит 0,2 мг/см<sup>3</sup> магния.

5. Стандартный раствор хлористого стронция: в 600 см<sup>3</sup> дистиллированной воды растворяют 60,81 г шестиводного хлористого стронция, приливают 164 см<sup>3</sup> концентрированной HCl и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>. Приготовленный раствор, содержащий 20 мг/см<sup>3</sup> стронция, хранят в склянке из химического стекла. Для получения рабочего раствора смешивают 1250 см<sup>3</sup> стандартного раствора хлористого стронция с 3250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Приготовленный раствор содержит 5,5 мг/см<sup>3</sup> стронция.

## 6. Растительный материал.

## 7. Атомно-абсорбционный спектрофотометр

**Сухое озоление и приготовление испытуемого раствора.** Навеску воздушно-сухого образца корма массой 2,5 г берут с погрешностью не более 0,01 г и помещают в фарфоровый тигель. Во избежание потерь с выделяющимися при сжигании газами и для обеспечения притока воздуха к пробе навеску укладывают рыхло (объем не должен превышать половины тигля).

Тигель с навеской помещают в холодный муфель, который, не закрывая полностью дверцу, нагревают до появления дыма, после чего печь отключают до полного прекращения его выделения. Если при вторичном включении сжигаемый материал продолжает дымиться, муфель снова отключают. При таком режиме озоления температура в муфеле не поднимается выше +199,9...+249,9 °С, а постепенное нагревание обеспечивает спокойное сжигание без потерь. Отсутствие частичек угля и равномерный цвет золы указывают на полное озоление материала.

Если в золе, несмотря на длительное сжигание, остаются обугленные частицы, то охлажденную золу смачивают несколькими каплями воды, приливают 1 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, выпаривают досуха на песчаной бане и дожигают в муфеле.

Золу после сухого озоления смачивают несколькими каплями бидистиллированной воды, приливают 2 см<sup>3</sup> 20%-й соляной кислоты и ставят на песчаную баню до полного выпаривания. Сухой осадок растворяют в 1 см<sup>3</sup> 20%-й соляной кислоты.

Солянокислый раствор золы переносят через воронку с беззольным фильтром в мерную колбу на 25 см<sup>3</sup> и доводят до метки.

**Ход анализа.** В химические стаканы на 100 см<sup>3</sup> помещают по 5 см<sup>3</sup> раствора золы, приливают дозатором по 45 см<sup>3</sup> рабочего раствора хлористого стронция (для устранения влияния мешающих элементов) и перемешивают. Полученные растворы вводят в пламя горелки атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют оптическую плотность.

Содержание кальция и магния в анализируемых пробах находят по градуировочному графику. Из полученных результатов вычитают результат холостого опыта, проведенного через все стадии анализа, кроме взятия навески корма. Если содержание кальция и магния слишком велико и выходит за пределы графика, определение повторяют, предварительно разбавив раствор золы 0,06 н. раствором НС1. Найденное затем по графику содержание элемента увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен раствор золы.

**Приготовление шкалы стандартных растворов. Построение градуировочного графика.** В мерные колбы на 100 см<sup>3</sup> вносят объемы стандартных растворов кальция и магния, указанные в табл. 83, и доводят объемы раствором до меток 0,06 н. раствором HCl. В день проведения анализов из стандартных растворов шкалы отбирают пробы по 5 см<sup>3</sup> в стаканы по 100 см<sup>3</sup>, приливают по 45 см<sup>3</sup> рабочего раствора хлористого стронция, содержащего 5,5 мг/см<sup>3</sup> стронция, и перемешивают.

Таблица 83. **Стандартные растворы для кальция и магния**

№ колбы	Объем запасных стандартных растворов, см <sup>3</sup>		Содержание в стандартных растворах шкалы, мг/100 см <sup>3</sup>	
	Ca	Mg	Ca	Mg
1	0	0	0	0
2	5	1	1	0,2
3	10	2	2	0,4
4	20	4	4	0,8
5	30	6	6	1,2
6	40	8	8	1,6
7	50	10	10	2,0

Полученные растворы вводят в пламя горелки атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют оптическую плотность. Настройку прибора периодически проверяют по образцовым растворам. Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержание элемента в стандартных растворах шкалы (мг/100 см<sup>3</sup>), по оси ординат — значение оптической плотности.

**Вычисление результатов.** Содержание кальция и магния в анализируемом материале (%) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{100 \cdot (a - b)}{n},$$

где  $X$  — содержание кальция и магния, %;  $a$  — содержание кальция или магния в 100 см<sup>3</sup> анализируемого раствора, найденное по графику, мг;  $b$  — содержание кальция или магния в 100 см<sup>3</sup> холостого раствора, найденное по графику, мг;  $n$  — навеска корма, мг; 100 — коэффициент пересчета в проценты.

За результат анализа принимают среднее значение из двух определений; допустимое расхождение между двумя параллельными определениями — 10 %.

Полученные данные заносятся в табл. 84.

Таблица 84. Форма отчета по занятию 11

Номер образца	Элемент	Содержание элемента в 100 см <sup>3</sup> анализируемого раствора, найденное по графику, мг	Содержание элемента в 100 см <sup>3</sup> холостого раствора, найденное по графику, мг	Содержание элемента, %
	Кальций			
	Магний			

### Контрольные вопросы

1. Какова роль кальция и магния в жизни растений? Как оценить качество корма по содержанию в нем кальция и магния?
2. Как провести сухое озоление растительного материала для атомно-абсорбционного определения микроэлементов?
3. В чем заключается принцип атомно-абсорбционной спектрофотометрии?

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1

**Количество исходных веществ для приготовления процентных растворов кислот и аммиака, см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup> процентного раствора**

Раствор	Плотность исходного вещества при +15 °С	Разведенный раствор, %					
		25	20	10	5	2	1
Соляная кислота	1,19	635	497	237	115,5	45,5	23,0
Серная кислота	1,84	168	130	61	290	11,5	6,0
Азотная кислота	1,40	313	244	115	56	22,0	11,0
Уксусная кислота	1,05	248	147	97	480	19,0	9,5
Водный раствор аммиака	0,91	Без раз- бавления	814	422	215	87,0	44,0

Приложение 2

Количество исходных веществ для приготовления 1 дм<sup>3</sup> титрованного раствора разной нормальности

Исходное химическое вещество	Молекулярная масса	Эквивалентная масса	1 н.	0,5 н.	0,2 н.	0,1 н.	0,05 н.	0,02 н.	0,01 н.	Вещества для установления титра указанных растворов и их эквивалентная масса для данной реакции
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , d 1,84	98,08	49,04	28 см <sup>3</sup>	14 см <sup>3</sup>	5,6 см <sup>3</sup>	2,8 см <sup>3</sup>	1,4 см <sup>3</sup>	0,56 см <sup>3</sup>	0,28 см <sup>3</sup>	Бура Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O (перекристаллизованная при температуре не выше 60 °С); 190,7
HCl, d 1,19	36,46	36,46	82 см <sup>3</sup>	41 см <sup>3</sup>	16,4 см <sup>3</sup>	8,2 см <sup>3</sup>	4,1 см <sup>3</sup>	1,64 см <sup>3</sup>	0,82 см <sup>3</sup>	Титрованный раствор KMnO <sub>4</sub> ; 31,61
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	126,07	63,4	—	—	—	6,3 г	3,15 г	1,26 г	0,63 г	Щавелевокислый натрий Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; 31,61
KMnO <sub>4</sub> в кислой среде	158,03	31,61	—	—	—	3,16 г	1,58 г	0,63 г	0,32 г	Янтарная кислота H <sub>6</sub> C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ; 59,04
NaOH	40,00	40,00	40,0 г	20,0 г	8,0 г	4,0 г	2,0 г	0,80 г	0,40 г	NaCl; 58,45
KOH	56,11	56,11	56,11 г	28,06 г	11,2 г	5,60 г	2,8 г	1,12 г	1,56 г	
Ba(OH) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	315,50	157,75	157,75 г	78,88 г	31,54 г	15,77 г	7,88 г	3,15 г	1,58 г	
AgNO <sub>3</sub>	169,89	169,89	—	—	—	17,00 г	8,50 г	3,40 г	1,70 г	

Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	248,21	248,21	—	—	—	24,80 г	12,40 г	5,00 г	2,50 г	Двухромовокислый калий K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; 49,04
	392,16	392,16	—	—	78,40 г	39,20 г	19,60 г	7,84 г	3,92 г	
FeSO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O (соль Мора) K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	294,22	49,04	—	—	9,18 г	4,90 г	2,45 г	0,98 г	0,49 г	Тигрованный раствор K <sub>2</sub> O; 31,61 Соль Мора 392,16
	372,25	186,12	—	—	—	18,61 г	9,30 г	3,72 г	1,86 г	
Трилон Б										Сернокислый магний MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O; 123,25

Количество веществ в 1 дм<sup>3</sup> нормального раствора (нормальный вес)

Реактив	Формула	Нормальный вес, г
Азотная кислота	HNO <sub>3</sub>	63,02
Аммиак	NH <sub>3</sub>	17,03
Аммоний азотнокислый	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80,05
Аммоний роданистый	NH <sub>4</sub> CNS	76,12
Аммоний сернокислый	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	66,08
Аммоний углекислый	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	57,05
Аммоний хлористый	NH <sub>4</sub> Cl	53,50
Аммоний шавелевокислый	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	71,09
Барий хлористый	BaCl <sub>2</sub>	122,15
Железо хлорное	FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	90,11
Калий азотнокислый	KNO <sub>3</sub>	101,11
Калий гидроксид	KOH	56,11
Калий двухромовокислый	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	49,04
Калий хромовокислый	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	97,11
Калий йодистый	KI	166,02
Калий марганцовокислый	KMnO <sub>4</sub>	31,61 (как окислитель)
Калий фосфорнокислый однозамещенный	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	45,37
Калий хлористый	KCl	74,56
Кальций углекислый	CaCO <sub>3</sub>	50,05
Кальций гидроксид	Ca(OH) <sub>2</sub>	37,05
Кальций фосфорнокислый двухзамещенный	CaHPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	57,37
Кобальт хлористый	CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	118,98
Магний сернокислый	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	123,25
Натрий азотнокислый	NaNO <sub>3</sub>	85,01
Натрий гидроксид	NaOH	40,01
Натрий сернокислый	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	161,11
Натрий углекислый	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O	143,82
Натрий углекислый кислый	NaHCO <sub>3</sub>	42,01
Натрий фосфорнокислый двухзамещенный	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O	119,39

