МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И КАДРОВ

Учреждение образования

«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ

СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»

Кафедра агрохимии

Агрохимия

Анализ удобрений

*Методические указания для лабораторных работ*

*для студентов агроэкологического, агрономического*

*и агробиологического факультетов специальностей 1-74 02 01*

*Агрономия, 1-74 02 02 Селекция и генетика сельскохозяйственных культур, 1-74 02 03 Защита растений и карантин, 1-74 02 04*

*Плодоовощеводство, 1-74 02 05 Агрохимия и почвоведение,*

*1-33 01 06 Экология сельского хозяйства*

###### Горки

###### БГСХА

2015

УДК 631.8

ББК 40.4

 А26

*Рекомендовано методической комиссией*

*агроэкологического факультета.*

*Протокол № 10 от 20 июня 2014 г.*

Авторы:

доктор сельскохозяйственных наук, профессор *И. Р. Вильдфлуш*;

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *С. Ф. Шекунова*;

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *О. И. Мишура*;

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *Э. М. Батыршаев*;

кандидат сельскохозяйственных наук, старший преподаватель *К. А. Гурбан*;

старший преподаватель *Ю. В. Коготько*;

ассистент *М. Л. Радкевич*

Рецензент:

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *М. М. Комаров*

|  |  |
| --- | --- |
| А26 | Агрохимия. Анализ удобрений : методические указания для лабораторных работ / И. Р. Вильдфлуш [и др.]. – Горки : БГСХА, 2015. – 54 с.Изложены основные стандартные методы анализа минеральных, органических и известковых удобрений.Для студентов агроэкологического, агрономического и агробиологического факультетов специальностей 1-74 02 01 Агрономия, 1-74 02 02 Селекция и генетика сельскохозяйственных культур, 1-74 02 03 Защита растений и карантин, 1-74 02 04 Плодоовощеводство, 1-74 02 05 Агрохимия и почвоведение, 1-33 01 06 Экология сельского хозяйства. |

**УДК 631.8**

 **ББК 40.4**

© УО «Белорусская государственная

 сельскохозяйственная академия», 2015

**Введение**

В настоящее время в мировом земледелии наблюдается прямая зависимость уровня сельскохозяйственного производства от применения минеральных, органических и известковых удобрений. Увеличение объемов применения удобрений делает актуальным проведение их качественного и количественного анализа. При качественном анализе распознаются виды и формы минеральных удобрений с помощью качественных реакций. Количественный анализ используется для определения содержания действующего вещества, сопутствующих примесей и влаги, которые должны отвечать ГОСТу или ТУ на данные удобрения (для одного и того же удобрения, выпускаемого разными предприятиями, эти показатели могут различаться). Кроме того, в минеральных удобрениях определяются показатели физико-химических и механических свойств (гранулометрический состав, слеживаемость, статическая прочность гранул, рассыпчатость и др.).

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

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

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

**ОТБОР ПРОБ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ**

**ДЛЯ АНАЛИЗА**

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

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

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

При проверке водного аммиака из цистерн пробу отбирают при помощи пробоотборника. Пробоотборник опускают до дна, последовательно отбирая пробы из трех слоев (верхнего, среднего, нижнего). Разовые пробы соединяют, тщательно перемешивают, и среднюю пробу объемом не менее 250 см3 помещают в чистую сухую склянку с притертой пробкой. На склянку наклеивают этикетку с указанием наименования продукта, номера партии, даты отбора пробы и фамилии пробоотборщика. Одна из отобранных средних проб сопровождается актом отбора, с которым она направляется в лабораторию для анализа. Два других акта и средние пробы остаются на складе (базе).

**Работа 1. Определение азота в амидных удобрениях спектрофотометрическим методом (4 часа)**

Сущность метода заключается в измерении интенсивности окраски комплекса, образуемого амидным азотом с n-диметиламинобензал-дегидом.

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

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

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

**Обработка результатов.** Содержание амидного азота (*X*) в процентах вычисляют по формуле

 ,

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

*m* – масса навески, г.

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

**Построение градуировочного графика.** Для построения градуировочного графика готовят серию образцовых растворов. Для этого в мерные колбы вместимостью по 25 см3 каждая последовательно вносят пипеткой 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 8 см3 раствора А, что соответствует 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 8 мг азота.

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

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

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

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

**Применяемые реактивы и растворы:**

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

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

3) вода дистиллированная;

4) мочевина;

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

**Работа 2. Анализ карбамидо-аммиачной**

**селитры (на основе технических указаний,**

**разработанных Гродненским НПО «Азот») (4 часа)**

**Значение анализа.** В настоящее время в сельском хозяйстве все шире применяется жидкое азотное удобрение карбамидо-аммиачная селитра (КАС).

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

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

Таблица 1. **Физико-химические показатели КАС**

|  |  |
| --- | --- |
| Показатели | Марки КАС |
| 28 | 30 | 32 | 40 |
| 1. Внешний вид | Бесцветная или легко окрашенная жидкость |
| 2. Плотность при 20 оС, г/см3 | 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 | 3140 | 3442 | 3644 | 3749 |
| 5. Суммарная массовая доля азота, %, не менее | 28 | 30 | 32 | 34 |
| 6. Массовая доля ингибитора, фосфата аммония в пересчете на P2O5, %, не менее  | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |

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

Марки КАС также должны соответствовать следующим нормам:

|  |  |
| --- | --- |
| Показатели | Марки КАС |
| 28 | 30 | 32 | 40 |
| Вязкость, СП при 15,6 оС | 4,07 | 7,06 | 7,34 | 12,0 |
| Температура кристаллизации, оС | –18 | –10 | –2 | +8 |

Температура замерзания для всех марок составляет не выше минус 26 оС. После размерзания свойства КАС полностью восстанавливаются.

**Методы определения**

**1. Внешний вид.**

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

**2**. **Определение плотности.**

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

**3. Определение щелочности.**

Щелочность определяют по содержанию аммиака в удобрении.

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

**Обработка результатов измерений.**

Щелочность КАС в пересчете на массовую долю аммиака (*Х*1) в процентах вычисляют по формуле



где*v* – объем раствора 1 н. серной кислоты, пошедшей на титрование;

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

*m* – масса навески удобрения, г.

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

*Расчет коэффициента 0,017:*

2NH3 + H2SO4 = (NH4)2 SO4

 34 – 98

 *Х* – 0,049

 *Х* = 0,017.

**4. Определение массовой доли карбамида.**

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

**Принцип метода.**

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

CO(NH2)2 + 2H2SO4 = (NH4)2SO4 = SO3 + CO2.

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

Аммиачный азот связывается формальдегидом в органическое соединение гексаметилентетрамин:

2(NH4)2 SO4 + 6НСОН = (СH2)6 N4 + 2Н2SO4 + 6Н2О.

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

**Реактивы.**

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

2. Гидроокись натрия, 1 моль/дм3 (1 н. раствор) и 5 моль/дм3 (5 н. раствор).

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

*Ход анализа.* Около 2,5 г КАС взвешивают с погрешностью не более ± 0,0002 г, вносят в коническую колбу из термостойкого стекла (колбы Кельдаля). Небольшими порциями дистиллированной воды (всего 5–6 см3) смывают стенки колбы и добавляют 5 см3 концентрированной серной кислоты (плотностью 1,83 г/см3). Содержимое колбы тщательно перемешивают и осторожно нагревают на газовой горелке (на асбестовой сетке) до прекращения бурного выделения пузырьков углекислого газа. Затем усиливают нагрев до полного исчезновения отдельных пузырьков углекислого газа и начала появления белых паров Н2SO4. После этого содержимое колбы охлаждают. Затем в колбу приливают 50 см3 воды, перемешивают, прибавляют 1–2 капли метилового красного и нейтрализуют избыток кислоты 5 н. раствором гидроокиси натрия до перехода розовой окраски в желтую, а затем прибавляют по каплям 0,5 н. серную кислоту до появления вновь розовой окраски. К нейтрализованному раствору прибавляют 40 см3 формалина, 5 капель смешанного индикатора и через 1–2 мин титруют выделившуюся кислоту 1 н. раствором гидроокиси натрия NaOH до появления малиновой окраски раствора, не исчезающей 1–1,5 мин.

