

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

**МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА
УДОБРЕНИЙ**

Учебно-методическое пособие для вузов

Составители:

Л.И. Брехова, канд. биол. наук
Л.Д. Стахурлова, канд. биол. наук

Воронеж – 2006

Утверждено Научно-методическим советом биолого-почвенного факультета 15 ноября 2006 г., протокол № 3

Рецензент д.б.н., профессор Л.А. Яблонских

Учебное пособие подготовлено на кафедре почвоведения и агрохимии биолого-почвенного факультета Воронежского государственного университета.

Рекомендовано для студентов 4 курса почвенного отделения биолого-почвенного факультета Воронежского государственного университета.

Для специальности : 020701 (013000) - Почвоведение

Методические указания по агрохимии содержат наиболее широко распространенные методы агрохимического анализа удобрений, а также способы расчета на основании полученных данных доз удобрений под различные культуры.

Все методы изложены в единой форме: принцип метода, ход анализа, используемые реактивы, форма записи.

При выполнении данных анализов необходимо соблюдать правила техники безопасности работы с едкими веществами, электрооборудованием и электроприборами.

ОТБОР АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРОБЫ

Для уточнения процентного содержания действующего вещества в удобрениях существуют стандартные методы количественного анализа. Однако важным условием проведения анализа удобрительного материала (минеральные и органические удобрения, мелиоранты) является правильное взятие средней пробы.

Аналитическая проба – это небольшое количество материала, которое по своему составу наиболее близко соответствует среднему составу всей его массы. Средние образцы, взятые непосредственно из массы исследуемого материала, называются первоначальными, или исходными образцами. Для устранения неоднородности всего исследуемого материала исходный образец берут небольшими порциями и обязательно во многих местах исследуемого объекта.

Доставленный в лабораторию исходный образец служит материалом для отбора средней пробы. Первоначальную пробу равномерно рассыпают тонким слоем на стекле или на листе плотной бумаги и из разных мест берут в стеклянную банку щепотки материала. Средняя проба является материалом для взятия аналитической пробы. Удобрение может анализироваться как в исходном состоянии (органические удобрения), так и после доведения его до воздушно-сухого состояния (минеральные удобрения и мелиоранты). Как правило, до воздушно-сухого состояния доводят материал, в котором определяют мало изменяющиеся вещества (соединения фосфора, калия, кальция, магния, микроэлементы). И в том, и в другом случае средняя проба должна быть тщательно растерта в фарфоровой ступке и перемешана.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ РАСПОЗНАВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Удобрения по внешнему виду часто очень сходны между собой. Они представляют собой кристаллический или аморфный порошок, сыпучий или слежавшийся, в зависимости от степени гигроскопичности. При перевозке и хранении удобрения загрязняются различными примесями, что может привести к изменению не только их внешнего вида, но и состава. В связи с этим возникает необходимость уметь распознавать удобрения, их принадлежность к той или иной группе (азотные, фосфорные, калийные и т.д.) с помощью простых качественных реакций с небольшим количеством доступных реактивов.

По внешнему виду все минеральные удобрения делят на две группы – кристаллические и аморфные (порошковидные). Кристаллические удобрения хорошо растворимы в воде. Аморфные – слабо растворимы или нерастворимы.

Кристаллическое строение характерно для азотных удобрений (кроме цианида кальция – CaCN_2), калийных удобрений (кроме калимага $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ и печной золы) и сложных азотно-фосфорно-калийных удобрений – аммофоса ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), диаммофоса ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), нитрофоски. Аморфное состояние характерно для фосфорных и известковых удобрений.

Ход анализа кристаллических и аморфных удобрений различен.

I. Диагностика кристаллических удобрений :

- испытывают поведение растертых кристаллов удобрения на раскаленном древесном угле: *амидные и аммиачные* удобрения плавятся с выделением аммиака; *нитратные* – вспыхивают и быстро сгорают: *натриевая селитра* – желтым пламенем, *калийная селитра* – фиолетовым, *аммиачная селитра* – вспыхивает и быстро сгорает с выделением белого дыма (аммиака).

- растворяют примерно 1 г удобрения в 15-20 мл дистиллированной воды. Раствор разливают в три пробирки и добавлением 10 %-ного NaOH или KOH, 5 %-ного BaCl_2 и 1 %-ного AgNO_3 устанавливают содержание конкретного катиона или аниона.

Так, при действии щелочи на раствор удобрения, содержащего ион аммония (NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), выделяется аммиак, который определяется по запаху :



Мочевина при реакции со щелочью характерных продуктов не дает.

Реакция с хлористым барием позволяет определить наличие в составе удобрения иона SO_4^{2-} . К раствору удобрения в пробирке прибавляют 2-3 капли BaCl_2 . Появление белого осадка (BaSO_4), нерастворимого в слабой уксусной или соляной кислоте, подтверждает присутствие в составе удобрения иона SO_4^{2-} .

Реакция с азотнокислым серебром служит для определения иона хлора:

к раствору удобрения добавляют 2-3 капли AgNO_3 . Появление белого творожистого осадка указывает на присутствие в составе удобрения иона Cl^- .

Калийные удобрения, в отличие от азотных, не сгорают и не плавятся на раскаленном древесном угле, а лишь потрескивают или остаются без изменения. При добавлении щелочи к раствору калийных удобрений характерных продуктов реакции не обнаруживается.

Диагностика калийных удобрений основывается как на внешних особенностях, так и на их химических реакциях (с AgNO_3 , BaCl_2). *Хлористый калий* (KCl) обычно имеет вид белых мелких кристаллов; *40 %-ная калийная соль* (смесь KCl с сильвинитом) – состоит из смеси белых, розовых, красных мелких кристаллов; *сильвинит* ($m\text{KCl}\cdot n\text{NaCl}$) – представлен крупными кристаллами розового, белого, синего цвета; *сернокислый калий* (K_2SO_4) – состоит из мелких белых или кремовых кристаллов. *Каинит* ($\text{KCl}\cdot\text{MgSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и *калимагнезия* ($\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{MgSO}_4$) дают хорошо выраженную реакцию на ион SO_4^{2-} . Но в отличие от сернокислого калия последние обнаруживают заметную реакцию и на хлор-ион (мут в растворе калимагнезии и белый творожистый осадок в растворе каинита).

II. **Распознавание аморфных удобрений** начинают с разделения их на две группы:

1) имеющие белый или серый цвет: *известковые, суперфосфат* ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), *преципитат* ($\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *гипс* (CaSO_4).

2) имеющие черный и землисто-серый цвет: *фосфоритная мука* ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), *томасшлак* ($4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$), *цианамид кальция* (CaCN_2) и *калимаг* ($\text{K}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{MgSO}_4$).

Качественный анализ удобрений первой группы начинают с реакции 10%-ным раствором HCl . Если при действии кислоты на удобрение наблюдается “вскипание” – это известковый материал. *Суперфосфат, преципитат и гипс* - не вскипают. Суперфосфат обычно представлен в виде порошка или гранул диаметром 1 - 4 мм. Водная суспензия суперфосфата имеет кислую реакцию, что определяется по изменению цвета синей лакмусовой бумажки в розовый. *Преципитат и гипс* отличают друг от друга реакцией с AgNO_3 . При добавлении в водный раствор преципитата 2-3 капель AgNO_3 выпадает желтый осадок.

Плохо растворимые в воде удобрения второй группы различают по внешнему виду и реакции раствора (проба на лакмус).

Фосфоритная мука-это тонкий порошок землисто-серого цвета, имеющий нейтральную реакцию.

Томасшлак – имеет темно-серую окраску, щелочную реакцию среды. При действии на сухое удобрение кислоты бурно “вскипает”.

Цианамид кальция – иссиня-черный порошок с запахом керосина, имеющий щелочную реакцию среды. При добавлении соляной кислоты к

сыхому удобрению наблюдается бурное вскипание с образованием на стенках пробирки черных колец при оседании пены.

Калимаг состоит из гранул темно-серого цвета. Суспензия калимага дает хорошо выраженную реакцию на SO_4^{2-} -ион.