Реактив	Формула	Нормальный вес, г
Натрий фтористый	NaF	42,00
Натрий хлористый	NaCl	58,46
Олово хлористое	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	112,83
Серебро азотнокислое	AgNO <sub>3</sub>	169,89
Серебро сернокислое	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	155,92
Свинец уксуснокислый	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 3H <sub>2</sub> O	189,67
Серная кислота	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	49,04
Соляная кислота	HCl	36,47
Соль Мора	FeSO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	98,04
Уксусная кислота	CH <sub>3</sub> COOH	60,05
Щавелевая кислота	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	63,03
Янтарная кислота	COOH · CH <sub>2</sub> · CH <sub>2</sub> COOH	59,04

**Приготовление некоторых растворов и реактивов**

**Азотетин Н (синтез):** 18 г Н-кислоты (1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфо-кислоты) растворяют при слабом нагревании в 1000 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды и фильтруют в плоскодонную колбу объемом 2000 см<sup>3</sup>. Раствор нейтрализуют до pH 7 (по универсальной индикаторной бумаге) 10%-м раствором едкого натра. Затем по каплям, при непрерывном перемешивании, добавляют концентрированную соляную кислоту до pH 1,5–3. После этого к раствору добавляют 20 см<sup>3</sup> свежего перегнанного салицилового альдегида (ГОСТ 9866, ч. д. а.) хорошо перемешивают в течение 1 ч (механической мешалкой) и оставляют на ночь до полного выделения азотетина. Образовавшийся осадок азотетина Н отфильтровывают через воронку Бюхнера с отсасыванием и промывают несколько раз сначала этанолом (ГОСТ 18300), а затем — серным эфиром (этиловый эфир серной кислоты МРТУ 6-09-2407-65). Осадок высушивают до постоянного веса при +100...+105 °С и хранят в склянке с притертой пробкой.

**Дисульфофеноловая кислота — C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ОН.** 74,6 г «х. ч.» фенола осторожно смешать в толстостенной фарфоровой посуде с 500 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты ( $d = 1,84$ ), постоянно перемешивая фарфоровым шпателем или стеклянной палочкой. После того как смесь охладится до комнатной температуры, поместить ее в круглую плоскодонную колбу объемом 1 дм<sup>3</sup>, закрыть пробкой с обратным холодильником и нагревать на водяной бане 6–8 ч (до полного растворения фенола). *Работу проводить под тягой!* Можно также 50 г реактива фенол 2,4-дисульфо-кислота растворить в 100 см<sup>3</sup> концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $d = 1,84$ ).

**Индикатор Гроака**, комбинированный, при pH 5,5 — четкое изменение фиолетового цвета на зеленый. 0,15 г метиленового красного растворяют в 102 см<sup>3</sup> этилового спирта-ректификата; 0,05 г метиленового голубого растворяют в 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Смешивают приготовленные компоненты, индикатор хранят в склянке из темного стекла.

**Индикаторы хромоген черный и мурексид:** растереть в ступке 5 г индикатора с 95 г NaCl или KCl до равномерно окрашенного состояния. Индикаторы хранить в темной банке с притертой пробкой.

**Мацерированная фильтровальная бумага:** размельченную фильтровальную бумагу залить 2–3%-м раствором HCl и нагреть до кипения, кипятить при помешивании до превращения бумаги в однородную мас-

су. Охлажденную массу отфильтровать через бюхнеровскую воронку и отмыть водой до нейтральной реакции. Осадок перенести в склянку и разбавить водой до получения однородной суспензии. Суспензия может храниться долго. Перед употреблением суспензию взболтать.

**Раствор азота аммония массовой концентрации 0,25 мг/см<sup>3</sup>:** 0,955 г NH<sub>4</sub>Cl, высушенного при температуре +100...+105 °С до постоянной массы, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяют в растворе KCl концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>, доводя объем до метки. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 месяца.

**Раствор азота нитратов массовой концентрации 0,125 мг/см<sup>3</sup>:** 0,903 г азотнокислого калия, высушенного при температуре +100...+105 °С до постоянной массы, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяют в растворе хлористого калия концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>, доводя объем до метки. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более 1 месяца.

**Раствор алюминия концентрации  $c(1/3 Al^{3+}) = 0,26$  ммоль/см<sup>3</sup>:** 1,125 г алюминия, взвешенного с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, приливают 30 см<sup>3</sup> соляной кислоты (ГОСТ 3118, х. ч. или ч. д. а.), разбавленной 1 : 1 дистиллированной водой. После прекращения бурного выделения пузырьков водорода колбу помещают на кипящую водяную баню и нагревают до полного растворения алюминия. После охлаждения в колбу добавляют 37,5 г хлористого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, и дистиллированной водой доводят объем до метки. Раствор тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

**Раствор алюминия концентрации  $c(1/3 Al^{3+}) = 0,025$  ммоль/см<sup>3</sup>:** 25 см<sup>3</sup> раствора алюминия концентрации 0,25 ммоль/см<sup>3</sup> помещают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup> доводят объем до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 месяцев.

**Раствор аммиака NH<sub>4</sub>OH 5%-й** (удельный вес 0,91): 215,4 см<sup>3</sup> помещают в колбу объемом 1 дм<sup>3</sup> и тщательно перемешивают.

**Раствор аммония лимоннокислого** (трехзамещенного, ГОСТ 9464) **с массовой долей 5 %:** 50 г реактива растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до 1000 см<sup>3</sup>. Полученный раствор очищают от следов меди.

**Раствор аммония молибденовокислого** (для титриметрического определения нитратного азота в минеральных удобрениях), готовят

следующим образом: 30 г молибденовокислого аммония четырехводного (ГОСТ 3765, ч. д. а.) растворяют в 500 см<sup>3</sup> воды при температуре +50 °С, раствор охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доводят объем до метки водой и тщательно перемешивают.

**Раствор аммония углекислого концентрации 10 г/дм<sup>3</sup> с рН = 9,0:** 10,0 (± 0,1) г углекислого аммония растворяют в воде и доводят объем до 1 дм<sup>3</sup>. Раствор тщательно перемешивают и измеряют его рН. До указанной величины рН = 9 доводят, прибавляя углекислый аммоний (если рН выше 9), или водный аммиак (если рН ниже 9). После установления требуемого рН титрованием проверяют концентрацию углекислого аммония в растворе. Для этого в 3 конические колбы отбирают по 5 см<sup>3</sup> приготовленного раствора, прибавляют по 50 см<sup>3</sup> воды, 2 капли метилового оранжевого и титруют раствором соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup> до перехода желтой окраски в оранжевую. Точную концентрацию раствора углекислого аммония ( $c_2$ ), моль/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:  $c_2 = c_1 V_2 / V_1$  где  $c_1$  — концентрация раствора HCl, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_1$  — объем раствора углекислого аммония, отобранный для титрования, см<sup>3</sup>;  $V_2$  — объем раствора HCl, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>.

Допускается использование раствора углекислого аммония концентрации (0,198–0,222) моль/дм<sup>3</sup>. Если концентрация выше заданной — добавляют воду, если ниже — углекислый аммоний. Затем снова измеряют величину рН и проверяют концентрацию раствора.

**Раствор аммония уксуснокислого CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 1,0 н. с рН 7,0:** поскольку кристаллический ацетат аммония гигроскопичен и может быть загрязнен СО-кальция, следует готовить реактив, смешивая уксусную кислоту и аммиак. Для этого измерительным цилиндром отмеряют 57 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты ( $d = 1,05$ ), разбавляют дистиллированной водой в мерном стакане до 800 см<sup>3</sup>, нейтрализуют 25%-м раствором аммиака до рН 7,0 (по рН-метру), затем доводят водой до метки и перемешивают. Реактив долго не хранится, его следует готовить перед проведением определения.

**Раствор аммония уксуснокислого концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup> (с рН 6,7–7,0)** готовят из расчета 77 г уксуснокислого аммония (х. ч. или ч. д. а., ГОСТ 3117), взвешенного с погрешностью не более 0,1 г на 1000 см<sup>3</sup> раствора и измеряют рН. Если значения рН меньше или больше, требуемое значение рН получают прибавлением раствора аммиака или раствора уксусной кислоты с массовой долей 10 %.

**Раствор аммония хлористого (ГОСТ 3773) с массовой концентрацией азота 0,1 мг/см<sup>3</sup>:** 0,382 г хлористого аммония растворяют в неболь-

шом количестве дистиллированной воды без аммиака, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доливают до метки водой, затем перемешивают.

**Раствор аскорбиновой кислоты массовой концентрации 0,2 г/дм<sup>3</sup>:** 0,2 г аскорбиновой кислоты, взвешенной с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в дистиллированной воде (ГОСТ 6709) и доводят объем до 1000 см<sup>3</sup>. Раствор готовят в день проведения анализа.