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

**Обработка результатов.**

Массовую долю карбамида (*Х*2) в процентах вычисляют по формуле

****  *Х*3 – 1,7647 *Х*1,

где *v* – количество 1 н. NaOH, пошедшего на титрование, см3;

*Т* – поправка к титру;

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

*q* – масса навески, г;

*Х*3 – массовая доля аммиачной селитры в КАС, %;

*Х*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 %.

**5. Определение массовой доли аммиачной селитры.**

*Ход анализа.* 15–20 см3 25%-ного раствора формалина помещают в коническую колбу вместимостью 250 см3, добавляют 100 см3 дистиллированной воды, три капли фенолфталеина и нейтрализуют раствором гидроокиси натрия до слабо-розовой окраски. Затем в этот раствор вносят около 2 г удобрения, взвешенного 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 (*Х*3) в процентах вычисляют по формуле



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

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

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

**Реактивы.**

1. Формалин, водный раствор с массовой долей формалина 25 %.

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

*Расчет коэффициента:*

NH4NO3 – NaOH

 80 – 40

 *Х* – 0,020



**6. Определение массовой доли общего азота.**

Массовую долю общего азота определяют по формуле

*Х*4 = 0,46*Х*2 + 0,35*Х*3 + 0,82*Х*1,

где *Х*1 – массовая доля аммиака в жидком азотном удобрении, %;

*Х*2 – массовая доля карбамида в КАС, %;

*Х*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:*

CO (NH2)2 – 2N

 60 – 28

 1 – *Х*



|  |  |
| --- | --- |
| NH4 NO3 – 2N | NH3 – N |
|  80 – 28 1 – *Х* |  17 – 14 1 – *Х* |

Результаты анализа оформляем в виде таблицы.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Обозначение | Определяемыепоказатели | Данные по повторениям | Среднее | Показатели точности |
| 1 | 2 |
| *Х*1 | Щелочность КАС |  |  |  |  |
| *Х*2 | Массовая долякарбамида |  |  |  |  |
| *Х*3 | Массовая доляаммиачной селитры |  |  |  |  |
| *Х*4 | Массовая доляобщего азота |  |  |  |  |

**Работа 3. Определение фосфора в суперфосфатах**

**и фосфоритной муке фотометрическим**

**методом (6 часов)**

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

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

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

Фосфоритная мука почти не содержит ни водорастворимых, ни сколько-нибудь заметных количеств растворимых в слабых кислотах солей фосфорной кислоты. Фосфор в этом удобрении содержится в виде нерастворимого в воде трехкальциевого фосфата – [Са3(РО4)2]3 ∙ СаF2, поэтому в фосфоритной муке определяют лишь общее содержание Р2О5, что важно знать при расчете доз удобрения.

**Сущность метода.** Сущность метода заключается в фотометрировании окрашенного раствора фосфорнованадиевомолибденового комплекса (Н3РО4 ∙ НVO3 ∙ 11МоО3 ∙ mН2О) относительно раствора сравнения, содержащего известное количество Р2О5.

**Проведение анализа.** Анализ включает два этапа: 1) извлечение фосфора из удобрений; 2) фотометрическое определение содержания фосфора по желтому фосфорнованадиевомолибденовому комплексу.

**Извлечение усвояемого фосфора раствором трилона Б**

**из простого и двойного суперфосфата**

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

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

**Применяемые реактивы и растворы:** вода дистиллированная; трилон Б, 0,2 М раствор.

**Извлечение общего фосфора из фосфоритной муки**

**солянокислым (азотнокислым) раствором**

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

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

**Применяемые реактивы и растворы:** вода дистиллированная; кислота соляная, 20%-ный раствор, или кислота азотная, разбавленная 1 : 2.

**Дифференциальный фотометрический метод определения**

**содержания фосфора по желтому**

**фосфорнованадиевомолибденовому комплексу**

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

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

**Обработка результатов.** Содержание Р2О5 в процентах вычисляют по формуле

,

где *а* – количество Р2О5, найденное по градуировочному графику, мг;

*V* – общий объем раствора, полученный при извлечении, см3;

*V*1 – объем анализируемого раствора, см3;

*m* – масса навески удобрения, г.

**Построение градуировочного графика.** Для построения градуировочного графика готовят серию образцовых растворов. Для этого в мерные колбы вместимостью по 100 см3 каждая микробюреткой вносят 1, 2, 3, 4, 5, 6 см3 раствора А, что соответствует 1, 2, 3, 4, 5, 6 мг Р2О5.

Объем раствора в каждой колбе доводят водой до 20 см3, добавляют по 25 см3 реактива на фосфаты и разбавляют водой до метки. Через 5–10 мин замеряют оптическую плотность полученных образцовых растворов. Измерения проводят при длине волны 450 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя раствора 10 мм на спектрофотометре.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержащееся в образцовых растворах количество Р2О5 в миллиграммах, а по оси ординат – соответствующее значение оптических плотностей. Градуировочный график проверяют ежедневно по трем точкам.

**Применяемые реактивы и растворы:**

1) кислота азотная плотностью 1,4 г/см3 и разбавленная 1 : 2;

2) кислота серная;

3) кислота соляная, 20%-ный раствор;

4) аммоний ванадиевокислый мета, ч. д. а., 0,25%-ный раствор. Готовят следующим образом: 2,5 г метаванадиевокислого аммония растворяют в 500 см3 горячей воды, приливают 20 см3 азотной кислоты плотностью 1,4 г/см3, охлаждают, доводят объем раствора водой до 1 дм3 и фильтруют;

5) аммоний молибденовокислый, 5%-ный раствор. Готовят следующим образом: 50 г молибденовокислого аммония растворяют в 500 см3 воды при 50 °С, после охлаждения доводят объем раствора водой до 1 дм3 и фильтруют;

6) реактив на фосфаты. Готовят следующим образом: смешивают равные объемы растворов разбавленной 1 : 2 азотной кислоты, метаванадиевокислого аммония и молибденовокислого аммония в указанной последовательности. Если раствор мутный, его фильтруют;

7) калий фосфорнокислый однозамещенный, раствор, содержит 1 мг Р2О5 в 1 см3. Готовят следующим образом: 1,9175 г однозамещенного фосфорнокислого калия, предварительно высушенного при 105 °С в течение 2 ч, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм3, прибавляют 10 см3 концентрированной серной кислоты, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают (раствор А). Титр полученного раствора устанавливают весовым методом.

**Работа 4. Анализ односторонних калийных**

**удобрений на содержание калия (4 часа)**

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

**Определение калия весовым тетрафенилборатным методом**

Метод основан на связывании катиона калия тетрафенилборатом натрия в уксуснокислой среде: KCl + NaB(C6H5)4 = KB(C6H5)4 + NaCl.

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

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

При анализе калимагнезии и калийномагниевого концентрата отбирают пипеткой 10 см3 отфильтрованного раствора в стакан вместимостью 100 см3 и прибавляют 40 см3 воды. Далее в обоих случаях к отобранному раствору прибавляют 1–2 капли метилового красного и 10%-ный раствор уксусной кислоты до изменения цвета раствора, нагревают на водяной бане до 40 °С и осаждают тетрафенилборатом калия, приливая по каплям при перемешивании 10 см3 3,5%-ного раствора тетрафенилбората натрия.

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

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

**Обработка результатов.** Содержание К2О (*X*) в процентах вычисляют по формуле

,

где *mi* – масса осадков тетрафенилбората калия, г;

0,1314 – коэффициент пересчета с КВ(С6Н5)4 на К2О;

*m* – навеска, г;

 – содержание влаги, %.

