

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Л.Ю. РЫЖИХ

И.А. ГУСЕВА

**АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТЕНИЙ
И УДОБРЕНИЙ**

Учебно-методическое пособие

**Казань
2019**

УДК 631.4
ББК 40.4
Р93

*Принято на заседании учебно-методической комиссии
(протокол № 6 от 5 сентября 2019 года)*

Рецензенты:

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент **Р.М. Сабирова**;
кандидат биологических наук, доцент **К.Г. Гиниятуллин**.

Рыжих Л.Ю.

**Анализ химического состава растений и удобрений / Л.Ю. Рыжих,
И.А. Гусева. – Казань: Казан. ун-т, 2019. – 29 с.**

Анализ химического состава растений необходим для диагностики условий минерального питания, с целью повышения урожайности. Данное методическое пособие может быть основой для решения вопросов изучения химического состава растений и удобрений. По данному пособию обучающиеся могут устанавливать и рассчитывать точные нормы и дозы минеральных удобрений, для дальнейшего внесения их под сельскохозяйственные культуры.

Настоящее методическое пособие адресовано, в первую очередь, студентам обучающихся по направлению «Почвоведение», а также широкому кругу читателей, интересующихся указанными проблемами.

УДК 631.4
ББК 40.4

© **Рыжих Л.Ю., 2019**

© **Издательство Казанского университета, 2019**

Содержание

Введение.....	4
Часть I	
Анализ растений	
Подготовка образцов растений к химическому анализу.....	4
Мокрое озоление растительного материала по методу А.Н. Лебеяднцава.....	5
Определение фосфорной кислоты после мокрого озоления растительного материала на фотоэлектроколориметре.....	6
Определение содержания калия в растениях после мокрого озоления пламенно-фотометрическим методом.....	8
Часть II	
Анализ удобрений	
Определение важнейших минеральных удобрений по качественным реакциям.....	9
Определение содержания азота в минеральных удобрениях.....	12
Определение в удобрениях содержания аммиачного азота методом открытого кипячения.....	12
Определение в удобрениях аммиачного азота формалиновым методом.....	14
Извлечение общих фосфатов смесью соляной и азотной кислот.....	16
Определение усвояемой фосфорной кислоты в фосфорных удобрениях.....	17
Определение общей нейтрализующей способности известковых удобрений.....	19
Определение сахаров по методу Бертрана.....	21
Литература.....	26
Приложения.....	27

ВВЕДЕНИЕ

Анализ химического состава растений – один из основных разделов агрохимического анализа, имеет широкое применение в производственной и научной работе. В агрохимических исследованиях его применяют: 1) при изучении взаимодействия между почвой, растением и удобрением; 2) для диагностики минерального питания растений и определения потребности их в удобрениях; 3) для оценки качества урожаев и при исследовании влияния удобрений на обмен веществ в растениях.

Методы химического анализа растений, используемые в агрохимических исследованиях следующие: 1) методы анализа зольных элементов; 2) определение фосфорной кислоты после мокрого озоления; 3) определение калия; 4) определение сахаров по методу Бертрана и др.

Часть I

Анализ растений

Подготовка образцов растений к химическому анализу

Первым важным этапом определения состава растительного материала является отбор образцов растений.

Для агрохимических исследований из больших объемов растительных материалов берут небольшие количества, которые называются первоначальные пробы. Ввиду неоднородности растительных материалов они должны обираться с разных мест. Из первоначальных проб в лаборатории выделяют среднюю пробу (средний образец), которая должна отвечать среднему составу анализируемого растительного материала. Для этого первоначальные пробы зерна тщательно перемешивают, расстилают тонким слоем и из разных точек отбирают небольшие количества материала в ёмкость.

У растений для выделения среднего образца отбирают небольшие снопы из всех первоначальных проб и объединяют. Вес среднего образца может быть от 200 до 500 г.

Средняя (лабораторная) проба является материалом для выделения аналитической пробы. Средняя проба доводится до воздушно-сухого состояния путем расстилания небольшим слоем на чистом листе бумаги.

При выделении аналитической пробы из средней анализируется:

1. Материал, доведенный до воздушно-сухого состояния.
2. Свежие растения – при этом они размельчаются, распределяются тонким слоем, и сразу же берется навеска для анализов.
3. Растительный материал должен быть законсервирован для устранения дыхания и активности ферментов. Делается это в том случае, когда быстрое проведение анализов затруднительно.

Мокрое озоление растительного материала по методу А.Н.

Лебеядицева

Принцип метода основан на сжигании растительного материала HNO_3 в присутствии H_2SO_4 . При взаимодействии с органическим веществом HNO_3 и H_2SO_4 распадаются:



Выделившийся кислород окисляет водород органического соединения до H_2O , углерод до CO_2 , серу – до SO_2 и т.д. H_2SO_4 ускоряет озоление не только вследствие выделения кислорода, но и за счет повышения температуры кипения (если HNO_3 кипит при $120,5^\circ\text{C}$, то H_2SO_4 – при 338°C). По окончании озоления в полученном растворе будут содержаться: H_3PO_4 , H_2SO_4 , сернокислые и фосфорнокислые соли Ca, K, Mg и других катионов.