**Раствор бария хромовокислого BaCrO<sub>4</sub> 0,05 М в растворе HCl 1,5 М:** 12,7 г BaCrO<sub>4</sub> растворяют в 1 дм<sup>3</sup> 1,5 М раствора HCl. Если при растворении и суточном настаивании получают мутный раствор хромата бария, его фильтруют.

**Раствор буферный аммонийный (рН 10) с MgCl<sub>2</sub>:** в 113 см<sup>3</sup> концентрированного аммиака растворяют 8,3 г NH<sub>4</sub>Cl, доводят объем до 900 см<sup>3</sup>. Затем берут 10 см<sup>3</sup> 10%-го раствора MgCl<sub>2</sub>, прибавляют 40 см<sup>3</sup> воды, 10 см<sup>3</sup> этого буферного раствора, прибавляют на кончике пера хромогена черного Т и 3 капли кислотного хрома темно-синего и титруют 10%-м раствором трилона В до чисто-синей окраски. Этот оттитрованный раствор прибавляют ко всему буферному раствору, доводят объем до 1 дм<sup>3</sup> и перемешивают.

**Раствор буферный ацетат-аммонийный 1 М с рН 4,8:** для приготовления 1000 см<sup>3</sup> необходимо 108 см<sup>3</sup> 98%-й CH<sub>3</sub>COOH и 75 см<sup>3</sup> 25%-го раствора NK<sub>4</sub>OH добавить к 800–900 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, перемешать, измерить рН и, если необходимо, довести его до 4,8, после чего раствор водой довести до 1000 см<sup>3</sup>.

**Раствор буферный ацетатный (рН 5,0):** 272 г кристаллического уксуснокислого натрия (CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O) растворяют в бидистиллированной воде, вносят 58 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты и доводят объем до 1000 см<sup>3</sup> бидистиллированной водой.

Определение чистоты реактива: к 10 см<sup>3</sup> приготовленного буферного раствора добавляют 1 см<sup>3</sup> 0,04%-го раствора дитизона в четыреххлористом углероде и встряхивают. Если ярко-зеленая окраска дитизона изменилась, то весь ацетатный буферный раствор обрабатывают в делительной воронке 0,04%-м раствором дитизона в CCl<sub>4</sub>. Затем очищенный буферный раствор промывают в делительной воронке четыреххлористым углеродом для удаления следов дитизона.

**Раствор буферный фосфатный с бромистым калием:** 30 г однозамещенного фосфорнокислого калия (ГОСТ 4198), 60 г двузамещенного фосфорнокислого натрия (ГОСТ 4172. х. ч.) и 100 г калия бромистого (ГОСТ 4160) растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают водой до метки, перемешивают и фильтруют в темную склянку с притертой пробкой.

**Раствор гидроксилamina солянокислого 5%-го:** 50 г солянокислого гидроксилamina растворяют в 950 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

**Раствор гипохлорита натрия (запасной).** В стакан вместимостью 500 см<sup>3</sup> наливают 255 см<sup>3</sup> дистиллированной воды без аммиака и при перемешивании добавляют 150,0 г хлорной извести. В другой стакан вместимостью 1000 см<sup>3</sup> наливают 255 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и при перемешивании вводят 105,0 г углекислого натрия. Затем содержимое обоих стаканов смешивают. Масса сначала становится густой, а затем — более жидкой. Суспензию оставляют на 1–2 суток, после чего осторожно сливают верхний прозрачный слой в склянку из темного стекла. Раствор можно хранить в холодильнике до 1 года.

В приготовленном растворе необходимо определить концентрацию активного хлора. Для этого 1 см<sup>3</sup> запасного раствора разбавляют дистиллированной водой в конической колбе вместимостью 250 см<sup>3</sup> до 100 см<sup>3</sup>. К раствору добавляют 20 см<sup>3</sup> раствора с массовой долей йодистого калия 10 %, 10 см<sup>3</sup> раствора с массовой долей серной кислоты 10 % и оттитровывают выделившийся свободный йод раствором тиосульфата с (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0,1 моль/дм<sup>3</sup> до исчезновения желтой окраски. 1 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата 0,1 моль/дм<sup>3</sup> соответствует 0,0035 г свободного хлора.

**Раствор гипохлорита натрия\* (запасной):** 150 г хлорной извести помещают в химический стакан емкостью 1 дм<sup>3</sup>; прибавляют 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и перемешивают. 150 г углекислого натрия помещают в стакан емкостью 500 см<sup>3</sup> и растворяют в 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор углекислого натрия вливают в раствор хлорной извести при непрерывном помешивании. Полученную смесь оставляют на сутки для отстаивания, затем надосадочную жидкость сливают и отфильтровывают.

Концентрация активного иона Cl в растворе гипохлорита натрия устанавливается титрованием. Для этого в колбу или стакан на 100 см<sup>3</sup> берут 1 см<sup>3</sup> приготовленного раствора гипохлорита натрия, разбавляют дистиллированной водой до объема 40–50 см<sup>3</sup>, прибавляют 2 г йодистого калия и 10 см<sup>3</sup> 1 н. раствора соляной кислоты. Образовавшийся йод титруют 0,1 н. раствором серноватистокислого натрия до исчезновения вишневого окраски (1 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора серноватистокислого натрия соответствует 0,00355 г хлора).

Массовую долю активного хлора ( $x$ , %) в запасном растворе гипохлорита натрия вычисляют по формуле  $x = 0,00355 \cdot v \cdot 100$ , где  $v$  — объем раствора серноватистокислого натрия, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>.

**Раствор гипохлорита натрия\*\*:** 100 г хлорной извести тщательно перемешать в фарфоровом стакане с 100–150 см<sup>3</sup> воды, добавить при

постоянном помешивании раствор 70 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 170  $\text{см}^3$  воды. При прибавлении раствора соды сначала получается густая масса, которая разжижается, так как образуются растворимые соли гипохлорита натрия и хлористый натрий. Раствор отделить от осадка  $\text{CaCO}_3$  фильтрованием через воронку Бюхнера с плотняным фильтром. Прозрачный фильтрат содержит 3–5 % гипохлорита натрия. В полученном растворе гипохлорита определить концентрацию активного хлора: 1  $\text{см}^3$  раствора  $\text{NaClO}$  разбавить водой до 50  $\text{см}^3$ , добавить 2–3 г  $\text{KI}$  и 3  $\text{см}^3$  концентрированной  $\text{HCl}$ . Выделившийся йод оттитровать гипосульфитом натрия до исчезновения фиолетовой окраски. 1  $\text{см}^3$  0,1 н. гипосульфита натрия соответствует 0,0035 г активного хлора. Рабочий раствор гипохлорита должен содержать 1 % активного хлора. Реактив хранить в холодильнике в темной посуде, срок годности — 1 месяц.

**Раствор гипса.** Навеску химически чистого гипса 3 г растворяют в 1  $\text{дм}^3$  дистиллированной воды в течение 3–4 ч при частом помешивании и фильтруют через плотный фильтр. Берут аликвоту фильтрата (100  $\text{см}^3$ ) и осаждают в кальций щелочной смесью (как описано в методе). Избыток щелочной смеси оттитровывают 0,1 н.  $\text{HCl}$ . Нормальность раствора гипса находят по уравнению  $N_{\text{Ca}} = (N_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}} - N_{\text{K}} \cdot V_{\text{K}}) / V_{\text{ат}}$ .

**Раствор дитизона в четыреххлористом углеводе (ГОСТ 20288 ч. д. а.) с массовой долей 0,04 % (основной):** 40 мг дитизона (ГОСТ 10165 ч. д. а.) помещают в делительную воронку, приливают 100  $\text{см}^3$   $\text{CCl}_4$  и растворяют энергичным встряхиванием. В полученный раствор добавляют 100  $\text{см}^3$  0,1%-го раствора аммиака и встряхивают 2–3 мин. Дитизон переходит в неорганическую фазу, окрашивая аммиачный раствор в оранжевый цвет. Удаляют органический слой, а аммиачный раствор дитизона промывают несколько раз небольшими порциями (по 5–10  $\text{см}^3$ ) четыреххлористого углевода до возникновения зеленой окраски. К полученному аммиачному раствору дитизона приливают 2,5  $\text{см}^3$  разбавленного раствора серной кислоты, встряхивают, добавляют 100  $\text{см}^3$   $\text{CCl}_4$  и снова встряхивают. Органическую фазу сливают в чистую делительную воронку и промывают несколько раз бидистиллированной водой для удаления серной кислоты. Раствор дитизона фильтруют в темную склянку и хранят в холодильнике.

В день проведения анализа готовят **рабочий 0,0012%-й раствор дитизона:** 15  $\text{см}^3$  основного 0,04%-го раствора дитизона помещают в мерную колбу объемом 500  $\text{см}^3$  и доливают до метки четыреххлористым углеводом.

**Раствор дитизона в четыреххлористом углеводе с массовой долей 0,05 % (основной):** 50 мг дитизона (ГОСТ 10165 ч. д. а.) помещают в де-

лительную воронку объемом 250 см<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> СС1<sub>4</sub> и растворяют энергичным встряхиванием. В полученный раствор добавляют 100 см<sup>3</sup> 0,1%-го раствора аммиака и встряхивают 2–3 мин. Дитизон переходит в неорганическую фазу, окрашивая аммиачный раствор в оранжевый цвет. Удаляют органический слой, а аммиачный раствор дитизона промывают несколько раз небольшими порциями (по 5–10 см<sup>3</sup>) четыреххлористого углерода до возникновения зеленой окраски. К полученному аммиачному раствору дитизона приливают 2,5 см<sup>3</sup> разбавленного раствора серной кислоты, встряхивают, добавляют 100 см<sup>3</sup> СС1<sub>4</sub> и снова встряхивают. Органическую фазу сливают в чистую делительную воронку и промывают несколько раз бидистиллированной водой для удаления серной кислоты. Раствор дитизона фильтруют в темную склянку и хранят в холодильнике.