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

**Применяемые реактивы и растворы:** вода дистиллированная; алюминий хлористый, ч., 0,5%-ный раствор; кислота уксусная, х. ч., 1%-ный и 10%-ный растворы; тетрафенилборат натрия, 3,5%-ный раствор.

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

**Работа 5. Определение калия в односторонних**

**и сложных калийных удобрениях**

**радиометрическим методом (2 часа)**

Метод основан на измерении бета-излучения естественного калия.

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

Если определение проводится в сульфате калия, калимагнезии и калийномагниевом концентрате, используют K2SO4, ос. ч., с содержанием К2О 54,01 %. Коэффициент предварительного пересчета выбирают с таким расчетом, чтобы время измерения составляло 300–400 с. Фон измеряют с хлористым натрием.

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

Подготавливают прибор по инструкции, включают кнопку «пуск». По истечении заданного времени прибор автоматически прекращает счет. С табло прибора записывают результат первого измерения *а*1 (содержание К2О в %) и повторно нажимают кнопку «пуск». После прекращения счета записывают результат второго измерения *а*2.

**Обработка результатов**. Содержание хлористого калия в пересчете на сухое вещество (*Х*2) в процентах вычисляют по формуле

,

где *a*1 и *а*2 – содержание К2О по результатам 1-го и 2-го измерения, %;

 – содержание влаги, %.

За результат анализа принимают среднюю арифметическую величину результатов двух измерений *а*1 и *а*2, которые не должны различаться между собой более чем на 0,8 абс. % для односторонних удобрений и на 0,4 абс. % для сложных удобрений.

**Применяемые реактивы и аппараты:** калий хлористый для спектрального анализа, х. ч.; натрий хлористый, х. ч.

**Определение содержания влаги в хлористом калии**

**для сельского хозяйства**

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

Содержание влаги (*Х*3) в процентах вычисляют по формуле

,

где *m* – навеска, г;

*m*1 – масса бюксы с навеской до сушки, г;

*m*2 – масса бюксы с навеской после сушки, г.

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

**Работа 6. Анализ твердых комплексных удобрений. Определение суммы аммонийного и нитратного азота по методу Деварда (8 часов)**

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

Zn + 2NaОH = Zn(ОNa)2 + H2,

Al + 6NaОH = 2Al(ОNa)3 + 3H2,

NaNО3 + 4H2 = NH3 + NaOH + 2H2О.

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

(NH4)2SО4 + 2NaOH = Na2SО4 + 2NH3 + 2H2О.

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

2NH3 + H2SО4 = (NН4)2SО4.

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

**Проведение анализа.** 2 г удобрения, предварительно растертого, помещают в мерную колбу на 250 см3, растворяют, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Затем пипеткой отбирают 50 см3 раствора, переносят в реакционную колбу аппарата Кьельдаля, приливают туда же 150–200 см3 дистиллированной воды. Одновременно в приемник этого аппарата наливают из бюретки 100 см3 0,2 н. раствора H2SО4 (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 Деварда (реактив 4), приливают из цилиндра 30–50 см3 40%-ного раствора NaOH (реактив 3) и немедленно плотно закрывают пробкой с каплеуловителем соединенным с холодильником (конец трубки каплеуловителя опущен в приемник с титрованным раствором кислоты). Содержимое колбы на 1 ч оставляют без нагревания. Затем проводят отгон аммиака. После этого проверяют отсутствие аммиака в конденсате, для чего кончик холодильника вынимают из приемника, обмывают, помещают в пробирку, набирают в пробирку около 1 см3 конденсата и прибавляют к нему несколько капель реактива Несслера (реактив 5). Отсутствие желтой окраски укажет на отсутствие аммиака. После окончания отгонки приемник отсоединяют от холодильника, кончик холодильника промывают дистиллированной водой; сливают промывные воды в приемник и содержимое в приемнике титруют 0,2 н. раствором NaOH (реактив 6) в присутствии смешанного индикатора до изменения окраски от фиолетовой через серую до зеленой.

**Обработка результатов.** Содержание азота в процентах вычисляют по следующей формуле:

,

где *V*1 – объем 0,2 н. раствора H2SО4, налитого в приемник, см3;

*Т*1 – поправка к ее титру;

*V*2 – объем 0,2 н. щелочи, израсходованной на титрование, см3;

*Т*2 – поправка к ее титру;

*m* – масса навески, г;

*K* – количество азота, соответствующее 1 см3 0,2 н. раствора H2SО4 (0,0028);

100 – пересчет в проценты.

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

**Реактивы, растворы и приборы:**

1) серная кислота, 0,2 н.;

2) индикатор смешанный. Готовят следующим образом: 100 см3 0,03%-ного раствора метилового красного в 70%-ном этиловом спирте смешивают с 15 см3 0,15%-ного раствора метиленового голубого в воде;

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

4) сплав Деварда – 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.

**Определение содержания усвояемого фосфора**

**в твердых комплексных удобрениях с предварительным**

**извлечением из анализируемого удобрения**

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

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

Таблица 2. **Экстрагирование усвояемых фосфатов из удобрений**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Удобрения | Разбавление,г/см3 | Общий объем и концентрация трилона Б | Условия анализа |
| Удобрения типа РК, NPK | 1/250 | 100 см3, 0,01М | Встряхивают 15 мин |
| Аммофос из магнийсодержащих фосфоритов | 1/500 | 150 см3, 0,2 М | Выдерживают на водяной бане при 90±2 оС 15 мин |
| Аммофос и диаммофос из апатитового концентрата | 1/500или1/250 | 100 см3, 0,1 М | Встряхивают 15 мин |

**Применяемые реактивы и растворы:** вода дистиллированная; трилон Б, 0,01, 0,1 и 0,2 М раствор.

**Дифференциальный фотометрический метод**

**определения содержания фосфора по желтому**

**фосфорнованадиевомолибденовому комплексу**

Сущность метода заключается в фотометрировании окрашенного раствора фосфорнованадиевомолибденового комплекса (H3PО4∙HVО3×

×11МоО3∙mН2О) относительно раствора сравнения, содержащего известное количество Р2О5.

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

Таблица 3. **Объем анализируемого раствора для анализа**

|  |  |
| --- | --- |
| Разбавление, г/см3 | Объем анализируемого раствора, см3, при содержании Р2О5, % |
| до 5 | 5–10  | 10–25  | 25–55  |
| 1/500 | – | – | 10 | 5 |
| 1/250 | 20 | 10 | 5 | 2 |
| 2/500 | 20 | 10 | 5 | 2 |
| 2,0–2,5/250 | 10 | 5 | 2 | 1 |
| 4–5/500 | 10 | 5 | 2 | 1 |

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

**Обработка результатов.** Содержание Р2О5 (*Х*2) в процентах вычисляют по формуле

,

где *а* – количество Р2О5, 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 Р2О5 в удобрениях до 15 %; 0,3 абс. % при содержании 15–29 % Р2О5 и 0,5 абс. % при содержании 30–35 % р2О5.

**Применяемые приборы, реактивы и растворы:** спектрофотометры или фотоэлектроколориметры; микробюретка вместимостью 5 или 10 см3.

Реактивы, растворы и построение градуировочного графика см. в работе 2.

**Определение калия в сложных удобрениях**

Для определения калия в сложных удобрениях используют радиометрический и пламенно-фотометрический методы. Определение калия в сложных удобрениях радиометрическим методом описано в работе 3.

**Пламенно-фотометрический метод определения содержания**

**калия в сложных удобрениях**

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

**Проведение анализа.** 5 г анализируемого продукта, предварительно измельченного и взвешенного с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см3, приливают 200–250 см3 воды, тщательно перемешивают и часть раствора отфильтровывают, отбрасывая первые порции фильтрата. 5 см3 фильтрата помещают в мерную колбу вместимостью 250 см3, добавляют 12,5 см3 2 н. соляной кислоты, доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор вводят в пламенный фотометр, снимают показания прибора и по графику находят содержание калия в растворе, затем измерения повторяют и получают второй результат. При значительных колебаниях давлений воздуха и газа рекомендуется применять метод ограничивающих растворов сравнения.