Форма записи результатов

№, название удобрения, формула	Растворимость в воде	Отношение к раскаленному углю	Реакция с NaOH	Реакция с BaCl_2	Реакция с AgNO_3	Реакция с HCl	Отношение к лакмусовой бумажке

Реактивы: 1) дистиллированная вода; 2) 5 %-ный раствор BaCl_2 ; 3) 1 %-ный раствор AgNO_3 ; 4) 10 %-ный раствор NaOH или KOH; 5) 10 %-ный раствор HCl; 6) синяя лакмусовая бумага; 7) кусочки древесного угля.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ВЕЩЕСТВА И ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВЛАГИ В ВОЗДУШНО-СУХОМ МАТЕРИАЛЕ

Результаты химического анализа удобрений выражают в процентах к сухому веществу. Поэтому необходимо перед каждым анализом определить содержание влаги в исследуемом материале.

Ход анализа. В предварительно высушенный до постоянного веса бюкс берут навеску вещества в количестве 3 -5 г. Бюкс вместе с навеской взвешивают на аналитических весах, помещают в термостат и доводят до постоянного веса при температуре 100-105°. *Бюксы должны быть открыты.* Высушивают навески в бюксе в течение 4-6 часов. По истечении этого времени открытый бюкс с навеской переносят для охлаждения в эксикатор, через 20 – 30 минут бюксы закрывают крышкой и взвешивают. Однако высушивания в течение 4 – 6 часов бывает недостаточно для удаления гигроскопической влаги, поэтому после взвешивания бюкс снова открывают и помещают в термостат (температура та же) на 2 часа. Высушивание, охлаждение и взвешивание повторяют до тех пор, пока бюкс с навеской не достигнет постоянного веса (разница между последним взвешиванием и предыдущим должна быть не более 0,0004 г.).

Расчет процента сухого вещества и гигроскопической влаги:

а – вес бюкса, **б** – навеска материала, **в** – вес бюкса с навеской до высушивания, **г** – вес бюкса с навеской после высушивания, **д** – вес сухого вещества ($д = г - а$),

е – вес воды ($е = в - г$).

Процент сухого вещества = $д \cdot 100 / б$

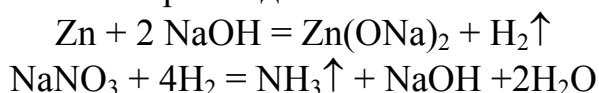
Процент гигроскопической влаги = $e \cdot 100 / d$

Форма записи результатов

№ бюкса	Вес бюкса, г	Вес бюкса с исходной навеской, г	Навеска, г	Результаты взвешивания после сушки, г	Сухое вещество, %	Гигроскопическая влага, %
---------	--------------	----------------------------------	------------	---------------------------------------	-------------------	---------------------------

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В НИТРАТНЫХ УДОБРЕНИЯХ МЕТОДОМ ДЕВАРДА

Принцип метода: При действии сплава Дебарда (50 % меди, 45 % алюминия и 5 % цинка) на азотнокислые соли в условиях щелочной среды происходит восстановление нитратов до аммиака:



Аммиак отгоняется в аппарате Кьельдаля и связывается титрованной серной кислотой в приемнике: $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. По количеству связанной кислоты определяют количество аммиака, а по нему азота, содержащегося в анализируемом удобрении.

Ход анализа. Среднюю пробу удобрения растирают в фарфоровой ступке в мелкий порошок. Затем 2 г аммиачной селитры или 4 г натриевой или калийной селитры переносят в химический стакан, приливают около 100 мл дистиллированной воды и нагревают на электроплитке до кипения, помешивая раствор стеклянной палочкой. Горячий раствор фильтруют в мерную колбу на 250 мл, а стакан ополаскивают 4-5 раз водой, сливая промывные воды на фильтр. Охлаждают. Доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Берут пипеткой 25 мл раствора, переносят в отгонную колбу аппарата Кьельдаля, приливают туда же 250-300 мл дистиллированной воды. В приемник этого аппарата наливают из бюретки 100 мл 0.2 н H_2SO_4 и 2-3 капли индикатора Гроака, устанавливают под трубку холодильника так, чтобы конец ее был погружен в кислоту. Затем в отгонную колбу вносят 2-3 г сплава Дебарда, приливают 2-3 капли фенолфталеина и 25 мл 40 %-ной щелочи, **быстро** закрывают пробкой с каплеуловителем. Содержимое колбы на 10 мин. оставляют без нагревания, затем пускают воду в холодильник, включают электроплитку, и жидкость отгоняют в течение трех часов. Полноту отгона определяют по красной лакмусовой бумажке: если последняя не посинела - отгон окончен.

Содержимое приемной колбы титруют 0.2 н NaOH до перехода силеновой окраски в зеленую. Расчет содержания азота (в %) в удобрении проводят по формуле:

$$\%N = \frac{(V_1 \cdot n_1 - V_2 \cdot n_2) \cdot 0.014 \cdot 100 \cdot p}{m},$$

где V_1 – объем кислоты, взятой для поглощения аммиака, мл; n_1 – молярная концентрация эквивалентов серной кислоты ($1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$), ммоль/мл; V_2 – объем NaOH, пошедший на титрование непрореагировавшей с аммиаком кислоты, мл; n_2 – молярная концентрация NaOH, ммоль/мл; 0.014 – молярная масса азота, г/ммоль; 100 – для выражения результата в %; p – разведение (250/25), m – навеска удобрения, г.

Реактивы: 1) 0.2 н H_2SO_4 ; 2) индикатор Гроака; 3) 40 %-ный раствор NaOH или KOH; 4) сплав Дебарда; 5) красная лакмусовая бумага; 6) 0.2 н NaOH (8 г NaOH на 1 л раствора).

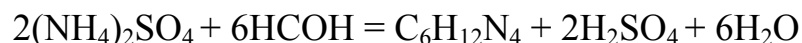
Форма записи результатов

Название удобрения	Навеска, г	Разведение	H_2SO_4 ,,		NaOH		% N
			мл	н	мл	н	

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА В АММИАЧНЫХ И АММИАЧНО-НИТРАТНЫХ УДОБРЕНИЯХ ФОРМАЛИНОВЫМ МЕТОДОМ

Данный метод принят в качестве стандартного при определении содержания азота в аммиачных удобрениях – сернокислом аммонии, хлористом аммонии и др. В случае анализа аммиачной селитры результат удваивается, так как в этом удобрении азот входит в состав катиона и аниона.

Принцип метода. Основан на количественном связывании аммиака формалином с образованием нейтрального соединения гексаметилентетрамина (уротропина)- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. Реакция образования гексаметилентетрамина идет в нейтральной среде. При этом выделяется соответствующая минеральная кислота в количестве, эквивалентном содержанию аммиачного азота:



По количеству образовавшейся кислоты, которую учитывают титрованием щелочью, определяют процент азота в удобрении.

Ход анализа. На технических весах берут навеску удобрения 2 г, помещают в химический стакан и растворяют примерно в 100 мл дистиллированной воды. Затем переносят в мерную колбу на 250 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Если раствор получается мутный, его фильтруют. Берут пипеткой 25 мл раствора, переносят в коническую колбу, прибавляют 2-3 капли индикатора метилроta . Если раствор кислый

(розовый цвет от индикатора), его нейтрализуют 0.1 н щелочью (не допуская ее избытка) до момента перехода розовой окраски в золотисто-желтую.

В другую коническую колбу помещают 10 мл 40 %-ного раствора формалина и также прибавляют к нему 2-3 капли метилрота. При наличии кислой реакции раствор формалина также нейтрализуют 0.1 н щелочью. Приготовленный раствор формалина вливают в нейтрализованный раствор анализируемого удобрения. Сразу же после сливания исследуемый раствор изменяет окраску в розовую вследствие выделения кислоты при реакции формалина с аммиаком.

К раствору с выделившейся минеральной кислотой прибавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют его 0.1 н щелочью. При титровании следует внимательно наблюдать за изменением цвета раствора. Вначале розовая окраска переходит в бледно-желтую, а затем она сменяется слабо-розовой, определяющей конец титрования.