**Раствор дифениламина (индикатор):** 0,5 г дифениламина растворяют в 100 см<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $d = 1,84$ ), к раствору медленно добавляют 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

**Раствор диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде:** 332 г диэтилдитиокарбамата натрия (ГОСТ 8864 х. ч.) помещают в делительную воронку, добавляют 500 см<sup>3</sup> четыреххлористого углерода (ГОСТ 20288 ч. д. а.), 50 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого свинца (486 мг азотнокислого свинца (ГОСТ 4236) растворяют в 100 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды). Содержимое воронки встряхивают в течение 5 мин. После разделения фаз нижний органический слой фильтруют через сухой очищенный от микроэлементов фильтр. Хранят в склянке из темного стекла в холодильнике.

**Раствор железа (II) сернокислого 7-водного (ГОСТ 4148, ч. д. а.) концентрации 0,2 моль/дм<sup>3</sup> (0,2 н):** готовят следующим образом: 55,6 г железа (II) сернокислого смывают 100 см<sup>3</sup> воды в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, добавляют 8 г хлористого натрия, 100 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты, разбавленной 1:1 и 500 см<sup>3</sup> воды; после растворения соли объем раствора доводят водой до метки и перемешивают.

**Раствор КМnO<sub>4</sub> 0,1 н (для установления титра соли Мора):** раствор готовится обычным методом, а его титр устанавливается по 0,1 н раствору перекристаллизованного шавелевокислого натрия (Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

**Раствор калия-натрия виннокислого (сегнетовой соли) 50 %:** 50 г соли растворяют в 50 см<sup>3</sup> безаммиачной дистиллированной воды. Проверяют приготовленный раствор на содержание иона аммония, добавляя реактив Несслера. В случае его присутствия в раствор прибавляют КОН или NaOH (до щелочной реакции по фенолфталеину), после чего растворяют пятят до начала образования корки солей на стенках стакана.

Раствор разбавляют безаммиачной водой до прежнего объема и повторяют пробу на ион аммония. Для связывания следов аммиака в раствор сегнетовой соли приливают 5 см<sup>3</sup> реактива Несслера.

**Раствор калия хлористого 1 М:** 74,5 г хлористого калия растворяют в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной безаммиачной воды. При загрязнении хлористого калия аммонийными солями раствор кипятят с КОН, затем соль перекристаллизовывают. Раствор не должен окрашиваться при добавлении фенолфталеина и реактива Несслера.

**Раствор калия хлористого (КС1) концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup> (1 н) (с рН 5,6-6,0):** 75 г хлористого калия (ГОСТ 4234, х. ч. или ч. д. а.), взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в дистиллированной воде (ГОСТ 6709) и доводят объем до 1000 см<sup>3</sup> и измеряют рН. При необходимости заданное значение рН получают прибавлением раствора гидроокиси калия (ГОСТ 24363 х. ч. или ч. д. а., раствор массовом концентрации 100 г/дм<sup>3</sup>) или раствора соляной кислоты (по ГОСТ 31181 х. ч. или ч. д. а., раствор с массовой долей 10 %).

**Раствор калия хлористого с концентрацией хлорида 0,1 моль/дм<sup>3</sup>:** 7,456 г хлористого калия, прокаленного до постоянной массы при температуре +500 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. В случае помутнения, образования хлопьев, осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

**Раствор калия хлористого концентрации с (КС1) = 0,01 моль/дм<sup>3</sup> (0,01 н):** 0,746 г хлористого калия (ГОСТ 4234, х. ч.), прокаленного до постоянной массы при температуре +500 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают.

**Раствор калия хромовокислого К<sub>2</sub>Сг<sub>2</sub>О<sub>7</sub> 0,4 н в разбавленной 1:1 серной кислоте (хромовая смесь):** 40 ± 0,1 г тонко измельченного в ступке двуххромовокислого калия растворяют в дистиллированной воде, отфильтровывают через бумажный фильтр в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup>, доводят до метки, переносят раствор в фарфоровый стакан на 1 дм<sup>3</sup> или в колбу из термостойкого стекла, куда осторожно приливают 1 дм<sup>3</sup> концентрированной Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Во избежание сильного разогревания и разбрызгивания жидкости при смешивании серную кислоту приливают к водному раствору Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> частями с интервалами 15–20 мин и при осторожном перемешивании. Смесь накрывают стеклом и оставляют

до полного охлаждения, вновь тщательно перемешивают и переливают в склянку из темного стекла с притертой пробкой для хранения.

**Раствор кальция углекислого концентрации  $c(1/2 \text{Ca}^{2+}) = 0,6$  моль/дм<sup>3</sup> (0,6 н):** 30,02 г углекислого кальция (ГОСТ 4530, х. ч.), высушенного до постоянной массы при температуре +100...+105 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, приливают 120 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты с массовой долей 25 % и после полного растворения навески приливают 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. В раствор добавляют 75 г хлористого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, дистиллированной водой доводят объем до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

**Раствор кальция углекислого концентрации  $c(1/2 \text{Ca}^{2+}) = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup> (0,05 н):** 2,502 г углекислого кальция (ГОСТ 4530, х. ч.), высушенного до постоянной массы при температуре +100...+105 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1 дистиллированной водой. После полного растворения навески дистиллированной водой доводят объем до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 месяцев.

**Раствор кальция хлористого концентрации  $c(1/2 \text{Ca}^{2+}) = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup> (0,05 н):** 2,497 г кальция хлористого (ГОСТ 4530, х. ч.), высушенного до постоянной массы при температуре +105 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г и помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>. Приливают 10 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты с массовой долей 25 % и после растворения навески доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. В случае помутнения, образования хлопьев, осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

**Раствор комплекса бария с нитхромазо:** 0,3893 г реактива (нитхромазо кислоты) растворить в 100 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. 0,1222 г ВаСl<sub>2</sub> · 2Н<sub>2</sub>О растворить в 100 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. Перед анализом в мерную колбу на 200 см<sup>3</sup> взять по 5 см<sup>3</sup> этих растворов, добавить 10 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора НСl, 80 см<sup>3</sup> воды, 100 см<sup>3</sup> ацетона или этилового спирта и перемешать.

**Раствор магния (хлористого) концентрации  $c(1/2 \text{Mg}^{2+}) = 0,2$  моль/дм<sup>3</sup> (0,2 н):** 4,031 г окиси магния (ГОСТ 4526, ч. д. а.), прокаленной до постоянной массы при температуре +500 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>,

приливают 80 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты с массовой долей 25 % и после полного растворения навески приливают 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Добавляют в раствор 75 г хлористого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, дистиллированной водой доводят объем до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

**Раствор магния (хлористого) концентрации  $c(1/2 \text{Mg}^{2+}) = 0,025$  моль/дм<sup>3</sup> (0,025 н):** в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> помещают 0,504 г окиси магния (ГОСТ 4526, ч. д. а.), прокаленной до постоянной массы при температуре +500 °С, и взвешенной с погрешностью не более 0,001 г, и приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной дистиллированной водой 1:1 (или с массовой долей 25 %). После полного растворения навески дистиллированной водой доводят объем до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 месяцев.

**Раствор натрия серноватистоокислого ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) или тиосульфата (ГОСТ 4215), с массовой долей 50 %.** 50 г реактива растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до 100 см<sup>3</sup>. Делают проверку на чистоту.

**Раствор натрия сернокислого концентрации  $c(1/2 \text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2$  моль/дм<sup>3</sup> (0,2 н):** 14,2 г безводного сернокислого натрия, высушенного до постоянной массы при температуре +100...+105 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 месяцев. В случае помутнения, образования хлопьев, осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

**Раствор натрия сернокислого с массовой концентрацией серы 0,1 мг/см<sup>3</sup>:** 0,443 г безводного сернокислого натрия (ГОСТ 4166), высушенного до постоянной массы при температуре +100... +105 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяют в растворе хлористого калия концентрации 1,0 моль/дм<sup>3</sup>, доводя объем раствора до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 3 месяцев.

**Раствор натрия сернистокислого (щелочного):** (40,0 + 0,1) г безводного или (80,0 ± 0,1) г семиводного сернистокислого натрия растворяют в 700 см<sup>3</sup> воды. (10,0 ± 0,1) г гидроокиси калия растворяют в 300 см<sup>3</sup> воды. Приготовленные растворы смешивают.

**Раствор натрия уксуснокислого с массовой долей 20 %:** 200 г реактива (натрия лимоннокислого пятиводного) растворяют в 800 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. Полученный раствор очищают от меди и хранят в холодильнике не более 1 месяца.

**Раствор натрия уксуснокислого концентрации 1,0 моль/дм<sup>3</sup> (с рН 8,3–8,4):** (82,0 ± 0,1) г безводного или (136,0 ± 0,1) г трехводного уксуснокислого (СН<sub>3</sub>СООNa–3Н<sub>2</sub>О) растворяют в 4–500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, переносят в мерную колбу емкостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят до метки водой. Для проверки рН берут пипеткой 20 см<sup>3</sup> приготовленного раствора, прибавляют 1 каплю фенолфталеина. Окраска раствора должна быть слабо-розовой. Если окраски нет (рН менее 8,3), прибавляют по каплям раствор гидроокиси натрия концентрации 100 г/дм<sup>3</sup>, если окраска слишком интенсивная (если больше 8,4) — прибавляют по каплям раствор уксусной кислоты с массовой долей 10 %. Раствор готовят непосредственно перед проведением анализа.

При отсутствии уксуснокислого натрия раствор готовят смешением равных объемов растворов уксусной кислоты молярной концентрации 2 моль/дм<sup>3</sup> и гидроокиси натрия с концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup>. Требуемое значение рН устанавливают так же, как описано выше. Раствор хранят не более 3 месяцев.