**Обработка результатов.** Содержание калия в пересчете на К2О (*X*) в процентах вычисляют по формуле

,

где *C*1 и *С*2 – концентрации калия, полученные по градуировочному графику при первом и повторном определении, мг/ см3;

*m* – масса навески, мг;

1,205 – коэффициент пересчета К+ в К2О.

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

**Применяемые приборы, реактивы и растворы:**

1) фотометр пламенный;

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

3) кислота соляная, 2 н. раствор;

4) раствор А, содержащий 1 мг калия в 1 см3;

5) растворы сравнения. Готовят следующим образом: в мерные колбы вместимостью 200 см3 вносят раствор А и 2 н. соляную кислоту в количествах, указанных в табл. 4. Раствор доводят водой до метки и тщательно перемешивают;

6) вода дистиллированная.

Таблица 4. **Приготовление образцовых растворов для определения калия**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Концентрация калия в растворе сравнения, мг/см3 | Количество раствора А, см3 | Количество 2 н. соляной кислоты, см3 |
| 0,00 | 0 | 10 |
| 0,01 | 2 | 10 |
| 0,02 | 4 | 10 |
| 0,03 | 6 | 10 |
| 0,04 | 8 | 10 |
| 0,05 | 10 | 10 |

**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 ∙ 10–3 мг/ см3 К – 5 мм, по оси ординат одно деление прибора – 2 мм. Каждая точка градуировочного графика должна представлять собой среднее арифметическое из трех результатов.

**Работа 7. Определение общего содержания**

**азота, фосфора и калия в суспендированных**

**и жидких комплексных удобрениях (8 часов)**

**Подготовка пробы к анализу.** Перед взятием навески проба суспендированных или жидких комплексных удобрений должна быть тщательно перемешана взбалтыванием в бутыли или палочкой в стакане в течение 5 мин.

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

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

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

При анализе раствора ЖКУ марки 10-34-0 навеску удобрения количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см3 с предварительно помещенными 20 см3 20%-ного раствора НС1, доводят раствор до метки и перемешивают.

При определении ортоформы Р2О5 3,5 г перемешанной пробы удобрения переносят при помощи воронки в мерную колбу вместимостью 500 см3 и наливают 200 см3 воды. Колбу плотно закрывают и взбалтывают 3–5 мин. Операцию по добавлению соляной кислоты и кипячению исключают. Затем раствор доводят водой до метки, тщательно перемешивают и фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата.

**Определение содержания общего азота**

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

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

Таблица 5. **Объем анализируемого раствора**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Марка ЖКУ | Содержание, г/500 см3 | Объем анализируемого раствора, взятого для определения, см3 |
| аммиака | нитратов | карбамида | общего азота |
| 5 : 5 : 5 | 3–3,5  | 20 | 25 | 20 | 100 |
| 10 : 10 : 10 | 3–3,5  | 10 | 20 | 10 | 50 |
| 15 : 15 : 15  | 3–3,5  | 5 | 10 | 10 | 25 |
| 19 : 19 : 0 | 3–3,5  | 5 | 10 | 5 | 25 |

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

В колбу осторожно приливают 25 см3 концентрированной серной кислоты и 0,5–1 г парафина для уменьшения пенообразования. Закрывают колбу полой стеклянной пробкой, ставят ее на нагревательный прибор и кипятят 20–30 мин. Если пенообразование сильное, уменьшают нагревание до прекращения бурного выделения пузырьков газа. Продолжают нагревание колбы до полного прекращения выделения белых паров. Слегка перемешивают содержимое колбы и продолжают кипячение еще 60 мин, дают колбе остыть. После охлаждения для отгонки аммиака к содержимому колбы осторожно приливают 250–300 см3 дистиллированной воды и 100 см3 40%-ного раствора едкого натра.

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

Предварительно для поглощения аммиака в приемник наливают из бюретки 50 см3 0,1 н. раствора H2SО4. Для полной отгонки аммиака достаточно перегнать 2/3 всей жидкости. Полноту отгонки проверяют с помощью реактива Несслера. При отсутствии аммиака не должно появляться желтой окраски. Проверку также можно проводить по индикаторной бумаге до рН 6–7.

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

**Обработка результатов.** Содержание общего азота (*X*) в процентах рассчитывают по формуле

,

где *V*1 – объем точно 0,1 н. раствора H2SО4 в приемнике, см3;

*V*2 – объем точно 0,1 н. раствора NaOН, израсходованного на титрирование избытка кислоты, см3;

*V*3 – объем точно 0,1 н. раствора H2SО4, использованного в контрольном опыте, см3;

*v*4 – объем точно 0,1 н. раствора NaOH, израсходованного в контрольном опыте, см3;

*V*5 – объем анализируемого раствора, взятый на определение, см3;

*m* – масса навески, г;

0,0014 – количество азота, соответствующее 1 см3 точно 0,1 н. раствора H2SО4, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое не менее двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности, равной 0,95, не должно превышать: при содержании от 5 до 10 % N общ. – 0,4 %; при содержании от 10 до 20 % N общ. – 1,2 %. Продолжительность анализа 3,5–4 ч.

**Применяемые приборы, посуда, реактивы и растворы:**

1) прибор для отгонки аммиака;

2) колба коническая вместимостью 500 см3;

3) бюретка вместимостью 50 см3;

4) соломка корундовая для термопар (бусы, капилляры) длиной 8–12 см и диаметром 2–3 мм (чтобы избежать бурного кипения и выбросов реакционной массы);

5) хром металлический;

6) парафин или другое вещество против пенообразования;

7) катализатор: тонкая смесь из калия сернокислого 1000 г, меди сернокислой 50 г, серной кислоты концентрированной и 0,1 н. раствора, соляной кислоты концентрированной, натрия гидрат окиси 40%-ный раствор и 0,1 н. раствор;

8) спирт этиловый;

9) метиловый красный;

10) метиловый голубой (индикатор);

11) индикатор смешанный, рН 5,4. Готовят, смешивая 50 см3 раствора (2 г/л) метилового красного с 50 см3 раствора (1 г/л) метилового голубого;

12) индикаторная бумага или реактив Несслера;

13) вода дистиллированная.

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

**Определение общего фосфора в жидких и суспендированных**

**комплексных удобрениях**

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

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

Таблица 6. **Объем испытуемого раствора**

|  |  |
| --- | --- |
| Содержание, г/см3 | Объем испытуемого раствора, см3, при содержании Р2О5, % |
| до 5 | 5–10  | 10–25  | 25–55  |
| 3–3,5/500 | 100 | 5 | 2 | 1 |

Для построения калибровочной кривой в пять мерных колб вместимостью 100 см3 вводят поочередно заданные объемы рабочих растворов согласно табл. 7 в зависимости от содержания Р2О5 в испытуемом растворе так, чтобы это содержание находилось в пределах между наименьшим и наибольшим содержанием Р2О5 в рабочих растворах. Рабочий раствор, содержащий 1 мг Р2О5 в 1 см3, вводят с помощью микробюретки.

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

Растворы доводят водой до метки при температуре около 20 °С (допускается при комнатной температуре) и перемешивают. Готовят две параллельные серии рабочих растворов (1 и 2) из одного из указанных исходных рабочих растворов (0,2 мг Р2О5 в 1 см3 или 1 мг Р2О5 в 1 см3).