Расчет содержания азота (в %) производится по формуле:

$$\%N = \frac{V \cdot n \cdot 0.014 \cdot 100 \cdot p}{m},$$

где V – объем NaOH, пошедший на титрование, мл; n – молярная концентрация NaOH, ммоль/мл; 0.014 – молярная масса азота, г/ммоль; m – навеска удобрения, г; p – разведение (250/25); 100 – для выражения результата в %.

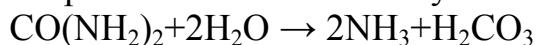
Реактивы: 1) 0.1 н раствор NaOH (4 г NaOH на 1 л раствора), 2) метилрот; 3) 40 %-ный раствор формалина; 4) фенолфталеин.

Форма записи результатов

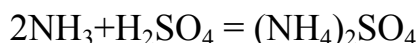
Название удобрения	Навеска, г	Разведение	NaOH		N, %
			мл	н	

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В МОЧЕВИНЕ ФОРМАЛИНОВЫМ МЕТОДОМ

Принцип метода. При нагревании с серной кислотой мочевины подвергается гидролизу с образованием аммиака и угольной кислоты.



Угольная кислота разлагается на CO_2 и H_2O . Аммиак связывается с серной кислотой в сульфат аммония:



Избыток серной кислоты осторожно нейтрализуют щелочью. Далее ход анализа аналогичен определению азота в сульфате аммония.

Ход анализа. 1 г мочевины – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ переносят в плоскодонную колбу из тугоплавкого стекла. Смывают приставшие к горлу колбы частицы небольшим количеством дистиллированной воды и добавляют 5 мл концентрированной H_2SO_4 . Содержимое колбы кипятят в вытяжном шкафу до прекращения бурного выделения CO_2 , а затем до появления белых паров сернистого ангидрида. Охладив колбу, приливают в нее 50 мл дистиллированной воды и 2-3 капли метилроta. Нейтрализуют кислоту в колбе 5.0 н NaOH до перехода окраски в золотисто-желтую. Последующим добавлением по каплям 0.5 н H_2SO_4 добавляются появления слабозеленой окраски. К нейтрализованному раствору прибавляют 20 мл 40 %-ного формалина и 2-4 капли фенолфталеина. Выделившуюся кислоту титруют до появления через желтую розовую окраски.

Расчет содержания азота (в %) производится по формуле:

$$\%N = \frac{V \times n \times 0.014 \times 100}{m},$$

где V – объем NaOH, пошедший на титрование, мл; n – молярная концентрация NaOH, ммоль/мл; 0.014 – молярная масса азота, г/ммоль; m – навеска удобрения, г; 100 – для выражения результата в %.

Форма записи результатов

Название удобрения	Навеска, г	NaOH		N, %
		мл	Н	

Реактивы: 1) концентрированная H_2SO_4 ; 2) 5.0 н NaOH (200 г NaOH на 1 л раствора); 3) 0.5 н H_2SO_4 (14 мл конц. H_2SO_4 на 1 л раствора); 4) 40 %-ный раствор формалина; 5) 1.0 н NaOH (40 г. NaOH на 1 л раствора).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОСФАТОВ В УДОБРЕНИЯХ ОБЪЕМНЫМ МЕТОДОМ ШЕФЕРА

Водорастворимая фосфорная кислота наиболее доступна растениям. Это, главным образом, ортофосфорная кислота и ее одно- и двузамещенные соли кальция, калия, железа и др.

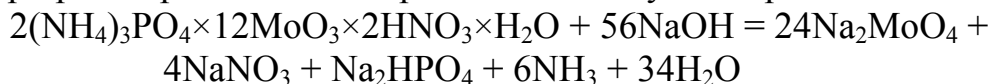
Зная количество легкодоступного для растений фосфора в суперфосфате, можно правильно установить дозы фосфорных удобрений в зависимости от почвенных и климатических условий, биологических особенностей культур и фазы их развития.

Согласно стандарту, водорастворимого P_2O_5 в удобрениях должно быть не менее 75 % общей фосфорной кислоты и 95 % усвояемой.

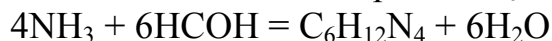
Принцип метода заключается в осаждении фосфорной кислоты раствором молибденовокислого аммония в сильноокислой среде в виде комплексного соединения $(NH_4)_3PO_4 \times 12MoO_3 \times 2HNO_3 \times H_2O$. Сильнокислая среда необходима для удержания в растворе ряда элементов. Так, концентрированная серная кислота препятствует осаждению оксида кремния. Азотная кислота предотвращает выпадение в осадок молибденовой кислоты. Кислая среда создается прибавлением смеси концентрированных серной и азотной кислот

Метод Шефера требует точного соблюдения техники анализа, так как комплексная соль может изменять свой состав при изменении условий осаждения, растворения осадка и т.п.

Образовавшийся осадок комплексной соли отмывают от примесей и растворяют в известном объеме титрованной щелочи в присутствии формалина. При растворении осадка происходит следующая реакция:



Образующийся свободный аммиак мешает дальнейшему определению, поэтому его выводят из реакции, связывая формалином в нейтральное органическое соединение гексаметилентетрамин $C_6H_{12}N_4$.



Остаток щелочи, не пошедший на растворение осадка, оттитровывают соляной кислотой в присутствии фенолфталеина. По разности между первоначально взятым количеством щелочи, пошедшей на растворение осадка комплексной соли, которое эквивалентно содержанию фосфора в вытяжке из удобрения.

Ход анализа. Суперфосфат хорошо растирают в фарфоровой ступке. На технических весах берут навеску 2 г и переносят в мерную колбу емкостью 250 мл. Добавляют около 100 мл. H_2O и взбалтывают на ротаторе в течение 30 мин. Доводят водой до метки и после тщательного перемешивания фильтруют.

В химический стакан емкостью 100-150 мл берут пипеткой 10 мл фильтрата, прибавляют 20 мл холодной дистиллированной воды (в случае анализа простого суперфосфата), при анализе двойного суперфосфата берут 5 мл вытяжки и прибавляют 25 мл воды.

Приливают к раствору цилиндром 15 мл смеси концентрированных кислот и нагревают до появления первых пузырьков. Нельзя допускать повышения температуры выше $80^\circ C$, так как возможно выпадение в осадок хлопьев молибденовой кислоты. Снимают стакан с огня, осторожно приливают цилиндром в середину раствора 30 мл сульфатмолибденовой жидкости. Выпавший осадок ярко-желтого цвета осторожно перемешивают круговыми движениями и оставляют на 15-18 часов. После этого производят промывание осадка. Сначала на фильтр переносят надосадочную жидкость. Осадок в стакане 4-5 раз промывают декантацией 1 %-ным рас-

твором Na_2SO_4 . Промывание осадка на фильтре ведут 1 %-ным раствором сульфата натрия до нейтральной реакции фильтрата (контроль по синей лакмусовой бумаге).

Отмытый осадок с фильтром помещают в колбу на 250-300 мл и приливают из бюретки 0.2 н раствор щелочи небольшими порциями до полного растворения комплексной соли. На каждые 25 мл прилитой щелочи добавляют 0.8 мл 40 % раствора формалина. Добавляют 2-3 капли фенолфталеина. Если раствор обесцветился, добавить щелочь до малиновой окраски. Избыток щелочи оттитровывают 0.1 н раствором HCl до обесцвечивания.

Расчет фосфора (в %) производится по формуле:

$$\%P_2O_5 = \frac{(V_{1n_1} - V_{2n_2}) * 0.002539 * 100 * p}{m},$$

где V_1 – объем щелочи, пошедший на растворение осадка, мл; n_1 – молярная концентрация NaOH , ммоль/мл; V_2 – объем HCl , пошедший на титрование избытка щелочи, мл; n_2 – молярная концентрация HCl ; ммоль/мл 0.002539 – коэффициент для перехода от количества комплексной соли к P_2O_5 ; г/ммоль p – разведение; m – навеска, г.