**Раствор натрия хлористого концентрации 0,05 моль/дм<sup>3</sup>:** 2,922 г хлористого натрия (х. ч. по ГОСТ 4233), прокаленного до постоянной массы при температуре +500 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяют в растворе уксуснокислого аммония концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>, доводя объем до метки. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. При появлении мути или осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

**Раствор натрия хлористого концентрации 0,1 моль/дм<sup>3</sup>:** 5,844 г хлористого натрия (х. ч. по ГОСТ 4233), прокаленного до постоянной массы при температуре +500 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г и растворяют в этиловом спирте, разбавленном дистиллированной водой 1:1, доводя объем до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. При появлении мути или осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

**Раствор, окрашивающий на присутствие аммиака (запасной):** 56,7 г салициловокислого натрия, 16,7 г виннокислого калия-натрия и 26,7 г гидроокиси натрия помещают в стакан из термостойкого стекла, растворяют в 700 мм дистиллированной воды и кипятят 20 мин для удаления

аммиака. После охлаждения в раствор добавляют 0,4 г нитропруссидного натрия. После его растворения объем доводят до 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой. Раствор хранят не более 2 месяцев в холодильнике в склянке из темного стекла.

**Раствор, окрашивающий с хромазулолом С (запасной):** 326 г уксуснокислого натрия (ГОСТ 199, х. ч. или ч. д. а.), взвешенного с погрешностью не более 1 г, растворяют в примерно 800 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, приливают 5 см<sup>3</sup> концентрированной уксусной кислоты (по ГОСТ 61, х. ч. или ч. д. а.) и тщательно перемешивают. В полученной буферной смеси растворяют 1 г хромазулола С, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, дистиллированной водой доводят объем до 1000 см<sup>3</sup>, тщательно перемешивают и оставляют до следующего дня. Затем раствор фильтруют через складчатый бумажный фильтр и переливают в склянку из темного стекла с притертой пробкой. Раствор хранят не более 3 месяцев.

**Раствор олова хлористого:** на аналитических весах берут навеску соли SnCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O — 0,25 г (или SnCl<sub>2</sub> — 200 мг), помещают в стеклянную пробирку, приливают 10 см<sup>3</sup> 10%-го раствора HCl в пробирке, которую ставят на водяную баню (в химический стакан с водой) и кипятят до полного растворения навески. Используют только свежеприготовленный реактив.

**Раствор пирогаллола:** 12 г пирогаллола растворяют в 50 см<sup>3</sup> воды, отдельно 180 г КОН растворяют в 300 см<sup>3</sup> воды. Оба раствора смешивают, переносят в склянку Тищенко и присоединяют с помощью резиной и стеклянной трубок к бутылки с раствором соли Мора.

**Раствор поливинилового спирта массовой концентрации 20 г/дм<sup>3</sup>:** в коническую колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> помещают 20 г поливинилового спирта, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, приливают 1000 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, закрывают колбу резиновой пробкой с клапаном Бунзена и нагревают на водяной бане при периодическом помешивании до полного растворения поливинилового спирта. Если раствор получается мутным, его фильтруют через бумажный фильтр. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 месяца. При появлении мути раствор следует профильтровать.

Допускается вместо раствора поливинилового спирта использовать раствор желатина массовой концентрации 5 г/дм<sup>3</sup>, приготовленный в день проведения анализа.

**Раствор с ксиленоловым оранжевым (запасной):** 10,9 г уксуснокислого натрия, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяют в 500 см<sup>3</sup> дистиллиро-

ванной воды. Затем прибавляют 58 см<sup>3</sup> концентрированной уксусной кислоты, перемешивают, в полученном растворе растворяют 0,4 г кислородоого оранжевого, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, и дистиллированной водой доводят объем раствора до метки. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 месяца.

**Раствор 8-оксихинолина:** (2,50±0,01) г 8-оксихинолина (ГОСТ 5841 «ч.») помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, добавляют приблизительно 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 3 см<sup>3</sup> серной кислоты, растворяют реактив и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор хранят не более 1 месяца.

**Раствор ПАН [1-(2-пиридилазо)-2-нафтол-индикатор]** с массовой долей 0,2 %: для проведения анализа пригоден реактив, имеющий оранжево-красный цвет. Реактив темно-коричневого цвета очищают от примесей перекристаллизацией из спирто-водной смеси. Для этого 10 г реактива растворяют при нагревании до кипения в 500 см<sup>3</sup> изопропилового или этилового спирта. После охлаждения раствор фильтруют через бумажный фильтр. Затем к подогретому до +60 °С фильтрату приливают 1 дм<sup>3</sup> воды той же температуры и оставляют на сутки при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают три раза 10–20 см<sup>3</sup> спирто-водной 1:2 смеси и сушат в течение 2 ч при температур +80 °С и затем еще в течение 2 ч при температуре +120 °С. Для приготовления 0,2 % раствора ПАН 2 г реактива помещают в стакан и растворяют в этиловом спирте или ацетоне стеклянной палочкой. Прозрачный раствор сливают в мерную колбу объемом 1000 см<sup>3</sup>, а оставшиеся частички растворяют в новой порции растворителя и присоединяют к раствору в мерной колбе. После растворения всей навески реактива объем доводят до метки растворителем, раствор перемешивают и фильтруют. Срок хранения не более 1 месяца.

**Раствор серебра азотнокислого AgNO<sub>3</sub> 0,01 н:** 1,7 г химически чистой соли AgNO<sub>3</sub> растворяют в дистиллированной воде и доводят в колбе а 100 см<sup>3</sup> до метки, после чего взбалтывают для перемешивания; 10 см<sup>3</sup> риготовленного раствора разбавляют до 100 см<sup>3</sup> и получают 0,01 н раствор. Титр азотнокислого серебра устанавливают по хлористому натрию: в три фарфоровые чашки помещают по 20 см<sup>3</sup> точно 0,1 н раствора хлористого натрия (фиксанал), прибавляют в каждую чашку по 2–3 капли хромово-кислого калия (10 % водный раствор) в качестве индикатора и титруют содержимое чашек из бюретки 0,1 н раствором AgNO<sub>3</sub> до появления устойчивого красноватого окрашивания (азотнокислое серебро добавляют по каплям). Для установления поправки к титру азотнокислого серебра берут среднее из результатов трех титрований.

**Раствор серебра азотнокислого концентрации 0,02 моль/дм<sup>3</sup>:** 3,4 г азотнокислого серебра (ГОСТ 1277, х. ч. или ч. д. а.), взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Точную концентрацию раствора проверяют титрованием. Для этого отбирают 10 см<sup>3</sup> раствора хлорида концентрации 0,01 моль/дм<sup>3</sup> в конечную колбу, приливают 1 см<sup>3</sup> раствора хромовокислого калия с массовой долей 10 % и титруют раствором азотнокислого серебра до перехода окраски от желтой к красно-бурой. Титрование проводят три раза и для расчета точной концентрации используют среднее арифметическое результатов трех титрований. Точную концентрацию раствора азотнокислого серебра ( $X$ ), моль/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле  $X = 0,01 \cdot V_2 / V_1$ , где 0,01 — концентрация раствора хлорида, взятого для титрования, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_2$  — объем раствора хлорида, взятый для титрования, см<sup>3</sup>;  $V_1$  — объем раствора азотнокислого серебра, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>.

Раствор хранят в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой. Концентрацию раствора проверяют титрованием не реже одного раза в неделю.

**Раствор серной кислоты 0,1 н:** 2,8 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты влить в дистиллированную воду и довести объем до 1 дм<sup>3</sup>. Концентрацию приготовленной кислоты проверить титрованием раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Допускается для анализа нормальность кислоты от 0,09 до 0,11 н.

**Раствор серной кислоты 0,5 н:** 14 см<sup>5</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $d = 1,84$ ) помещают в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup>, приливают 800 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и после охлаждения доводят до метки дистиллированной водой. Перемешивают.

**Раствор серной кислоты 2 н:** 56 см<sup>3</sup> концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> помещают в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup>, приливают 800 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, перемешивают и после охлаждения доводят до метки дистиллированной водой. Перемешивают.

**Раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1%-й: 5,6 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4конц</sub> ( $d = 1,84$ )** наливают в мерную колбу емкостью 1 дм<sup>3</sup>, в которую предварительно наливают 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Доводят до метки и взбалтывают.

**Раствор соли Мора** концентрации с [(NH<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub> FeSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O] = 0,1 моль/дм<sup>3</sup> или раствора железа (II) сернокислого 7-водного концентрации с (FeSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O) = 0,1 моль/дм<sup>3</sup>: (40,0 ± 0,1) г соли Мора (ГОСТ 4208) или (27,8 ± 0,1) г семиводного сернокислого железа (II) (ГОСТ 4148) растворяют в 700 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты концентрации с (1/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1 моль/дм<sup>3</sup>, фильтруют через двойной складчатый фильтр в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят объем до метки

водой. Концентрацию раствора проверяют титрованием по раствору марганцовокислого калия концентрации  $c(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>, приготовленному из стандарт-титра. Для титрования в три конические колбы отмеривают с помощью бюретки по 10 см<sup>3</sup> приготовленного раствора восстановителя, приливают по 1 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, 50 см<sup>3</sup> воды и титруют раствором марганцовокислого калия концентрации до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Для вычисления коэффициента поправки используют среднее арифметическое значение результатов трех титрований.

Коэффициент поправки  $K$  вычисляют по формуле  $K = V_1 / V$ , где  $V_1$  — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;  $V$  — объем раствора восстановителя, отобранный для титрования, см<sup>3</sup>.