Таблица 7. **Приготовление образцовых растворов**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Растворсравнений(№ п.п.) | Объем рабочего раствора, см3, содержащего в 1 см3 | Количество Р2О5 в мерной колбе на 100 см3, мг | Количество Р2О5 в испытуемом растворе при содержании |
| 0,2 мг Р2О5  | 1 мг Р2О5  | 0,02 г в мерной колбе на 100 см3 | 0,01 г в мерной колбе на 100 см3 |
| 1 | 5,0 | 1,0 | 1,0 | 5,0 | 10 |
| 2 | 7,5 | 1,5 | 1,5 | 7,5 | 15 |
| 3 | 10,0 | 2,0 | 2,0 | 10,0 | 20 |
| 4 | 12,5 | 2,5 | 2,5 | 12,5 | 25 |
| 5 | 15,0 | 3,0 | 3,0 | 15,0 | 30 |
| 6 | 17,5 | 3,5 | 3,5 | 17,5 | 35 |
| 7 | 20,0 | 4,0 | 4,0 | 20,0 | 40 |
| 8 | 22,5 | 4,5 | 4,5 | 22,5 | 45 |
| 9 | 25,0 | 5,0 | 5,0 | 25,0 | 50 |
| 10 | 27,5 | 5,5 | 5,5 | 27,5 | 55 |

Через 15 мин (но не более чем через 50 мин) измеряют оптическую плотность окрашенных рабочих растворов относительно раствора с наименьшим содержанием Р2О5. Допускается измерение оптической плотности окрашенных рабочих растворов относительно 1 мг Р2О5 в 100 см3.

Рабочие растворы готовят одновременно с приготовлением испытуемого раствора, причем оптическую плотность рабочих растворов 1-й серии измеряют в начале испытания, а растворов 2-й серии – в конце испытания, определяют среднее арифметическое и строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс содержание Р2О5 в миллиграммах, на оси ординат – соответствующие величины оптической плотности.

**Обработка результатов.** Содержание фосфора (*X*, в общей или ортоформах) в пересчете на Р2О5 в процентах вычисляют по формуле

,

где *М* – содержание фосфора (Р2О5) в испытуемой пробе, определенное по калибровочной кривой, мг;

*V*0 – объем мерной колбы, применяемой при извлечении;

*V* – объем испытуемого раствора, отобранный по табл. 5, см3;

*m* – масса навески, г.

,

где *а*0 – количество Р2О5 в растворе сравнения, мг;

*a*1 – количество Р2О5 в рабочем растворе, мг.

За результат анализа принимают среднее арифметическое не менее двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности, равной 0,95, не должно превышать: при содержании от 5 до 10 % Р2О5 – 0,3 %, при содержании свыше 10–35 % Р2О5 – 0,6 %.

**Применяемые приборы, реактивы и растворы:**

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

2) кислота азотная плотностью 1,4 г/см3 и разбавленная 1 : 2;

3) кислота серная;

4) кислота соляная, 20%-ный раствор;

5) микробюретка вместимостью 5 или 10 см3;

6) бюретка вместимостью 25 см3;

7) мерная колба вместимостью 100 см3;

8) калий фосфорнокислый однозамещенный;

9) раствор, содержащий 4 мг Р2О5 в 1 см3. Готовят следующим образом: 7,6696 г однозамещенного фосфорнокислого калия растворяют в воде с добавлением 50 см3 65%-ного раствора азотной кислоты, полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм3 и доливают водой (температура около 20 °С) до метки;

10) калий фосфорнокислый однозамещенный перед взвешиванием высушивают при температуре около 105 °С в течение 2 ч;

11) титр полученного раствора устанавливают весовым методом;

12) калий фосфорнокислый, однозамещенный рабочим раствором, содержащий 0,2 мг Р2О5 в 1 см3. Готовят следующим образом: 50 см3 раствора калия однозамещенного, содержащего 4 мг Р2О5 в 1 см3, отбирают пипеткой в мерную колбу вместимостью 1 дм3 и доливают водой при температуре около 20 °С до метки. Раствор устойчив не более 1 недели;

13) в качестве рабочего раствора можно использовать раствор КН2РО4 с концентрацией Р2О5 1 мг в 1 см3. Готовят следующим образом: 4–5 г однозамещенного фосфорнокислого калия помещают в бюксу диаметром от 32 до 58 мм и высотой 30±2 мм, высушивают в сушильном шкафу при температуре 108±4 °С в течение 2 ч, затем охлаждают в эксикаторе в течение 40–60 мин. Далее 1,9175 г однозамещенного фосфорнокислого калия взвешивают с погрешностью ±0,0002 г, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм3, приливают 10 см3 концентрированной серной кислоты, доводят объем раствора водой до метки и тщательно перемешивают.

Приготовление реактивов на фосфаты описано в работе 2.

**Определение содержания калия пламенно-фотометрическим**

**методом**

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

**Проведение анализа.** 5 см3 фильтрата переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 200 см3, приливают 10 см3 2 н. раствора НС1, доводят водой до метки и перемешивают.

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

**Обработка результатов.** Содержание калия в ЖКУ в пересчете на К2О (*X*) в процентах вычисляют по формуле



где *С*1 и *С*2 – концентрации калия, полученные по градуировочному графику при первом и повторном определении, мг/ см3;

*m* – масса анализируемого продукта, г;

1,205 – коэффициент пересчета К+ на К2О.

За результат анализа принимают среднее арифметическое не менее двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности, равной 0,95, не должно превышать: при содержании от 5 до 10 % К2О – 0,7 %, при содержании от 10 до 15 % К2О – 1,6 %. Продолжительность анализа 20 мин (без учета подготовки пробы).

О применяемых приборах, реактивах, растворах и построении градуировочного графика см. в работе 4.

**Работа 8. Анализ известковых удобрений (6 часов)**

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

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

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

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

Таблица 8. **Технические требования к известняковой муке**

|  |  |
| --- | --- |
| Показатели | Норма для классов |
| I | II |
| 1-й сорт | 2-й сорт | 1-й сорт | 2-й сорт |
| 1. Суммарная массовая доля углекислого кальция и углекислого магния, %, не менее | 88 | 85 | 88 | 85 |
| 2. Массовая доля влаги, %:в пылящей (не более)в слабопылящей | 1,54–6  | 1,54–6 | 1,54–6 | 1,54–6 |
| 3. Гранулометрический состав (остаток на сите с сеткой, %, не более:5 мм 3 мм 1 мм Остаток на сите с сеткой 0,25 мм | Не нормируется | Не нормируется |
| 0615–45  | 315Не более 45 | 0310/35 | 05Не более 35 |

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

Таблица 9. **Технические требования к доломитовому удобрению улучшенного качества**

|  |  |
| --- | --- |
| Показатели | Норма |
| Суммарная массовая доля углекислого кальция и углекислого магния, %, не менее | 90,0 |
| Массовая доля влаги, %, не более | 1,5 |
| Гранулометрический состав: остаток на сите с размером отверстий, %, не более:3 мм1 мм0,25 мм | 03,035,0 |

**Определение суммарной массовой доли углекислого кальция**

**и магния в известняковой муке**

**(при массовой доле MgCО3 до 6 %)**

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

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

**Обработка результатов.** Суммарную массовую долю углекислого кальция и магния (*X*) в процентах вычисляют по формуле

,

где *V* – объем точно 1 н. раствора соляной кислоты, взятой для разложения карбонатов кальция и магния, см3;

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

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

*V*1 – объем точно 1 н. раствора гидроокиси натрия, израсходованного на титрование, см3;

0,05 – масса карбоната кальция, соответствующая 1 см3 1 н. раствора соляной кислоты, г;

*m* – масса навески, г.

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

**Реактивы и растворы:**

1) кислота соляная, 1 н. раствор;

2) натрия гидроокись, 1 н. раствор;

3) фенолфталеин (индикатор), 1%-ный спиртовый раствор;

4) вода дистиллированная.