Реактивы: 1) смесь азотной и серной кислот: 30 мл H_2SO_4 (d 1,84) осторожно влить в 1 л HNO_3 (d 1.20). Для приготовления HNO_3 (d 1.20) – 424 мл HNO_3 (d 1.41) прилить в мерную колбу объемом 1 л с 500 мл дистиллированной воды, долить водой до 1 л и перемешать; 2) раствор молибденовокислого аммония (сульфатмолибденовая жидкость): в стеклянный цилиндр, емкостью 2 л, перенести 100 г х.ч. сухого $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, прилить 1 л концентрированной HNO_3 (d 1.36 – 1.37), осторожно взболтать до растворения соли. Отдельно 300 г х.ч. молибденовокислого аммония растворить в 1 л горячей дистиллированной воды, охладить до комнатной температуры и осторожно тонкой струей при непрерывном помешивании прилить в раствор азотнокислого аммония в азотной кислоте. Оставить на 48 часов. Отфильтровать через плотный бумажный фильтр. Хранить в хорошо закрытой темной склянке в темном прохладном месте; 3) 1 %-ный раствор $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 4) 0.2 н раствор щелочи (KOH или NaOH); 5) 0.1 н раствор HCl (8.2 мл конц. HCl на 1 л раствора); 6) 40 %-ный раствор формалина; 7) фенолфталеин.

Форма записи результатов

Удобрение	Навеска г	NaOH	HCl	P_2O_5 %

		мл	н	мл	н	

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ В КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЯХ

Для установления дозы калийного удобрения необходимо знать процентное содержание в нем действующего вещества (К или K_2O). Наиболее простой и быстрый метод определения калия – фотометрический.

Принцип метода. Фотометрия пламени – это вид эмиссионного спектрального анализа, в котором источником возбуждения излучения различных спектров служит пламя при горении смеси газов: ацетилен-воздух, пропан-кислород и др. Из-за относительно невысокой температуры пламени спектры излучения состоят из небольшого числа спектральных линий, что позволяет выделить излучения элементов при помощи светофильтров и использовать простые и имеющие сравнительно невысокую стоимость спектральные приборы – пламенные фотометры. Наиболее часто фотометрию пламени применяют при определении щелочных и щелочноземельных металлов.

Определяемые элементы поступают в плазму пламени в виде аэрозоля, полученного при распылении растворов пробы сжатым окислителем (воздух-кислород). Атомы соответствующего металла в пламени возбуждаются и дают спектр излучения пропорционально количеству атомов в растворе. При среднем содержании определяемого элементов в растворе эта зависимость линейная.

Излучение проходит через светофильтр, попадает на фотоэлемент и фиксируется гальванометром.

Ход анализа. Калийное удобрений хорошо растереть в фарфоровой ступке. На *аналитических весах* взять навеску удобрения 0.5 г, перенести в химический стакан. Прилить 50-100 мл холодной дистиллированной воды, размешать стеклянной палочкой до полного растворения. Отфильтровать раствор в мерную колбу емкостью 250 мл и довести водой до метки, хорошо перемешать. Взять пипеткой 10 мл раствора в другую мерную колбу емкостью 250 мл, довести водой до метки, тщательно перемешать. Последний раствор просматривают на пламенном фотометре.

Содержание в удобрении калия рассчитывают на К или K_2O , используя стандартный график, построенный по шкале образцовых растворов. Расчет ведут по формуле:

$$\%K_2O = \frac{A * 100 * p}{m},$$

где a – концентрация K_2O по градуировочной кривой, мг/250 мл; m – навеска удобрения, мг; p – разведение – 250/10.

Приготовление калибровочной шкалы. 0.7915 г KCl растворяют в 1 л дистиллированной воды. В 1 мл полученного стандартного раствора содержится 0.5 мг K_2O . Эталонные растворы готовят в мерных колбах емкостью 250 мл; приливая из бюретки возрастающие количества стандартного раствора: 0.5; 1; 2; 4; 5; 10; 20; 40; 50 мл. Колбы доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Приготовленные стандартные растворы, начиная с наименьшей концентрации, вводят в пламя прибора и записывают показания гальванометра. Концентрацию элемента в испытуемых растворах (в мг/250 мл) находят по градуировочным кривым, которые строят в координатах: отсчет по шкале прибора – концентрация элемента.

Шкала для приготовления эталонных растворов

Номер колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Стандартный раствор, мл	0.5	1	2	4	5	10	20	40	50
Содержание K_2O в мг/250 мл	0.25	0.5	1.0	2.0	2.5	5.0	10.0	20.0	25.0

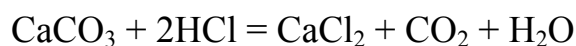
Форма записи результатов

Удобрение	Навеска, г	Разбавление	Отсчет по шкале прибора	Концентрация, мг/250 мл	K_2O , %

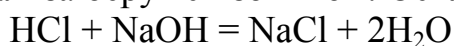
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ НЕЙТРАЛИЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ИЗВЕСТКОВЫХ УДОБРЕНИЙ

Основной целью применения известковых удобрений является нейтрализация почвенной кислотности. Факторами нейтрализации в известковых удобрениях являются $CaCO_3$, $MgCO_3$, CaO , $Ca(OH)_2$. Для агрономических целей нет необходимости определять каждое из указанных соединений отдельно. Достаточно определить их общую нейтрализующую способность.

Принцип метода. Известковое удобрение обрабатывают при нагревании титрованной соляной кислотой:



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



По разности между количеством HCl, взятой для анализа, и ее остатком устанавливают количество соляной кислоты, пошедшей на реакцию. Этот объем эквивалентен нейтрализующей способности суммы карбонатов, оксидов и гидроксидов кальция и магния.

Результат выражают в процентах CaO или CaCO₃.

Ход анализа. 2 г тонко измельченного удобрения переносят в стакан или колбу, приливают пипеткой 200 мл 0.5 н HCl, перемешивают и ставят для нагревания на кипящую водяную баню. Нагревание ведут при помешивании стеклянной палочкой до полного растворения осадка. Затем фильтруют в сухую посуду. Берут 50 мл фильтрата в коническую колбу на 250 мл, добавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют несвязанную кислоту 0.5 н раствором NaOH до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение минуты.

Результаты вычисляют по формуле:

$$\%CaCO_3 = \frac{(50 \cdot n_1 - V_2 \cdot n_2) \cdot 0.05 \cdot 100}{m},$$

где n_1 – молярная концентрация HCl; ммоль/мл; V_2 – объем NaOH, пошедшей на титрование, мл; n_2 – молярная концентрация NaOH, ммоль/мл; 0.05 – ммоль (1/2 CaCO₃), г; m – навеска, отвечающая 50 мл раствора, взятого для титрования, г.

Реактивы: 1) 0.5 н раствор HCl (41 мл конц. HCl на 1 л раствора); 2) 0.5 н раствор NaOH (20 г NaOH на 1 л раствора); 3) фенолфталеин.

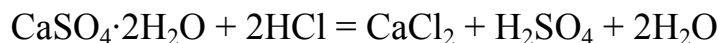
Форма записи результатов

Удобрение	Навеска, г	HCl		NaOH		CaCO ₃ , %
		мл	н	мл	н	

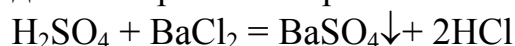
АНАЛИЗ ГИПСА

Гипс применяется для химической мелиорации солонцов. Дозы его устанавливают в зависимости от содержания в почве поглощенного Na, а также от содержания CaSO₄·2H₂O в материале, используемом для гипсования.

Принцип метода. Навеска гипса растворяется при нагревании в разбавленной соляной кислоте:



В растворе после отделения примесей определяют содержание сульфат-ионов, которые осаждают хлористым барием:



Осадок BaSO_4 прокаливают и взвешивают. Зная содержание в исследуемом материале ионов SO_4^{2-} , можно рассчитать и содержание в нем гипса.