Раствор хранят в бутылки из темного стекла, к которой с помощью сифона присоединяют бюретку. Для предохранения раствора от окисления кислородом воздуха к бутылки присоединяют склянку Тищенко со щелочным раствором сернистокислого натрия. Коэффициент поправки проверяют не реже чем через 3 дня.

**Раствор соли Мора 0,2 н**  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ : 80 г соли Мора (ГОСТ 4208) заливают 1 н раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20 см<sup>3</sup> концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1 дм<sup>3</sup> воды) на 2/3 объема колбы. Раствор перемешивают до полного растворения соли, отфильтровывают через складчатый фильтр, добавляют дистиллированную воду до метки и перемешивают. Хранят в бутылки, снабженной сифоном со стеклянным краном для подачи в бюретку и склянкой Тищенко со щелочным раствором пирогаллола для предохранения раствора соли Мора от окисления кислородом воздуха.

Титр соли Мора сравнительно неустойчив, несмотря на пирогалловый предохранитель, так как в ее состав входит закисное железо, поэтому титр необходимо проверять каждый раз перед началом работы.

*Определение нормальности соли Мора.* В коническую колбу на 250 см<sup>3</sup> пипеткой вносят 1 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, прибавляют из бюретки 10 см<sup>3</sup> рабочего раствора соли Мора и приливают цилиндром 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и оттитровывают 0,1 н раствором  $\text{KMnO}_4$  до слабо-розовой окраски.

Титр соли Мора равен  $a \cdot b/v$ , где  $a$  — количество  $\text{KMnO}_4$ , пошедшее на титрование 10 см<sup>3</sup> соли Мора, см<sup>3</sup>;  $b$  — титр  $\text{KMnO}_4$ ;  $v$  — количество соли Мора, взятое для титрования раствором перманганата, см<sup>3</sup>.

**Раствор соляной кислоты НС1 0,1 н.** Готовят из фиксаля или следующим образом: в мерную колбу на 1 дм<sup>3</sup> налить 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, прилить 8,2 см<sup>3</sup> концентрированной  $\text{HCl}$  ( $d = 1,19$ ). Довести до метки водой и хорошо взболтать. Установить нормальность

приготовленной кислоты по буре, янтарной кислоте, щавелевой кислоте или по щелочи известной нормальности. Для этого взять 10 см<sup>3</sup> приготовленного раствора HCl и оттитровать по фенолфталеину (2–3 капли) из бюретки 0,1 н щелочью точно установленной концентрации до слабо-розовой окраски. Нормальность кислоты рассчитать по формуле:  $N_k = V_{щ} \cdot N_{щ} : V_k$ , где:  $V_{щ}$  — объем щелочи (см<sup>3</sup>), пошедшей на титрование,  $V_k$  — объем кислоты, см<sup>3</sup>,  $N_{щ}$  — нормальность щелочи.

**Раствор соляной кислоты концентрации с (HCl) = 0,2 моль/дм<sup>3</sup>:** 16 см<sup>3</sup> соляной кислоты (ГОСТ 3118) вливают при перемешивании в воду и доводят объем водой до 1 дм<sup>3</sup>. Точную концентрацию полученного раствора устанавливают титрованием. Для этого в 3 конические колбочки отбирают по 5 см<sup>3</sup> приготовленного раствора, прибавляют по 50 см<sup>3</sup> воды, 2 капли фенолфталеина (по ТУ 6-09-5360 концентрации 10 г/дм<sup>3</sup> в этаноле) и титруют раствором гидроокиси натрия (ГОСТ 4328) концентрации с (NaOH) = 0,1 моль/дм<sup>3</sup> до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Вычисление точной концентрации с, используя среднее арифметическое значение трех титрований, проводят по уравнению:  $c = c_1 \cdot V : V_1$ , где  $c_1$  — концентрация раствора гидроокиси натрия, моль/дм<sup>3</sup>,  $V$  — объем раствора гидроокиси натрия, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;  $V_1$  — объем раствора соляной кислоты, отобранный для титрования, см<sup>3</sup>.

**Раствор HCl\* 0,2 н:** готовят из фиксанала или 16,4 см<sup>3</sup> концентрированной HCl ( $d = 1,19$ ) наливают в мерную колбу 1 дм<sup>3</sup>, в которую предварительно наливают 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Доводят до метки водой и хорошо взбалтывают. Нормальность кислоты должна быть в пределах от 0,190 до 0,21.

**Раствор соляной кислоты HCl 10 % -й:** на приготовление 1 дм<sup>3</sup> раствора этой концентрации расходуется 236,4 см<sup>3</sup> концентрированной HCl ( $d = 1,19$ ).

**Раствор стронция хлористого массовой концентрации 20 мг/см<sup>3</sup>:** 60,8 г 6-водного хлористого стронция (ГОСТ 4140, ч. д. а.), взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 600 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, приливают 250 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты (ГОСТ 3118, х. ч. или ч. д. а.), дистиллированной водой доводят объем раствора до 1000 см<sup>3</sup> и тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

**Раствор стронция хлористого массовой концентрации 30 мг/см<sup>3</sup>:** 91,2 г 6-водного хлористого стронция (ГОСТ 4140, «ч. д. а.»), взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, приливают 400 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты (ГОСТ 3118, х. ч. или ч. д. а.), охлаждают и дистиллированной водой

доводят объем раствора до 1000 см<sup>3</sup> и тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

**Раствор титанового желтого массовой концентрации 0,5 г/дм<sup>3</sup>:** 0,5 г титанового желтого, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают и фильтруют через складчатый бумажный фильтр. Раствор хранят в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой в холодильнике не более недели.

**Раствор трилона Б 0,01 М:** 0,930 г заводского реактива трилона Б растворяют в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды. Титр устанавливают по раствору сернокислого магния, приготовленного из фиксаналя. Для проверки титра трилона Б 20 см<sup>3</sup> раствора сернокислого магния переносят пипеткой в коническую колбу емкостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 5 см<sup>3</sup> аммиачного буфера, 10–15 мг хромогена черного и титруют раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски в голубую. Аммиачный буфер — 70 г NH<sub>4</sub>Cl растворяют в дистиллированной воде, добавляют 570 см<sup>3</sup> 25%-го раствора NH<sub>4</sub>OH и объем доводят до 1 дм<sup>3</sup>.

**Раствор трилона Б 0,1 М:** 9,3 г трилона Б растворить в 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды. Титр устанавливается по раствору сернокислого магния, приготовленного из фиксаналя. Для проверки титра трилона Б 20 см<sup>3</sup> приготовленного раствора сернокислого магния перенести пипеткой в коническую колбу емкостью 250 см<sup>3</sup>, прибавить 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 5 см<sup>3</sup> аммиачного буфера, 10–15 мг хромогена черного и титровать раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски в голубую.

**Раствор трилона Б концентрации с (1/2Na<sub>2</sub>ЭДТА) = 0,05 моль/дм<sup>3</sup> (0,05 н):** 9,3 г трилона Б (соли динатриевой этилендиамина-N, N, N, N-тетрауксусной кислоты двухводной, ГОСТ 10652, ч. д. а.) взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают и устанавливают точную концентрацию раствора титрованием. Для этого в химический стакан отбирают по 5 см<sup>3</sup> раствора кальция (0,05 н) и раствора магния (0,025 н). Стакан помещают на магнитную мешалку и при перемешивании добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 0,5 см<sup>3</sup> раствора гидроксиламина гидрохлорида, 2 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия, несколько кристаллов диэтилдитиокарбамата натрия, 2–3 капли раствора хрома кислотного темно-синего и титруют кальций до перехода розовой окраски в сиреневую. Затем нейтрализуют оттитрованный раст-

вор соляной кислотой, разбавленной 1:4 дистиллированной водой до исходной розовой окраски, стараясь, чтобы избыток кислоты не превышал 1–2 капель. Прибавляют 5 см<sup>3</sup> хлоридно-аммиачного буферного раствора и титруют магнией раствором трилона Б до перехода розовой окраски в синюю.

Аналогично титруют холостую пробу. При отсутствии магнитной мешалки титрование проводят в конической колбе, титруемый раствор перемешивают вручную.

Если трилон Б используют только для определения кальция, концентрацию устанавливают по раствору кальция. В качестве индикатора используют хром кислотный темно-синий или мурексид.

Точную концентрацию раствора трилона Б с (1/2 Na<sub>2</sub>ЭДТА) по кальцию или магнию ( $X$ ) в моль/дм<sup>3</sup> вычисляют по формуле  $X = c \cdot 5 (V - V_0)$ , где  $c$  — концентрация раствора кальция или магния, моль/дм<sup>3</sup>; 5 — объем раствора кальция или магния, взятый для титрования, см<sup>3</sup>;  $V$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование раствора кальция или магния, см<sup>3</sup>;  $V_0$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование холостой пробы, см<sup>3</sup>. Допускается приготовление раствора трилона Б из стандарт-титра с(1/2 Na<sub>2</sub>ЭДТА) = 0,1 моль /дм<sup>3</sup> (0,1 н). Точную концентрацию раствора трилона Б\*устанавливают титрованием по раствору сернокислого магния. Для этого 5 см<sup>3</sup> раствора сернокислого магния концентрации с(1/2 MgSO<sub>4</sub>) = 0,1 моль/дм<sup>3</sup> отбирают пипеткой в химический стакан. Стакан помещают на магнитную мешалку и при перемешивании приливают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 5 см<sup>3</sup> хлоридно-аммиачного буферного раствора, 5 капель раствора хрома кислотного темно-синего и титруют раствором трилона Б до перехода окраски от розовой к синей. Титрование проводят три раза и для расчета точной концентрации используют среднее арифметическое результатов трех титрований.