**Определение суммарной массовой доли углекислого кальция**

**и магния (при массовой доле MgCО3 более 6 %)**

**Проведение анализа.** 0,5 г известняковой муки, высушенной до постоянной массы, взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в стакан вместимостью 200–250 см3, смачивают 10 см3 дистиллированной воды, прибавляют 30 см3 1 н. раствора соляной кислоты и 20 см3 воды. Стакан закрывают часовым стеклом, нагревают до кипения и кипятят (не бурно) в течение 5 мин. После охлаждения содержимое стакана переливают в мерную колбу вместимостью 250 см3, при этом часовое стекло и внутренние стенки стакана тщательно промывают дистиллированной водой, доливают водой до метки и хорошо перемешивают. После отстаивания раствора отбирают пипеткой 25 см3, переносят в коническую колбу вместимостью 250 см3, приливают 100 см3 дистиллированной воды и перемешивают. Затем добавляют 3 см3 триэтаноламина, 20 см3 28%-ного раствора гидрата окиси калия и вновь перемешивают. Через 1–2 мин добавляют на кончике шпателя флуорексон и титруют раствором трилона Б до исчезновения флуоресценции при наблюдении на черном фоне (*X*1).

Из этой же мерной колбы отбирают пипеткой 25 см3 раствора, переносят в коническую колбу вместимостью 250 см3 и приливают 100 см3 дистиллированной воды, затем 5–10 см3 аммиачно-буферного раствора, 5–7 капель индикатора – кислотного хрома темно-синего, титруют при интенсивном взбалтывании 0,05 н. раствором трилона Б до перехода окраски раствора от красной до сине-зеленой или синей (*Х*2).

**Обработка результатов.** Массовую долю углекислого кальция (*X*1) в процентах вычисляют по формуле

,

где *V*1 – объем 0,05 н. раствора трилона Б, израсходованного на титрование, см3;

*K* – поправочный коэффициент к титру 0,05 н. раствора трилона Б;

0,002502 – масса углекислого кальция, соответствующая 1 см3 0,05 н. раствора трилона Б, г;

*m* – масса навески, г.

Массовую долю углекислого магния (*Х*2) в процентах вычисляют по формуле

,

где *V*2 – объем 0,05 н. раствора трилона Б, израсходованного на титрование суммы углекислого кальция и магния, см3;

*V*1 – объем 0,05 н. раствора трилона Б, израсходованного на титрование углекислого кальция, см3;

 0,002108 – масса углекислого магния, соответствующая 1 см3 0,05 н. раствора трилона Б, г;

*K* – поправочный коэффициент к титру 0,05 н. раствора трилона Б;

*m* – масса навески, г.

Суммарную массовую долю углекислого кальция и магния в процентах вычисляют по формуле *X* = *X*1 + *X*2.

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

**Реактивы и растворы:**

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

2) аммиак водный;

3) аммоний хлористый, х. ч.;

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

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

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

,

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

6) калия гидрат окиси (кали едкое), 28%-ный раствор, хранят в полиэтиленовой посуде;

7) калий хлористый;

8) индикатор-флуорексон, сухая смесь. Готовят следующим образом: 1 г флуорексона тщательно растирают в ступке с 99 г безводного хлористого калия. Индикаторную смесь рекомендуется хранить в склянке с притертой пробкой в темном месте;

9) триэтаноламин, 50%-ный водный раствор. Вода дистиллированная.

**Определение массовой доли влаги**

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

**Обработка результатов.** Массовую долю влаги (*Х*3) в процентах вычисляют по формуле

,

где *m* – масса навески, г;

*m*1 – масса известняковой муки после сушки, г.

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

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

**Определение гранулометрического состава**

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

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

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

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

При использовании твердых известковых пород (доломит, известняк):

Дф = До ∙ 106 : М : (100 – В) : (А1 + 0,7 ∙ А2 + 0,5 ∙ А3 + 0,2 ∙ А4),

где Дф – физический вес мелиоранта, т/га;

До – расчетная доза СаСО3, т/га;

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

В – влажность, %;

А1 – доля частиц менее 1 мм, %;

А2 – доля частиц 1–3 мм, %;

А3 – доля частиц 3–5 мм, %;

А4 – доля частиц более 5 мм, %;

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

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

Дф = До : 0,95.

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

Дф = До ∙ 104 : М : (100 – В).

**Работа 9. Анализ органических удобрений (8 часов)**

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

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

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

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

**Отбор проб органических удобрений**

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

**Отбор проб твердых органических удобрений**

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

**Отбор проб жидкого навоза**

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

**Подготовка средней пробы к анализу**

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

**Определение влажности и сухого остатка в органических**

**удобрениях**

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

**Определение влажности**

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

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

Расчет влажности ведется по формуле

,

где *W* – влажность, %;

*а* – масса чаши и навоза до высушивания, г;

*в* – масса чаши и навоза после высушивания, г;

*m* – масса навески, г;

100 – пересчет в %.

**Определение сухого остатка**

В прокаленные, охлажденные и взвешенные со стеклянными палочками с точностью до 0,1 г фарфоровые чаши диаметром от 120 до 160 мм берут навески хорошо перемешанного жидкого навоза массой 150–200 г. Пробы выпаривают на водяной бане досуха при периодическом перемешивании стеклянной палочкой. Затем чаши ставят в предварительно нагретый сушильный шкаф и высушивают при температуре 105–110 °С до постоянной массы. Первое взвешивание проводят через 1 ч, повторное через 30 мин. Каждый раз перед взвешиванием чаши с пробами охлаждают на воздухе в течение 30 мин.

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

Содержание сухого остатка (*С*) в процентах рассчитывают по формуле

,

где *m* – масса навески продукта, г;

*а* – масса чаши со стеклянной палочкой и сухого остатка, г;

*в* – масса чаши со стеклянной палочкой, г.

Содержание влаги (*W*) в процентах в продукте вычисляют по формуле

*W* = 100 – *С*,

где *С* – содержание сухого остатка.

**Определение азота, фосфора и калия**

**в одном минерализате навоза**

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

В органических удобрениях, не содержащих заметных количеств нитратов (такие удобрения в основном применяются в производстве), минерализацию сухого органического удобрения проводят с серной кислотой тремя способами: 1) с добавлением хлорной кислоты; 2) перекиси водорода; 3) по Кьельдалю (селен + СuSO4 ∙ 5Н20).

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

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

1. *Минерализация с хлорной кислотой.* В вытяжном шкафу в колбы с навесками заливают 20 см3 концентрированной серной кислоты (H2SО4). На следующий день добавляют в каждую колбу по 5 см3 хлорной кислоты (НСlO4). Во время озоления возможно дополнительное добавление 1–2 см3 хлорной кислоты. Озоление ведут в закрытых стеклянными пробками или воронками колбах, температуру сжигания увеличивают через час после начала озоления постепенно, начиная от 100 до 400 °С. Время озоления – 5–6 ч до полного осветления жидкости в колбе.

2. *Минерализация по Кьельдалю.* К сухой навеске навоза добавляют 20 см3 концентрированной H2SО4 и 0,5 смешанного катализатора, нагревают до обесцвечивания и продолжают нагрев еще 20 мин после обесцвечивания.

3. *Минерализация с перекисью водорода.* Сухую навеску в колбе заливают 20 см3 концентрированной H2SО4, 3 см3 30%-ного раствора перекиси водорода и оставляют на ночь. На следующий день в колбу добавляют 3–5 см3 30%-ного раствора перекиси водорода и нагревают. После обесцвечивания раствора в колбе минерализацию можно считать законченной.

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

**Определение общего азота в сухих органических удобрениях**

При определении общего азота в минерализатах органических удобрений используют метод колориметрического определения окрашенного индофенольного соединения, в котором ион аммония окислен хлором до хлорамина, а последний с салицилатом натрия образует окрашенное индофенольное соединение голубого цвета с максимумом светопоглощения около 655 нм. В качестве катализатора используют нитропруссид натрия.