Ход анализа. Навеску гипса около 1 г берут на аналитических весах, переносят в фарфоровую чашку и прибавляют 50 мл разведенной HCl (реактив 1). Чашку накрывают часовым стеклом и ставят на электроплитку. Нагревание раствора ведут постепенно до кипения. Затем снимают стекло и смывают его в чашку дистиллированной водой, содержимое чашки выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток смачивают 5-10 мл разведенной HCl (реактив 1), приливают туда 50 мл горячей дистиллированной воды и хорошо размешивают стеклянной палочкой. Далее для выделения выпавшего остатка кремнекислоты, песка, глины и других примесей полученный раствор фильтруют через беззольный фильтр в мерную колбу емкостью 100 мл. Осадок на фильтре промывают горячей дистиллированной водой, подкисленной HCl (реактив 3).

По охлаждении раствор в колбочке доливают до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и взбалтывают. В химический стакан берут пипеткой 25 мл раствора для осаждения иона SO_4^{2-} и нагревают до кипения. Одновременно в стеклянной пробирке доводят до кипения 5 мл 10 %-ного раствора BaCl_2 (реактив 2) и приливают его в стакан с кипящим раствором. Чтобы добиться полноты осаждения SO_4^{2-} -ионов и образования более крупных кристаллов BaSO_4 стакан накрывают стеклом и оставляют на 4 часа.

Пока идет осаждение, готовят чистый, прокаленный до постоянного веса фарфоровый тигель. По истечении 4 часов содержимое стакана фильтруют через плотный фильтр (синяя лента), промытый предварительно кипящей дистиллированной водой, подкисленной HCl (реактив 3), для удаления из фильтровальной бумаги следов сульфат-ионов.

Поскольку мелкокристаллический осадок BaSO_4 способен проходить даже через плотный фильтр, следует колбу, в которую собирается фильтрат, ставить на черную бумагу. Это позволяет легко обнаружить “проскочивший” осадок. Если это произошло, фильтрат подкисляют соляной кислотой (реактив 4), нагревают до кипения и вновь фильтруют.

Когда на фильтр перенесен весь осадок из стакана, последний многократно обрабатывают реактивом 3, сливая промывные воды на фильтр. Промывание осадка продолжают до тех пор, пока в промывной жидкости будет отсутствовать реакция на Ba^{2+} (с 10 %-ной H_2SO_4). Отмытый фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель и подсушивают на электроплитке. Затем тигель переносят в муфель для прокаливания осадка. Температура в муфеле не должна подниматься выше $750\text{ }^\circ\text{C}$, т.к. при $800\text{ }^\circ\text{C}$ BaSO_4 уже разлагается. По этой же причине прокаливание не следует излишне затягивать (после озоления достаточно 20-минутного прокаливания).

Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах, доводя до постоянного веса.

Результат анализа выражают в % к удобрению по следующей формуле:

$$\%CaSO_4 \cdot 2H_2O = \frac{[a-(b+v)] \cdot 0.4114 \cdot 1.7922 \cdot 100 \cdot p}{m},$$

где а – масса тигля с осадком после прокаливания, г; б – масса пустого тигля, г; в – масса золы фильтра, г; 0.4114 – граммы SO_4^{2-} , отвечающие 1 г $BaSO_4$; 1.7922 – граммы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, отвечающие 1 г SO_4^{2-} ; m – навеска удобрения, г; p – разведение (100/25).

Реактивы: 1) HCl разведенная (1 объем HCl (d 1.19) приливают к 3 объемам дистиллированной воды); 2) $BaCl_2$, 10 %-ный раствор; 3) дистиллированная вода, подкисленная HCl (2-3 мл HCl (d 1.29) на 500 мл воды); 4) HCl, 10 %-ный раствор (236,4 мл конц. HCl на 1 л раствора); 5) H_2SO_4 – 10 %-ный раствор (60,6 мл конц. H_2SO_4 на 1 л раствора).

Форма записи результатов

Удобрения	Навеска, г	Разведение	Масса пустого тигля, г	Масса золы фильтра, г	Масса тигля с прокаленным осадком, г			$CaSO_4 \cdot 2H_2O$, %
					1	2	3	

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЙ

Определение питательных веществ в органических удобрениях используется для оценки их качества, а также для расчета доз внесения удобрений в почву.

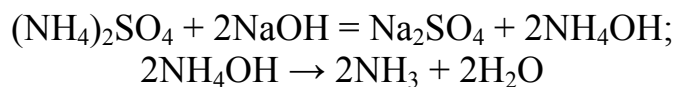
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА В НАВОЗЕ

Принцип метода. Органическое вещество навоза озоляют концентрированной серной кислотой с добавлением селена (катализатор). Серная кислота при температуре кипения в присутствии органических веществ распадается на сернистый газ, воду и кислород:



Кислород, выделяющийся при распаде серной кислоты, окисляет аминокислоты. При этом выделяется аммиак, углекислый газ и органическая кислота, которая в дальнейшем тоже окисляется до воды и углекислого газа. Аммиак связывается серной кислотой в сульфат аммония:

$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, и отгоняется из щелочного раствора в аппарате Кьельдаля.:



Аммиак по трубке холодильника попадает в приемник с титрованной серной кислотой и связывается ею с образованием вновь сульфата аммония:



По количеству кислоты, связанной выделившимся аммиаком, определяют процент азота в навозе.

Ход анализа. 5 г (1 г сухого) навоза помещают в колбу Кьельдаля. Заливают навеску 20 мл концентрированной H_2SO_4 и дают постоять 30 минут (лучше оставить до следующего занятия), чтобы органическое вещество навоза частично обуглилось. Затем вносят в колбу 0.1 г селена. Для полного разрушения органического вещества необходима температура около 400°C , дальнейшее повышение температуры ведет к потере азота, поэтому для поддержания температуры на требуемом уровне добавляют в колбу 5 г K_2SO_4 . После этого содержимое колбы нагревают до полного обесцвечивания. Далее колбу охлаждают, осторожно приливают немного дистиллированной воды и количественно переносят в отгонную колбу, доводя объем жидкости в отгонной колбе до 300 мл. Прибавляют 2-3 капли фенолфталеина. В приемник аппарата наливают из бюретки 50 мл 0.1 н H_2SO_4 и 2-3 капли индикатора Гроака, устанавливают под трубку холодильника так, чтобы ее конец был погружен в кислоту. После этого в отгонную колбу добавляют 80 мл 40-50 % NaOH и **быстро** закрывают пробкой. Пускают воду в холодильник, включают электроплитки и кипятят до тех пор, пока не перегонится 2/3 объема жидкости. Полноту отгона проверяют по красной лакмусовой бумажке.

Остаток серной кислоты в приемнике оттитровывают 0.1 н щелочью.

Расчет (в %) производится по формуле:

$$\%N = \frac{(V_1 \cdot n_1 - V_2 \cdot n_2) \cdot 0.014 \cdot 100}{m},$$

где V_1 – объем H_2SO_4 , взятой в приемную колбу для поглощения аммиака, мл; n_1 – молярная концентрация эквивалентов серной кислоты ($1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$), ммоль/мл; V_2 – объем NaOH , пошедший на титрование непрореагировавшей с аммиаком кислоты, мл; n_2 – молярная концентрация NaOH , ммоль/мл; 0.014 – молярная масса азота, г/ммоль; 100 – для выражения результата в %; m – навеска удобрения, г.