Точную концентрацию трилона Б ( $X$ ), моль/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле  $X = 0,1 \cdot 5 / V$ , где 0,1 — концентрация раствора сернокислого магния, моль/дм<sup>3</sup>; 5 — объем раствора сернокислого магния, взятый для титрования, см<sup>3</sup>;  $V$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>.

**Раствор трилона Б с массовой долей 3 %:** в стакан приливают около 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, помещают 30 г трилона Б и растворяют при нагревании. Раствор переносят в мерную колбу объемом 1000 см<sup>3</sup> и после охлаждения доводят до метки дистиллированной водой.

**Раствор уксусной кислоты концентрации с (CH<sub>3</sub>COOH) = 0,5 моль/дм<sup>3</sup>:** 30 см<sup>3</sup> уксусной кислоты (ГОСТ 61) при перемешивании вливают

в мерную колбу с водой и доводят объем водой до 1 дм<sup>3</sup>. Концентрацию проверить титрованием раствором NaOH по фенолфталеину.

**Раствор Феллинга:** а) 40 г CuSO<sub>4</sub> растворяют в 960 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, фильтруют через бумажный фильтр; б) 200 г сегнетовой соли (калий, натрий виннокислый) растворяют в дистиллированной воде, прибавляют 150 г КОН или NaOH и доводят до 1 дм<sup>3</sup> (растворять рекомендуется в фарфоровом стакане, так как реакция сопровождается выделением тепла). При необходимости реактив фильтруют через асбестовый фильтр. Реактив лучше готовить непосредственно перед анализом.

**Раствор формальдоксима (основной):** в мерную колбу объемом 1000 см<sup>3</sup>, заполненную на 2/3 дистиллированной водой, помещают 123 г солянокислого гидроксилamina (ГОСТ 5456, ч. д. а.) и 172 см<sup>3</sup> 37%-го раствора формалина (ГОСТ 1625 «техн.»). Объем доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор хранят не более 1 месяца.

Рабочий раствор формальдоксима готовят в день проведения анализа. Для этого в мерную колбу объемом 500 см<sup>3</sup> помещают 100 см<sup>3</sup> основного раствора формальдоксима и доводят объем до метки дистиллированной водой.

**Раствор хрома кислотного темно-синего с массовой концентрацией 5 мг/см<sup>3</sup>:** 0,5 г хрома кислотного темно-синего взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> хлоридно-аммиачного буферного раствора и доводят объем до метки этиловым спиртом, разбавленным 1:4 дистиллированной водой. Раствор хранят в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой не более 6 месяцев.

**Реактив Грисса:** готовят смешиванием равных объемов растворов «а» и «б»:

«а»: 0,5 г сульфаниловой кислоты (сухого реактива, ч. д. а., ГОСТ 5821) растворяют в 150 см<sup>3</sup> 10%-го раствора уксусной кислоты (конц. х. ч., ГОСТ 61); «б»: 0,1 % раствор α-нафтиламина в уксусной кислоте: 0,1 г альфанафтиламина (ч. д. а., ГОСТ 8827) растворяют при нагревании в 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, фильтруют и смешивают со 150 см<sup>3</sup> 12%-го раствора уксусной кислоты (конц. х. ч., ГОСТ 61).

Перед употреблением одну часть раствора «а» смешивают с равной по объему частью раствора «б». Растворы «а» и «б» хранят отдельно.

Нитритный реактив должен быть бесцветным. Если он имеет розовую окраску (от присутствия нитритов), раствор взбалтывают с цинковой пылью и фильтруют.

**Реактив Несслера** — приготовление в лабораторных условиях: 17 г хлорной ртути (HgCl) растворить в 300 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и постепенно вливать струей в 35 % -й раствор йодистого калия (KI) до

тех пор, пока красный осадок йодистой ртути перестанет растворяться. Довести раствор до 1 дм<sup>3</sup> 20%-м раствором NaOH и снова прибавлять раствор хлорной ртути до появления не исчезающего осадка. Хорошо взболтать и оставить в темной, плотно закрытой склянке до просветления надосадочной жидкости. Можно отфильтровать через стеклянный фильтр № 3. Образцовый раствор для построения калибровочного графика 0,7640 х. ч. NH<sub>4</sub>C1 растворить в небольшом количестве дистиллированной воды, довести водой до 1 дм<sup>3</sup> в мерной колбе. В 1 см<sup>3</sup> этого раствора содержится 0,2 мг N. Для получения рабочего образцового раствора взять 25 см<sup>3</sup> в мерную колбу на 500 см<sup>3</sup> и долить дистиллированной водой до метки. В 1 см<sup>3</sup> этого раствора содержится 0,01 мг N.

**Сульфатмолибденовая жидкость ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):** 2,5 % раствор молибденовокислого аммония в серной кислоте, 25 г перекристаллизованного молибденовокислого аммония растворяют в 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при комнатной температуре или при нагревании не выше +60 °С; 280 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4конц</sub> ( $d = 1,84$ ) смешивают с 500 см<sup>3</sup>. После охлаждения смеси до комнатной температуры оба раствора сливают вместе, вливая раствор серной кислоты в раствор молибденовокислого аммония при постоянном помешивании. Доводят объем полученной смеси растворов дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>. Реактив хранят в темной склянке с притертой пробкой, хранение возможно в течение длительного времени.

**Хлоранилат бария:** смешать один объем 0,1%-го водного раствора хлораниловой кислоты с одним объемом 5%-го водного раствора BaCl<sub>2</sub>. После образования осадка раствор декантировать через фильтр и промыть водой до отсутствия реакции на хлор. Осадок для удаления воды промыть этиловым спиртом и высушить при +60 °С в вакуумном шкафу. Полученный осадок хлоранилата бария залить 80%-м изоамиловым спиртом в соотношении 1:8 и после 1 ч встряхивания отфильтровать на воронке Бюхнера под вакуумом, промыть этиловым спиртом и досушить в вакуумном шкафу.

**Хромовая смесь:** см. раствор калия хромовокислого K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; 0,4 н в разбавленной 1 : 1 серной кислоте.

**Фенилантраниловая кислота (индикатор):** 0,2 г кислоты растворяют в 100 см<sup>3</sup> 0,2%-го водного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Для лучшего смачивания порошка фенилантраниловой кислотой навеску предварительно растирают стеклянной палочкой в фарфоровой ступке с небольшим количеством 0,2%-го раствора соды до сметанообразного состояния, затем добавляют остальное количество раствора соды при тщательном перемешивании.

Антилогарифмы

Логарифмы	Пропорциональные части																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9								
00	1000	1002	1005	1007	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	2	2	2
01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	2	2
02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	2	2
03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	2	2
04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	2	2	2
05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	2	2	2
06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	2	2	2
07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	2	2	2
08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	2	2	3
09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	2	2	3
10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	2	2	3
11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	2	2	2	3
12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	2	2	2	3
13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	2	2	3	3
14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	2	2	3	3

15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3
16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3
17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3
18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3
19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3
20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	1	2	2	2	3	3	3
21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3
22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3
23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	1	2	2	2	2	3	3	4
24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	1	2	2	2	2	3	3	4
25	1778	1782	1786	1791	1795	1790	1803	1807	1811	1816	0	1	1	1	2	2	2	2	3	3	4
26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4
27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4
28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	1	2	2	2	3	3	4	4
29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	1	2	2	2	3	3	4	4
30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	1	2	2	2	3	3	4	4
31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	1	2	2	2	3	3	4	4
32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	1	2	2	2	3	3	4	4
33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	1	2	2	2	3	3	4	4

Продолжение прил. 5

Лота примы	Пропорциональные части																		
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9									
34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	2	3	4	5	6	7	8	9
35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
36	2291	2296	2304	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
37	2344	2350	2335	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	4	5
40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	1559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
41	2570	2576	2583	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4	5	6
44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6
45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6
46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6
47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6
48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	4	4	5	6	6
49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	4	4	5	6	6

50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
69	4898	4909	4920	4832	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10

Окончание прил. 5

Лота примы	Пропорциональные части																			
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9										
70	5012	5023	6035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11
71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11	11
72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11	11
73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11	11
74	8495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12	12
75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12	12
76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12	12
77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12	12
78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13	13
79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13	13
80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13	13
81	6457	6741	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14	14
82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14	14
83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14	14
84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15	15
85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15	15

86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20

## Список использованной литературы

---

1. Агрохимия. Практикум: учеб. пособие для студентов высш. учеб. завед. по агроном. спец. / И. Р. Вильдфлуш [и др.]; под ред. И. Р. Вильдфлуша, С. П. Кукреша. — Минск : ИВЦ Минфина, 2010. — 368 с.
2. Агрохимия: учебник / И. Р. Вильдфлуш [и др.]; под ред. И. Р. Вильдфлуша. — Минск: ИВЦ Минфина, 2013. — 704 с.
3. Агрохимия и система применения удобрений: учеб.-метод. пособие / С. Ф. Шекунова [и др.]; под ред. И. Р. Вильдфлуша. — Горки: БГСХА, 2016. — 258 с.
4. Крупномасштабное агрохимическое и радиологическое обследование почв сельскохозяйственных земель беларуси: метод. указания / И. М. Богдевич [и др.]; под ред. И. М. Богдевича. — Минск: Ин-т почвоведения и агрохимии, 2012. — 48 с.
5. Агрохимия. Анализ растений и кормов / методические указания по выполнению лабораторных работ / И. Р. Вильдфлуш [и др.]. — Горки: БГСХА, 2015. — 52 с.
6. Агрохимия. Анализ удобрений: метод. указ. для лабораторных работ / И. Р. Вильдфлуш [и др.]. — Горки : БГСХА, 2015. — 54 с.
7. Агрохимия. Анализ почв: методические указания по выполнению лабораторных работ / И. Р. Вильдфлуш [и др.]; под ред. И. Р. Вильдфлуша. — Горки : БГСХА, 2017. — 108 с.
8. Методические указания по определению азота нитратов и нитритов в почвах, природных водах, кормах и растениях. — М., 1981. — 62 с.