**Реактивы и растворы:**

1) смешанный катализатор: 100 г CuSО4 ∙ 5Н2О смешивают с 3 г селена и растирают в ступке;

2) запасной образцовый раствор аммония: 1,910 г NH4Cl растворяют в дистиллированной безаммиачной (катионированной) воде, объем раствора доводят дистиллированной водой до 1 дм3. Этот раствор содержит 0,5 мг/см3 азота. Шкалу образцовых растворов готовят в мерных колбах вместимостью 100 см3, приливая в каждую колбу объемы запасного образцового раствора согласно табл. 10. Затем в каждую колбу добавляют 50 см3 дистиллированной воды, 8 см3 концентрированной H2SО4 и перемешивают. После охлаждения объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и снова перемешивают;

Таблица 10. **Шкала образцовых растворов для определения общего азота**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Номер колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Объем запасного образцового раствора, см3 | 0 | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 | 24 | 28 | 32 |
| Содержание азота, % | 0 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 4,0 |

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

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

5) гипохлорит натрия, запасной раствор: 150 г хлорной извести перемешивают в стакане вместимостью 500 см3 с 255 см3 дистиллированной воды. В другом стакане 105 г углекислого натрия растворяют в 255 см3 дистиллированной воды. Оба раствора сливают при постоянном перемешивании. Масса сначала густеет, затем разжижается. Суспензию оставляют на 1–2 сут для отстаивания, затем прозрачную жидкость сливают и фильтруют. В полученном реактиве определяют концентрацию активного хлора. Для этого 1 см3 прозрачного фильтрата разбавляют в конической колбе вместимостью 100 см3 дистиллированной водой до 40–50 см3, прибавляют 2 г йодистого калия и 10 см3 1 н. раствора НС1. Образовавшийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфита натрия, приготовленным из фиксанала, до исчезновения вишневой окраски (1 см3 раствора соответствует 0,00355 г хлора). Например, на титрование 1 см3 приготовленного раствора гипохлорита натрия пошло 22,2 см3 0,1 н. раствора Na2S2О3, следовательно, если 1 см3 0,1 н. раствора Na2S2О3 соответствует 0,00355 г Сl, то 22,2 см3 – 0,0788 г С1. Таким образом, в 1 см3 приготовленного раствора содержится 0,0788 г Cl, т. е. получаем 7,88%-ный раствор. Для получения 100 см3 0,125%-ного раствора гипохлорита натрия следует взять 1,58 см3 полученного раствора:



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

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

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

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

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

,

где *X* – содержание азота, %;

а – объем запасного образцового раствора, взятый для приготовления шкалы, см3;

б – концентрация азота в запасном образцовом растворе, мг/ см3;

в – объем колб, в которых готовят растворы шкалы, см3;

*V* – объем разведенного минерализата, см3;

н ∙ 1000 – навеска навоза, взятая для озоления, мг;

100 – пересчет в процентах.

**Определение аммиачного азота в навозе**

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

**Приготовление растворов:**

1) запасной образцовый раствор аммония: 1,910 г NН4C1 растворяют в 1000 см3 0,05 н. раствора НС1. Этот раствор содержит 0,5 мг N–NH4 в 1 см3. Шкалу образцовых растворов готовят в колбах вместимостью 100 см3, приливая в каждую колбу запасной образцовый раствор аммония согласно табл. 11. Колбы доводят до метки 0,05 н. раствором НС1;

Таблица 11. **Шкала образцовых растворов для определения аммонийного азота**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Номер колбы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Объем запасного образцового раствора, см3 | 0 | 4 | 8 | 12 | 16 | 20 | 24 | 28 | 32 |
| Содержание N–NH4, % | 0 | 0,04 | 0,08 | 0,12 | 0,16 | 0,20 | 0,24 | 0,28 | 0,32 |

2) рабочий окрашивающий раствор: к 500 см3 запасного окрашивающего раствора приливают 4200 см3 дистиллированной воды и добавляют трилон Б, концентрация которого в растворе должна составлять 0,2 %. Реактива достаточно на 100 определений. Раствор готовят в день анализа.

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

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

**Приборы, материалы и реактивы:**

1) шприц-пипетка вместимостью 5 и 25 см3;

2) шприц-дозатор вместимостью 25 см3;

3) дозатор вместимостью 47 см3, погрешность дозирования не более 1 %;

4) микропипетка вместимостью 0,5 и 1 см3;

5) колбы Кьельдаля вместимостью 100–250 см3;

6) воронки или стеклянные пробки для закрывания колб Кьельдаля;

7) мерные колбы вместимостью 100, 250, 500 см3;

8) весы электронные;

9) фотоэлектроколориметр;

10) ручная мельница или электромельница;

11) аммоний хлористый, х. ч.;

12) натр едкий, х. ч.;

13) натрий салициловокислый, х. ч.;

14) натрий нитропруссидный, ч. д. а.;

15)  трилон Б;

16) хлорная известь техническая;

17) натрий углекислый безводный, х. ч.;

18) кислота соляная плотностью 1,19 г/см3, х. ч.;

19) калий йодистый, х. ч.;

20) натрий серноватистокислый (тиосульфат) Na2S2О3 ∙ 5Н2О, 0,1 н. раствор (фиксанал);

21) вода дистиллированная;

22) кислота серная, х. ч. или ч. д. а., плотностью 1,83–1,84 г/см3 при 20 °С;

23) кислота хлорная;

24) калий фосфорнокислый однозамещенный.

**Определение содержания общего фосфора**

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

**Приборы, реактивы и растворы:**

1) фотоэлектроколориметр или спектрофотометр любого типа;

2) стаканы химические, или колбы конические вместимостью 100 см3, или банки бытовые;

3) колбы мерные вместимостью 100, 250, 500, 1000 2000 см3;

4) шприц-дозатор вместимостью 2,0 см3 или градуированные пипетки, погрешность дозирования не более 1 %;

5) пипетки мерные на 2 и 20 см3;

6) цилиндры мерные на 50, 100, 200 см3;

7) вода дистиллированная;

8) кислота серная, 5 н. раствор. Готовят следующим образом: к 600–700 см3 дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1000 см3 приливают 140 см3 концентрированной кислоты и после охлаждения объем раствора доводят до метки;

9) аммоний молибденовокислый, х. ч. или ч. д. а., 5%-ный раствор, хранят в полиэтиленовой посуде;

10) калий сурьмяновиннокислый, х. ч., 0,3%-ный раствор, свежеприготовленный;

11) кислота аскорбиновая, 2%-ный раствор, свежеприготовленный;

12) калий фосфорнокислый однозамещенный, х. ч.;

13) смесь реактивов. Готовят в 500-миллилитровой мерной колбе. К 200 см3 раствора 5 н. серной кислоты прибавляют 60 см3 5%-ного раствора молибденовокислого аммония, 20 см3 0,3%-ного раствора сурьмяновиннокислого калия, 120 см3 2%-ного раствора аскорбиновой кислоты, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Раствор устойчив в течение суток;

14) основной образцовый раствор КН2РО4. Готовят 1,916 г КН2РО4, высушенного при температуре 100–105 °С до постоянной массы, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора водой до 1 дм3. В 1 см3 полученного раствора содержится 1 мг Р2О5 и 0,66 мг К2О.

**Построение градуировочного графика.** Для построения градуировочного графика готовят шкалу образцовых растворов: в мерные колбы на 500 см3 отбирают объемы образцового раствора КН2РО4, указанные в табл. 12.

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

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

Таблица 12. **Приготовление образцовых растворов для определения фосфора**

|  |  |
| --- | --- |
| Показатели | Номер колбы |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Объем образцового раствора, см3 | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 16 | 20 | 25 |
| Содержание Р2О5, мг/100 см3 раствора сравнения | 0 | 0,016 | 0,032 | 0,048 | 0,064 | 0,080 | 0,096 | 0,128 | 0,160 | 0,200 |
| Содержание Р2О5, % на сухое вещество | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | 1,6 | 2,0 | 2,5 |

Одновременно в мерной колбе на 100 см3 готовят контрольный раствор, не содержащий КН2РО4.

По результатам измерений оптической плотности образцовых растворов строят градуировочный график, на оси абсцисс откладывают процентное содержание фосфора в пересчете на сухое вещество, на оси ординат – оптическую плотность.