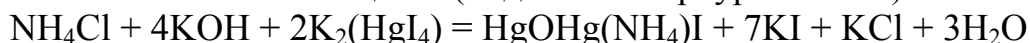
Форма записи результатов

Навеска, г	Объем H ₂ SO ₄ , взятый для озонирования, мл	H ₂ SO ₄		NaOH		% N
		мл	н	мл	н	

Реактивы: 1) концентрированная H₂SO₄; 2) 40 % раствор NaOH; 3) 0.1 н H₂SO₄ (2,8 мл конц. H₂SO₄ на 1 л раствора); 4) фенолфталеин; 5) индикатор Гроака; 6) красная лакмусовая бумага; 7) 0.1 н NaOH (4 г NaOH на 1 л раствора).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММИАЧНОГО АЗОТА В НАВОЗЕ ПО И.РОМАШКЕВИЧУ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Принцип метода. Аммиак вытесняется из навоза и одновременно связывается 0.05 н соляной кислотой (NH₃ + HCl = NH₄Cl). В полученной вытяжке производится колориметрическое определение NH₄⁺, основанное на взаимодействии солей аммония с реактивом Несслера с образованием комплексной соли желтого цвета (йодистого меркураммония):



Присутствующие в растворе катионы кальция, магния и др. ионы с реактивом Несслера дают нерастворимые осадки и вызывают помутнение раствора. Поэтому к испытуемому раствору добавляют сегнетовую соль (калий-натрий виннокислый, KOOC(CH₂OH)₂COONa*4H₂O), которая связывает ионы в недиссоциирующие соединения

Ход анализа: на технических весах берут навеску навоза 10 г и переносят в 500 мл колбу с широким горлом. Туда же приливают 250 мл 0.05 н HCl и встряхивают на ротаторе в течение 30 минут. Затем содержимое колбы фильтруют. Для получения прозрачного фильтрата необходимо сразу перенести как можно больше твердых частиц навоза. Из отфильтрованной вытяжки берут 5 мл в мерную колбу на 100 мл, прибавляют 4 мл 25 %-ного раствора сегнетовой соли, доводят общий объем жидкости водой до 80-90 мл, приливают 2 мл реактива Несслера и доводят до черты. Хорошо перемешивают.

Одновременно готовят образцовые растворы. В мерные колбы на 100 мл помещают 1; 2; 5; 8; 10; 15 мл рабочего раствора хлористого аммония, приливают дистиллированной воды, 4 мл сегнетовой соли и 2 мл реактива Несслера, доводят объем до метки. Хорошо перемешивают. Через 15 минут растворы просматривают на ФЭКе при синем светофильтре.

Содержание аммонийного азота (в %) рассчитывают по формуле:

$$A \cdot 100 \cdot V$$

$$\%N = \frac{a}{m \cdot 1000 \cdot V_1},$$

где a – количество азота по графику, мг/100 мл; V – общий объем раствора, мл; V_1 – объем раствора, взятый для окрашивания, мл; m – навеска, г; 1000 – перевод мг в г.

Реактивы. 1) 0.05 н HCl (4.1 мл конц HCl на 1 л раствора); 2) 25 %-ный раствор сегнетовой соли; 3) реактив Несслера; 4) образцовый раствор NH₄Cl: 0.7405 х.ч. NH₄Cl растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Затем 20 мл этого раствора переносят в мерную колбу и вновь доводят до 1 л. В 1 мл последнего образцового раствора содержится 0.005 мг NH₄⁺.

Все реактивы готовят на дистиллированной воде, не содержащей аммиака.

Форма записи 1

Количество образц. р-ра, мл	1	2	5	8	10	15
Конц. образц. р-ра, мг/100 мл	0.005	0.01	0.025	0.04	0.05	0.075
Отсчет по ФЭКУ						

Форма записи 2

Удобрение	Навеска, г	Отсчет по ФЭКУ, D	NH ₄ ⁺ , мг/100 мл)	% N

ОПРЕДЕЛЕНИЕ «СЫРОЙ» ЗОЛЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЯХ МЕТОДОМ СУХОГО ОЗОЛЕНИЯ

Принцип метода. Для определения количества элементов питания в органическом материале используют методы мокрого (с концентрированной серной кислотой) или сухого (сжигание материала в муфельной печи) озоления. Более надежные результаты дает мокрое озоление, так как с ним не связана возможность потерь азота, части фосфора, серы и калия. Однако при осторожном сжигании органического материала и нагревании его золы до начала слабо красного каления потери фосфора и калия маловероятны. При сухом озолении получается «сырая зола», так как органические удобрения содержат примеси глины, песка, угля.

Ход анализа. На аналитических весах в доведенные до постоянного веса фарфоровые тигли берут 1 -2 г исследуемого вещества. Для ускорения озоления перед сжиганием навеску органического вещества смачивают в тигле 2 мл этилового спирта и поджигают на электрической плитке в вы-

тяжном шкафу. Когда пламя погаснет, тигли переносят в муфельную печь и проводят сжигание при приоткрытой дверце. В таких условиях происходит медленное сжигание вещества, которое обычно заканчивают через 30 минут, после достижения температуры темно-красного каления (500 - 525°). Далее тигли вынимают и охлаждают на воздухе. Затем в каждый тигель прибавляют 6 – 8 капель 30% перекиси водорода. Тигли снова ставят в муфель, нагретый примерно до 100°. Через 10 минут, когда окислитель испарится, нагрев муфеля увеличивают до темно-красного каления. Дверцу муфеля закрывают и выдерживают тигли 30 минут при температуре 500 – 525°. Если полного сжигания не произошло, в охлажденные тигли вновь добавляют окислитель, выпаривают и озоляют. После полного сжигания цвет золы органического удобрения должен быть светло-серый, светло-коричневый или коричневый. После сжигания тигли ставят в эксикатор, охлаждают и взвешивают на аналитических весах. В «сырой золе» в дальнейшем определяют фосфор, калий, серу и другие зольные элементы, но перед началом дальнейших анализов всегда точно устанавливают вес золы. Вес золы определяют по разнице веса тигля с навеской после озоления и веса пустого тигля.

Форма записи результатов

№ тигля	Вес тигля, г	Вес тигля с исходной навеской, г	Навеска, г	Результаты взвешивания после сжигания, г	Вес золы, г	Зола, %
---------	--------------	----------------------------------	------------	--	-------------	---------

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В НАВОЗЕ

Для определения содержания фосфора в органических удобрениях широко используется метод, предложенный Дениже.

Принцип метода. Навеску вещества озоляют сухим способом. В растворе фосфор определяют колориметрически.

Основой данного метода является способность фосфат-иона в слабокислой среде образовывать с молибденовокислым аммонием фосформолибденовую гетерополикислоту $H_7(P(Mo_2O_7)_6) \cdot nH_2O$. При добавлении сильного восстановителя – хлористого олова – шестивалентный молибден частично восстанавливается до пятивалентного, при этом образуется фосформолибденовая синь и раствор окрашивается в голубой цвет. Поскольку состав получаемого окрашенного комплекса зависит от кислотности среды, концентрации молибдата аммония и свойств восстановителя, необходимо строго соблюдать указания используемой методики.

Ход анализа. Полученную «сырую золу» в тигле увлажняют несколькими каплями дистиллированной воды. Приливают 5 мл 25 %-ного

раствора HCl и тщательно размешивают стеклянной палочкой (работа ведется в вытяжном шкафу). Для более полного растворения золы и снижения концентрации раствора в тигель приливают 15-20 мл горячей дистиллированной воды. Растворенную золу вместе с нерастворившимися частицами переносят через воронку в мерную колбу емкостью 100 мл (колба № 1), многократно промывая тигель и палочку дистиллированной водой и сливая промывную жидкость в ту же колбу. Охлажденный раствор доводят до метки, закрывают чистой пробкой и перемешивают.

После того как нерастворившиеся частицы осядут на дно колбы, осторожно пипеткой берут 10 мл прозрачного раствора и переносят в другую мерную колбу на 100 мл (колба № 2). Сюда же добавляют 1-2 капли фенолфталеина и нейтрализуют 1%-ным раствором аммиака до слабо-розовой окраски. Нейтрализованный раствор доводят до метки и хорошо перемешивают. 10 мл раствора из колбы № 2 переносят в третью мерную колбу емкостью 100 мл, приливают 10 мл 27 %-ного раствора серной кислоты, 10 мл 2 %-ного раствора молибденовокислого аммония и 60 мл дистиллированной воды. Содержимое колбы доводят до метки и хорошо перемешивают. Добавляют 7 капель хлористого олова и снова перемешивают. Через 5 мин. раствор колориметрируют (светофильтр красный).