# Содержание

<b>Предисловие</b> .....	3
<b>Т Е М А 1. ПОДГОТОВКА К ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ПОЧВЫ, РАСТЕНИЙ И УДОБРЕНИЙ</b> .....	5
1.1. Техника безопасности при работе в лабораториях.....	5
1.2. Подготовка химической посуды. Приготовление и хранение растворов.....	9
<b>Т Е М А 2. АГРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВЫ</b> .....	22
<b>Отбор почвенных проб и подготовка их к анализу</b> .....	22
<i>Лабораторное занятие 1. Определение реакции почвы, подвижного алюминия и гидролитической кислотности</i> .....	24
1.1. Определение реакции почв потенциометрическим методом.....	24
1.2. Определение обменной кислотности и подвижного алюминия по А.В. Соколову.....	28
1.3. Фотоколориметрическое определение подвижного (обменного) алюминия по методу ЦИНАО.....	30
1.4. Определение гидролитической кислотности.....	34
<i>Лабораторное занятие 2. Определение суммы поглощенных оснований по Каппену – Гильковицу</i> .....	40
<i>Лабораторное занятие 3. Почвенная диагностика азотного питания зерновых культур. Определение усвояемого азота</i> .....	43
<i>Лабораторное занятие 4. Определение нитратного азота в почве</i> .....	50
<i>Лабораторное занятие 5. Определение содержания валового азота в почве и фракционного состава азотных соединений по методу Ф. К. Воробьева</i> .....	55
5.1. Определение общего азота.....	55
5.2. Определение фракционного состава азотных соединений по методу Ф.К. Воробьева.....	64

<i>Лабораторное занятие 6. Определение в почве подвижных форм фосфора и калия по методу Кирсанова с использованием фотоколориметра и пламенного фотометра.....</i>	68
<i>Лабораторное занятие 7. Определение степени подвижности фосфора по методу Скофилда .....</i>	72
<i>Лабораторное занятие 8. Определение группового состава фосфатов в почве по методу Ф. В. Чирикова, К. Е. Гинзбург и Л. С. Лебедевой.....</i>	75
8.1. Определение группового состава фосфатов в почве по методу Ф. В. Чирикова.....	75
8.2. Определение группового состава минеральных фосфатов по методу С. К. Чанга и М. Л. Джексона (в модификации Д. Л. Аскинази, К. Е. Гинзбург, Л. С. Лебедевой) .....	79
8.3. Определение фракционного состава фосфатов по методу Гинзбург – Лебедевой .....	87
<i>Лабораторное занятие 9. Определение обменного калия по методу В. У. Пчелкина и К. К. Гедройца .....</i>	91
9.1. Определение обменного калия по методу Гедройца .....	91
9.2. Определение обменного калия по методу Пчелкина .....	92
<i>Лабораторное занятие 10. Определение меди и цинка в почве методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии .....</i>	94
10.1. Определение меди.....	95
10.2. Определение цинка .....	97
<i>Лабораторное занятие 11. Определение подвижных форм кадмия и свинца атомно-абсорбционным методом.....</i>	100
11.1. Определение кадмия.....	101
11.2. Определение свинца.....	102
<b>Т Е М А 3. АНАЛИЗ УДОБРЕНИЙ .....</b>	105
3.1. Отбор проб минеральных удобрений.....	105
<i>Лабораторное занятие 1. Ассортимент минеральных удобрений и качественные реакции их определения .....</i>	107
<i>Лабораторное занятие 2. Определение азота в КАС .....</i>	111
2.1. Определение плотности .....	112
2.2. Определение щелочности.....	112
2.3. Определение массовой доли карбамида.....	113
2.4. Определение массовой доли аммиачной селитры.....	115
2.5. Определение массовой доли общего азота .....	116

<i>Лабораторное занятие 3. Определение аммиачного азота в минеральных удобрениях</i> .....	118
<i>Лабораторное занятие 4. Фотоколориметрическое определение усвояемой фосфорной кислоты в фосфорных удобрениях</i> .....	120
4.1. Извлечение усвояемого фосфора раствором трилона Б.....	122
4.2. Извлечение общего фосфора из удобрений солянокислым (азотнокислым) раствором.....	122
4.3. Определение фосфора дифференциальным фотометрическим методом.....	123
<i>Лабораторное занятие 5. Определение калия в однокомпонентных удобрениях</i> .....	126
<i>Лабораторное занятие 6. Анализ сложных удобрений: азот по методу Деварда, фосфор – фотоколориметрически, калий – на пламенном фотометре</i> .....	129
6.1. Определение суммы аммонийного и нитратного азота по методу Деварда.....	129
6.2. Определение содержания усвояемого фосфора в твердых комплексных удобрениях с предварительным извлечением из анализируемого удобрения.....	131
6.3. Дифференциальный фотометрический метод определения содержания фосфора по желтому фосфорнованадиевомолибденовому комплексу.....	132
6.4. Пламенно-фотометрический метод определения содержания калия в сложных удобрениях.....	134
<i>Лабораторное занятие 7. Анализ известковых удобрений</i> .....	136
7.1. Определение массовой доли влаги.....	136
7.2. Определение гранулометрического состава.....	137
7.3. Определение общей нейтрализующей способности известки титрованием.....	137
<i>Лабораторное занятие 8. Анализ органических удобрений</i> .....	143
8.1. Отбор проб органических удобрений и подготовка их к анализу.....	144
8.2. Определение массовой доли влаги.....	145
8.3. Определение массовой доли сухого остатка.....	146
8.4. Определение массовой доли золы.....	148
<i>Лабораторное занятие 9. Определение аммиачного азота в навозе</i> .....	150
<i>Лабораторное занятие 10. Определение азота, фосфора и калия в одном минерализате навоза</i> .....	153

10.1. Минерализация навесок .....	153
10.2. Фотометрический метод определения общего азота в сухих органических удобрениях .....	155
10.3. Определение содержания общего фосфора .....	158
10.4. Определение калия.....	160
<i>Лабораторное занятие 11. Анализ торфа.....</i>	<i>163</i>
<b>Т Е М А 4. АНАЛИЗ РАСТЕНИЙ И КОРМОВ.....</b>	<b>166</b>
<i>Лабораторное занятие 1. Определение сухого вещества, гигроскопической влаги и «сырой» золы растительного материала или корма. Мокрое озоление. Определение азота, фосфора и калия в одной навеске растительного материала .....</i>	<i>166</i>
1.1. Определение влаги и сухого вещества в воздушно-сухом растительном материале.....	170
1.2. Определение абсолютно сухого вещества в свежем растительном материале.....	172
1.3. Сухое озоление, определение количества сырой золы.....	173
1.4. Мокрое озоление растений по Гинзбург.....	176
1.5. Определение азота, фосфора и калия в одной навеске растительного материала.....	177
<i>Лабораторное занятие 2. Определение азота методом Кьельдаля .....</i>	<i>184</i>
<i>Лабораторное занятие 3. Определение нитратов в растениях и кормах ионометрическим методом .....</i>	<i>188</i>
<i>Лабораторное занятие 4. Определение сырой клетчатки по В. И. Ганнебергу и Ф.К.А. Штоману .....</i>	<i>196</i>
<i>Лабораторное занятие 5. Определение белкового азота в растениях по Э. Барнштейну .....</i>	<i>199</i>
<i>Лабораторное занятие 6. Определение подвижных форм микроэлементов в растениях методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии.....</i>	<i>202</i>
6.1. Сухое озоление и получение раствора золы растений при определении микроэлементов и тяжелых металлов .....	204
6.2. Метод мокрого озоления растительного материала .....	206
6.3. Определение содержания цинка в растениях атомно-абсорбционным методом .....	208
6.4. Определение меди в растворе золы растений .....	210

<i>Лабораторное занятие 7. Определение крахмала в растениях</i> .....	213
<i>Лабораторное занятие 8. Определение показателей качества масличных культур (содержание сырого жира, кислотного числа, числа омыления, йодного числа)</i> .....	216
8.1. Определение жира в растениях по массе обезжиренного остатка по Рушковскому .....	216
8.2. Определение кислотного числа.....	219
8.3. Определение числа омыления .....	220
8.4. Определение йодного числа по Ганусу .....	222
8.5. Определение йодного числа на рефрактометре по Ермакову .....	225
<i>Лабораторное занятие 9. Поляриметрический метод определения сахарозы в растениях</i> .....	228
<i>Лабораторное занятие 10. Определение аскорбиновой кислоты (витамина С)</i> .....	231
<i>Лабораторное занятие 11. Определение кальция и магния методом атомно-абсорбционной спектроскопии</i> .....	234
<b>Приложения</b> .....	239
<b>Список использованной литературы</b> .....	270

Учебное издание

**Вильдфлуш** Игорь Робертович  
**Мишура** Ольга Игоревна  
**Радкевич** Марина Леонидовна и др.

# **АГРОХИМИЯ**

## **Лабораторный практикум**

Учебное пособие

Редактор *О. А. Соусь*  
Компьютерная верстка *Н. П. Засулевич*  
Дизайн обложки *Н. П. Засулевич*

Подписано в печать 28.09.2020 г. Формат 60×84/16.  
Бумага офсетная. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 16,04. Уч.-изд. л. 13,00.  
Тираж 200 экз. Заказ 358.

Республиканское унитарное предприятие «Информационно-  
вычислительный центр Министерства финансов Республики Беларусь».  
Свидетельства о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№1/161 от 27.01.2014, №2/41 от 29.01.2014.  
Ул. Кальварийская, 17, 220004, г. Минск.