**Проведение анализа.** Перед проведением анализа минерализат разбавляют в два раза водой. Из разбавленных растворов минерализатов в мерные колбы вместимостью 100 см3 отбирают пипеткой 4 см3 раствора, добавляют 60–70 см3 дистиллированной воды, перемешивают и прибавляют 20 см3 смеси реактивов. Объем растворов в колбе доводят водой до метки, перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора, по которой, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание Р2О5 в анализируемом растворе.

Окраска устойчива в течение двух часов.

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

**Обработка результатов.** Содержание Р2О5 () в процентах вычисляют по формуле

,

где *C*1 – содержание Р2О5 в анализируемом образце, найденное по градуировочному графику;

 *С*2 – содержание Р2О5 в контрольном определении, найденное по градуировочному графику.

Приведенная шкала растворов сравнения позволяет определить содержание Р2О5 до 2,5 % на сухое вещество. Если содержание Р2О5 в анализируемом удобрении превышает 2,5 %, то необходимо дополнительно разбавить минерализат и учесть это в последующих расчетах, умножая на коэффициент *Р*, показывающий, во сколько раз проведено разбавление.

,

где *V*1 – объем разбавленного раствора, см3;

*V* – объем исходного раствора, см3.

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

**Определение калия и обработка результатов**

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

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

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

Концентрацию калия в испытуемых растворах определяют по калибровочному графику, откладывая на оси ординат показатели гальванометра по каждой колбе шкалы, а на оси абсцисс – содержание калия в процентах (табл. 12), которое рассчитывают по формуле

,

где *Х* – содержание калия, %;

а – объем запасного образцового раствора, взятый для приготовления шкалы, см3;

б – концентрация калия в запасном образцовом растворе, мг/см3;

в – объем колб, в которых готовят растворы шкалы, см3;

*V* – объем разведенного минерализата, см3;

н ∙ 1000 – навеска навоза, взятая для озоления, мг;

100 – пересчет в процентах.

**Приборы, материалы, реактивы:**

1) пламенный фотометр;

2) колбы мерные вместимостью 100, 500 и 1000 см3;

3) калий фосфорнокислый однозамещенный, х. ч.;

4) запасной образцовый раствор для определения калия. Готовят следующим образом: 4,393 г КН2РО4 растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 дм3. Запасной образцовый раствор содержит 1,5196 мг/см3 К2О. Шкалу образцовых растворов готовят в колбах вместимостью 500 см3, отбирая в них объемы запасного образцового раствора согласно табл. 13 и доводя объемы до меток дистиллированной водой.

Таблица 13. **Шкала образцовых растворов для определения калия**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Номерколбы | Объем запасного образцового раствора, см3 | Содержание К2О, % |
| 1 | 1 | 0,076 |
| 2 | 2 | 0,152 |
| 3 | 4 | 0,304 |
| 4 | 6 | 0,380 |
| 5 | 8 | 0,608 |
| 6 | 10 | 0,760 |
| 7 | 16 | 1,216 |
| 8 | 20 | 1,520 |
| 9 | 25 | 1,900 |
| 10 | 30 | 2,280 |

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

Таблица 14. **Допустимые расхождения между параллельными определениями**

**при анализах на содержание азота, фосфора и калия в органических удобрениях**

|  |  |
| --- | --- |
| Содержание абс. % | Допустимые отклонения, отн. % |
| N | Р2О5 | К2О |
| Менее 0,5 | 15 | 20 | 20 |
| 0,5–1,0  | 10 | 15 | 15 |
| 1,0–1,5  | 10 | 10 | 15 |
| 1,5–2,0  | 8 | 8 | 10 |
| Более 2,0 | 8 | 8 | 8 |

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

,

где *W* – влажность удобрения, %.

**Работа 10. Определение физико-Механических свойств минеральных удобрений (4 часа)**

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

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

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

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

**Определение гранулометрического состава гранулированных удобрений**

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

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

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

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

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

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

**Обработка результатов.** Содержание фракции (*Х*) в процентах вычисляют по формуле

,

где *m* – масса пробы, г;

*m*1 – масса остатка на сите (поддоне), г.

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

Таблица 15. **Гранулометрический состав гранулированных удобрений**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Фракция (размер отверстия), мм | Масса пробы, г | Остаток на сите по повторностям |
| г | % | г | % |
|  |  |  |  |  |  |

**Определение гранулометрического состава**

**порошкообразных удобрений**

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

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

**Обработка результатов.** Содержание фракции (*X*) в процентах вычисляют по формуле

,

где *m* – масса пробы после высушивания;

*m*1 – масса остатка на сите.

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

**Определение динамической прочности и истираемости гранул**

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

**Подготовка проб к испытанию.** Среднюю пробу минерального удобрения массой 1–2,5 кг делят на делителе типа ДСМ-1 или ДМП-1 на аналитические пробы массой 100–250 г каждая. Частичное увеличение или уменьшение пробы в приемных емкостях не допускается. Если при сокращении средней пробы получают аналитические пробы массой больше или меньше требуемой, то объединяют полностью содержимое такого количества приемных емкостей, которое при повторном делении обеспечило бы получение проб требуемой массы. Допускается ручное сокращение средней пробы способом последовательного квартования. Для испытания необходима проба массой 200–250 г.

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

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

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

Динамическую прочность гранул (кристаллов, зерен) в процентах вычисляют по формуле

,

где *m* – масса пробы после первого отсева частиц менее 1 мм, г;

 *m*1 – масса пробы после повторного отсева фракции с размером частиц менее 1 мм, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое отклонение между которыми не должно превышать 5 абс. %.

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

Таблица 16. **Определение динамической прочности**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Удобрения | Влажность, % | Масса пробы после отсева частиц менее 1 мм, г  | Масса пробы после повторного отсева частиц менее 1 мм, г | Динамическая прочность, % |
|  |  |  |  |  |

Содержание

|  |  |
| --- | --- |
| Введение…....………………………………………………………………………………. | 3 |
| Отбор проб минеральных удобрений для анализа………………………………………. | 3 |
| Работа 1. Определение азота в амидных удобрениях спектрофотометрическим методом (4 часа)……………………………………………………………………............ | 4 |
| Работа 2. Анализ карбамидо-аммиачной селитры (на основе технических указаний, разработанных Гродненским НПО «Азот») (4 часа)……………………………………. | 6 |
| Работа 3. Определение фосфора в суперфосфатах и фосфоритной муке фотометрическим методом (6 часов)……………………………………………………….……… | 11 |
| Работа 4. Анализ односторонних калийных удобрений на содержание калия (4 часа)……………………………………………………………………………………… | 14 |
| Работа 5. Определение калия в односторонних и сложных калийных удобрениях радиометрическим методом (2 часа)……………………………………………………... | 16 |
| Работа 6. Анализ твердых комплексных удобрений. Определение суммы аммонийного и нитратного азота по методу Деварда (8 часов)………………………………….. | 17 |
| Работа 7. Определение общего содержания азота, фосфора и калия в суспендированных и жидких комплексных удобрениях (8 часов)………………………………….. | 22 |
| Работа 8. Анализ известковых удобрений (6 часов)…………………………………... | 29 |
| Работа 9. Анализ органических удобрений (8 часов)…………………………………. | 36 |
| Работа 10. Определение физико-механических свойств минеральных удобрений (4 часа)………………………………………………………………………………………. | 49 |

Учебное издание

**Вильдфлуш** Игорь Робертович

**Шекунова** София Федоровна

**Мишура** Ольга Игоревна и др.

Агрохимия

Анализ удобрений

Методические указания для лабораторных работ

Редактор *О. Г. Толмачёва*

Технический редактор *Н. Л. Якубовская*

Корректор *С. Н. Кириленко*

Подписано в печать . Формат 60×841/16. Бумага офсетная.

Ризография. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. .

Тираж 75 экз. Заказ .

УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».

Свидетельство о ГРИИРПИ № 1/52 от 09.10.2013.

Ул. Мичурина, 13, 213407, г. Горки.

Отпечатано в УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».

Ул. Мичурина, 5, 213407, г. Горки.