Приготовление калибровочной шкалы. 0.1917 г $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную литровую колбу и доводят до метки. Для приготовления рабочего раствора берут пипеткой 20 мл основного раствора и разбавляют в литровой колбе водой до метки. Получают рабочий раствор с концентрацией P_2O_5 0.002 мг/мл.

Для построения калибровочного графика готовят следующие серии растворов:

Рабочий р-р, мл	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Конц P_2O_5 , мг/100 мл	0.0	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10
Отсчет по ФЭКу, D										

Окрашивают эталонные растворы так же, как и анализируемые (за исключением нейтрализации по фенолфталеину).

Содержание P_2O_5 (в %) рассчитывают по формуле:

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{A \cdot 100 \cdot p}{m \cdot 1000},$$

где a- количество P_2O_5 по графику, мг/100 мл; p – разведение; 100 – для выражения данных в %; m – навеска, г; 1000 – для перевода мг P_2O_5 в г.

Реактивы: 1) HCl, 25 %-ный раствор (63,4 мл конц. HCl на 100 мл раствора); 2) NH_4OH , 1 %-ный раствор (43,7 мл конц. NH_4OH на 1 л рас-

твора) ; 3) H_2SO_4 , 27 %-ный раствор (184,4 мл конц. H_2SO_4 на 1 л раствора); 4) молибденовокислый аммоний, 2 %-ный раствор; 5) раствор хлористого олова (берут 2.5 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и растворяют при нагревании в 24 мл HCl (d 1.19). После охлаждения приливают дистиллированную воду до 100 мл и получают раствор олова в 10 %-ном растворе HCl). ***В работе следует использовать свежеприготовленный раствор двухлористого олова;*** 6) фенолфталеин.

Форма записи результатов

Удобрение	Навеска, г	Разведение	Отсчет по ФЭКу, D	P_2O_5 (по графику, мг/100 мл)	P_2O_5 , %

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЗ УДОБРЕНИЙ

Методы расчета доз удобрений

При определении доз удобрений используют данные полевых опытов и агрохимических анализов почвы и растений. Кроме того, учитывают уровень урожая и уточняют зависимость между агрохимическими показателями почв, урожаем и эффективностью удобрений.

Для расчетов доз удобрений применяют следующие способы:

I. Дозы питательных веществ рассчитывают по их выносу планируемой прибавкой урожая, которая должна быть получена за счет действия удобрений, но без учета агрохимических показателей плодородия почвы (табл. 1, формула 1).

Показателем исходного плодородия почвы здесь служит средний урожай (А) на неудобренных участках или на участках со свойственным данной культуре фоном (например, при последствии или прямом действии навоза).

II. Дозы питательных веществ рассчитывают в соответствии с их выносом всем запланированным урожаем с учетом содержания подвижных питательных веществ в почве (табл. 1, формула 2). Запас питательных веществ в почве (С) предварительно устанавливают по формуле (4).

III. Дозы питательных веществ рассчитывают на планируемую прибавку урожая, которая должна быть получена за счет действия удобрений, но с поправкой на уровень обеспеченности почвы подвижными питательными веществами (табл. 1, формула 3). Величина поправочного коэффициента «а» зависит от обеспеченности почвы питательными веществами и устанавливается для местных условий научно-исследовательскими учреждениями или зональными агрохимлабораториями. Величину Д для формулы (3) предварительно вычисляют по формуле(5). Этот показатель может быть введен в числитель также и формул (1) и (2). Дополнительное пре-

имущество третьей группы методов – возможность лучшего учета условий питания растений на данной почве благодаря введению поправочного коэффициента «а», который учитывает уровень обеспеченности почвы подвижными питательными веществами.

Таблица 1

Формулы балансово-расчетных методов /7/

Группа методов	Доза действующего вещества	Возможный урожай
Основные формулы		
I	$X = \frac{100(Y - A) \cdot B}{K_x} \quad (1)$	$Y = \frac{X \cdot K_x}{100B} + A \quad (1)$
II	$X = \frac{100 \cdot a \cdot (Y - A) \cdot B - D}{K_x} \quad (2)$	$Y = \frac{X \cdot K_x + C \cdot K_c}{100B} \quad (2)$
III	$X = \frac{100a \cdot (Y - A) \cdot B - D}{K_x} \quad (3)$	$Y = \frac{X \cdot K_x}{100a \cdot B} + \frac{D}{B} + A \quad (3)$
Вспомогательные формулы		
$C = P \cdot M \cdot L \quad (4)$		
$D = \frac{E \cdot G \cdot K_e}{10} \quad (5)$		

Условные обозначения:

- X – доза N, P₂O₅ или K₂O (кг/га);
- У – планируемый или возможный урожай (ц/га);
- A – исходный урожай (ц/га);
- B – вынос N, P₂O₅ или K₂O 1 ц основной и соответствующим количеством побочной продукции (кг);
- C – запас подвижных N, P₂O₅ или K₂O в почве (кг/га);
- D – количество N, P₂O₅ или K₂O, используемое растениями из навоза (кг/га);
- E – доза навоза (т/га);
- G – содержание N, P₂O₅ или K₂O в навозе (%);
- K_x – коэффициент использования растениями N, P₂O₅ или K₂O минеральных удобрений (%);
- K_c – коэффициент использования растениями подвижных N, P₂O₅ или K₂O почвы (%);
- K_e – коэффициент использования растениями N, P₂O₅ или K₂O навоза (%);
- L – толщина горизонта почвы (см);
- M – плотность сложения почвы (г/см³);
- P – содержание подвижных N, P₂O₅ или K₂O в почве (мг/100 г);

а – поправочный коэффициент, зависящий от уровня обеспеченности почвы питательными подвижными соединениями.

СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица 2

Минеральные удобрения /1,3,7/

Удобрение	Химическая формула	Содержание действующего вещества, %
<i>Азотные удобрения</i>		
Аммиачная селитра	NH_4NO_3	N – 33-35
Натриевая селитра	NaNO_3	N – 15-16
Калиевая селитра	KNO_3	N – 13
Кальциевая селитра	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	N – 13-15
Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	N – 20-21
Хлористый аммоний	NH_4Cl	N – 24-25
Мочевина	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	N - 46
Цианамид кальция	CaCN_2	N – 20-21
<i>Фосфорные удобрения</i>		
Фосфоритная мука	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	P_2O_5 – 19-25
Суперфосфат простой	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	P_2O_5 – 15-20
Суперфосфат двойной	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	P_2O_5 – 28-40
Преципитат	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P_2O_5 – 25-35
Томасшлак	$4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	P_2O_5 – 14-18
Костяная мука	CaHPO_4	P_2O_5 – 30-35
Вивианит (болотная руда)	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	P_2O_5 – 25-28
<i>Калийные удобрения</i>		
Сильвинит	$\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$	K_2O – 12-18

Хлористый калий	KCl	K ₂ O – 48-60
Калийная соль	KCl + сильвинит	K ₂ O – 41-44
Сернокислый калий	K ₂ SO ₄	K ₂ O – 45-52
Калиевая селитра	KNO ₃	K ₂ O – 44
Калимаг	K ₂ SO ₄ *2MgSO ₄	K ₂ O – 17-19
Сульфат калия-магния (калимагнезия)	K ₂ SO ₄ * MgSO ₄	K ₂ O – 26-28
Каинит природный	KCl*MgSO ₄ *3H ₂ O с примесью NaCl	K ₂ O – 10-12
Карналлит	KCl*MgCl ₂ *6H ₂ O с примесью NaCl	K ₂ O – 12-13
Поташ	K ₂ CO ₃	K ₂ O – 50-52
<i>Известковые удобрения</i>		
Молотый известняк	CaCO ₃	CaCO ₃ – 75-100
Известковые туфы	CaCO ₃	CaCO ₃ – 75-96
Мергель	CaCO ₃	CaCO ₃ – 25-75
Дефекационная грязь	CaCO ₃	CaO – до 40

Таблица 3

Агрохимические свойства нормальнозольного торфа /1/

Торф	рН вытяжки		Содержание (в % от массы абсолютно сухого вещества)					
	водной	солевой	органического вещества	золы	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO
Верховой	3,0-4,5	2,6-3,2	95-98	2-5	0,7- 1,5	0,05- 0,15	0,05- 0,10	0,2- 0,4
Переходный	4,0-6,0	3,6-4,4	90-95	5-10	1,2- 2,5	0,10- 0,25	0,10- 0,15	0,4- 2,0
Низинный	5,5-7,0	4,8-5,8	85-92	8-15	2,5- 3,5	0,20- 0,60	0,15- 0,20	2,0- 6,0

Таблица 4

Химический состав навоза /7/

Вид навоза	Содержание, %					рН
	азота (N)		фосфора (P ₂ O ₅)	калия (K ₂ O)	зола	
	общего	аммиачного				
Крупного рогатого скота	0,54	0,07	0,28	0,60	14,0	8,1
Свиной	0,84	0,15	0,58	0,62	17,4	7,9
Овечий	0,86	0,14	0,47	0,88	23,0	7,9
Конский	0,59	0,09	0,26	0,59	8,4	7,9
В среднем	0,62	0,09	0,34	0,64	15,3	8,0

Таблица 5

Агрохимические свойства птичьего помета /7/

Птичий помет	Содержание (в % от массы сырого вещества)			
	вода	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
голубей	52	1,2-2,4	1,7-2,2	1,0-2,2
кур	56	0,7-1,9	1,5-2,0	0,8-1,0
уток	57	0,8	1,5	0,4
гусей	82	0,6	0,5	1,1

Таблица 6

Примерный вынос N, P₂O₅, K₂O на единицу урожая некоторых культур

Культура	Основная продукция	Вынос (в кг) на 10 ц основной продукции с учетом побочной		
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Пшеница озимая	Зерно	35	12	25
Рожь озимая	«	30	12	28
Пшеница яровая	«	38	12	25
Ячмень		27	11	24
Кукуруза		34	12	37
Овес		30	13	29
Просо		33	10	34
Гречиха		30	15	40
Горох		30	15	20
Вика		30	14	16
Подсолнечник	Семена	60	26	180
Лен-долгунец	Волокно	80	40	70
	Солома	15	7	12
Конопля	Волокно	200	60	100

Хлопчатник	Хлопок-сырец	45	15	50
Картофель ранний	Клубни	5,0	1,5	7,0
Картофель поздний	«	6,0	2,0	9,0
Сахарная свекла	Корнеплоды	5,9	1,8	7,5
Кормовая свекла	«	4,9	1,5	6,7
Горох с овсом	Зеленая масса	3,5	1,45,0	
Капуста белокочанная	Кочаны	3,4	1,3	4,4
Морковь столовая	Корнеплоды	2,7	1,5	4,3
Томаты	Плоды	3,2	1,1	4,0
Огурцы	«	2,8	1,4	4,4
Лук-репка	Луковица	3,7	1,3	4,0

Использование питательных веществ навоза и минеральных удобрений /9/

Усвоение элементов питания	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Из навоза: общее содержание, %	0,5	0,25	0,6
или в 10 т навоза, кг	50	25	60
В первый год используется, %	25	30	75
или из 10 т навоза, кг	12,5	7,5	45
Во второй год используется еще, %	15	20	10
или из 10 т навоза, кг	7,5	5	6
Из минеральных удобрений ус- ваивается, %			
в первый год	65	20	70
во второй год	10	15	10

Таблица 8

Группировка почв по содержанию питательных веществ /1/

Содержание подвижных форм фосфора или калия в почве	P ₂ O ₅ мг/100 г почвы		K ₂ O мг/100 г почвы	
	по Чирикову	по Мачигину	по Чирикову	по Мачигину
Очень низкое	≤2,0	≤1,0	≤2,0	≤5,0
Низкое	2,1-5,0	1,1-1,5	2,1-4,0	5,1-10,0
Среднее	5,1-10,0	1,6-3,0	4,1-8,0	10,1-20,0
Повышенное	10,1-15,0	3,1-4,5	8,1-12,0	20,1-30,0
Высокое	15,1-20,0	4,6-6,0	12,1-18,0	30,1-40,0
Очень высокое	>20,0	>6,0	>18,0	>40,0

Таблица 9

Поправочные коэффициенты к нормам удобрений с учетом содержания подвижных форм фосфора и калия в почве /1/

Содержание в почве питательных веществ по картограмме	Зерновые культуры, травы, лен, пропашные	Овощные культуры
<i>Азотные удобрения</i>		
P₂O₅*	1,2	-
Очень низкое	1,1	1,2
Низкое	1,0	1,1
Среднее	0,9	1,0
Повышенное	0,8	0,9
Высокое	0,7	0,8
Очень высокое		

<i>Фосфорные и калийные удобрения</i>		
P₂O₅ или K₂O		
Очень низкое	1,5	-
Низкое	1,2-1,3	1,5
Среднее	1,0	1,2-1,3
Повышенное	0,7-0,8	1,0
Высокое	0,4-0,6	0,7-0,8
Очень высокое	0,1-0,3	0,4-0,6

* Нормы азотных удобрений, как правило, корректируют по картограмме фосфора (чаще всего именно фосфор находится в минимуме после азота в почве), так как по азоту картограммы не составляют.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Агрохимия / под ред. Б.А. Ягодина. - М.: Агропромиздат, 1989.
2. Воробьева Л.А. Химический анализ почв / Л.А. Воробьева. - М.:Изд-во Моск. ун-та, 1998.
3. Минеев В.Г. Агрохимия / В.Г. Минеев. – М.: Изд-во Моск.ун-та, 2004.
4. Петербургский А.В. Практикум по агрономической химии / А.В.Петербургский. – М.: Агропромиздат, 1968.
5. Практикум по агрохимии / под ред. В.Г.Минеева. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989.
6. Практикум по агрохимии / под ред. А.С. Радова. – М.: Агропромиздат, 1985.
7. Справочник агрохимика / под ред. Д.А. Коренькова. – М.: Россельхозиздат, 1980.
8. Химический анализ почв: учеб. пособие / О.Г. Растворова [и др.]. - СПб.: Изд-во СПб ун-та, 1995.
9. Юдин Ф.А. Методика агрохимических исследований / Ф.А. Юдин. – М.: Колос, 1980.

СОДЕРЖАНИЕ

ОТБОР АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРОБЫ	3
КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ РАСПОЗНАВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ	4
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ВЕЩЕСТВА И ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВЛАГИ В ВОЗДУШНО-СУХОМ МАТЕРИАЛЕ	6
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В НИТРАТНЫХ УДОБРЕНИЯХ МЕТОДОМ ДЕВАРДА	7
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА В АММИАЧНЫХ И АММИАЧНО-НИТРАТНЫХ УДОБРЕНИЯХ ФОРМАЛИНОВЫМ МЕТОДОМ	8
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В МОЧЕВИНЕ ФОРМАЛИНОВЫМ МЕТОДОМ	9
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОСФАТОВ В УДОБРЕНИЯХ ОБЪЕМНЫМ МЕТОДОМ ШЕФЕРА	10
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ В КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЯХ	13
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ НЕЙТРАЛИЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ИЗВЕСТКОВЫХ УДОБРЕНИЙ	14
АНАЛИЗ ГИПСА	15
АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЙ	17
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА В НАВОЗЕ	17
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММИАЧНОГО АЗОТА В НАВОЗЕ ПО И.РОМАШКЕВИЧУ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	19
ОПРЕДЕЛЕНИЕ «СЫРОЙ» ЗОЛЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЯХ МЕТОДОМ СУХОГО ОЗОЛЕНИЯ	20
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В НАВОЗЕ	21
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОЗ УДОБРЕНИЙ	24
СПРАВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	28
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	37

**МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА
УДОБРЕНИЙ**

Учебно-методическое пособие для вузов

Составители:

Брехова Любовь Ивановна
Стахурлова Лариса Дмитриевна

Редактор Воронина А.П.