Ход определения:

1. Берут навеску растительного материала от 1 до 2 г и переносят на дно колбы Кьельдаля емкостью 250 мл.
2. Навеску в колбе заливают 10 – 20 мл концентрированной HNO_3 (уд. вес 1,41) при помощи мерного цилиндра и подогревают на газовой горелке в вытяжном шкафу. После прекращения вспенивания нагревание усиливают (не допускать выкипания).

3. В процессе нагревания над раствором в колбе будут выделяться темно-бурые пары окислов азота. При прекращении выделения этих паров, просветлении содержимого колбы и уменьшении объема раствора (до 3 мл) колбу охлаждают, добавляют 1 мл $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$ (уд. вес 1,84) и вновь ставят нагревать.

4. Колбу нагревают до тех пор (при медленном кипении) пока не исчезнут бурые пары и начнут появляться белые пары (SO_2 с H_2O). Затем колбу охлаждают и добавляют 10 – 15 капель $\text{HNO}_{3\text{конц.}}$ (из капельницы), ставят на нагреватель. В процессе озоления приходится несколько раз добавлять HNO_3 , т.к. в ее отсутствие может произойти обугливание растительного материала.

5. Озоление считается законченным, когда жидкость в колбе совершенно прозрачна (если зеленоватый оттенок, то избыток HNO_3). На дне раствора в колбе находится осадок кремниевой кислоты и иногда гипса.

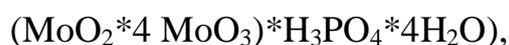
6. Окончив озоление, после охлаждения колбы, приливают 50 – 100 мл дистиллированной воды и кипятят в вытяжном шкафу до тех пор, пока в колбе останется 20 – 25 мл раствора.

7. Раствор из колбы Кьельдаля через воронку с беззольным фильтром переносят в мерную колбу на 100 мл, споласкивая 4 – 5 раз горячей дистиллированной водой колбу и сливая все на фильтр. На фильтре остается кремнекислота.

8. Фильтрат в колбе доводят после охлаждения дистиллированной водой до метки, закрывают пробкой и взбалтывают. Из полученного раствора можно определить фосфор, кальций, магний и калий.

***Определение фосфорной кислоты после мокрого озоления
растительного материала на фотоэлектрокolorиметре***

Принцип метода основан на образовании комплексного соединения фосфорной кислоты с окислами молибдена



Окрашенного в голубой цвет, причем интенсивность окраски пропорциональна содержанию фосфора в исследуемом растворе. Окрашивание происходит в присутствии хлористого олова (предполагается, что при этом происходит частичное восстановление шестивалентного молибдена в пятивалентный).

Ход определения:

1. Из фильтрата, полученного после мокрого озоления, берут пипеткой 10 мл, переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки (колбы №1), перемешивают.

2. Из колбы №1 берут в мерную колбу на 100 мл (№2) 1 – 2 мл раствора пипеткой, приливают ту же же 2,5 мл смеси молибденовокислого аммония с серной кислотой (1:3), добавляют 65 – 70 мл дистиллированной воды и перемешивают.

3. В колбу №2 вносят 8 капель восстановителя хлористого олова, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Окраска развивается в течение 5 минут.

4. Подготовленный раствор колOMETрируют на ФЭК с красным светофильтром.

5. Строят по образцовым растворам калибровочную кривую в координатах: концентрация P_2O_5 в мг/100 мл и оптическая плотность. Для этого готовят серию стандартных растворов с содержанием от 0,01 до 0,1 мг P_2O_5 на 100 мл раствора. По оси абсцисс откладывают значения концентраций стандартных растворов, а по оси ординат - цифры, характеризующие поглощение света. Полученные точки соединят и получают калибровочную кривую.

Таблица 1

Шкала для определения фосфора

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Количество образцового раствора, мл.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Содержание P_2O_5 в 100 мл	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1

По калибровочной кривой находят концентрацию испытуемых растворов, и это значение подставляют в формулу расчета.

6. Расчет результатов анализа: $\%P2O5 = \frac{a \cdot V1 \cdot V3 \cdot 100\%}{n \cdot V2 \cdot V4 \cdot 1000}$, где а – отсчет по калибровочной кривой; V1, V2, V3, V4 – объемы разведения растворов; 100% - перевод в проценты; 1000 – перевод навески в мг.

Определение содержания калия в растениях после мокрого озоления пламенно-фотометрическим методом

Принцип метода основан на том, что при взаимодействии энергии извне (нагревание в пламени) атомы переходят в возбужденное состояние, в котором они находятся очень короткое время – всего 10^{-8} сек после чего возвращаются в первоначальное состояние, что сопровождается излучением энергии в виде электромагнитных колебаний, интенсивность которых отображает количественное содержание элементов в анализируемом растворе.

Ход определения:

1. После мокрого озоления растительного материала в мерную колбу на 100 мл берут 20 мл раствора, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

2. Подготовленный раствор вводят при помощи распылителя в пламя горелки пламенного фотометра и снимают отсчёт по шкале.

3. Строят градуировочный график в координатах: концентрация K_2O в мг/л раствора и отсчет по шкале. Для его построения готовят серию стандартных растворов с содержанием K_2O от 1 до 50 мг на литр раствора. Стандартные растворы вводят поочередно в пламя горелки, начиная с меньшей концентрации, после установления стрелки микроамперметра на 100 делений по раствору 50 мг/л, и снимают отсчеты, соответствующие определенным концентрациям. Полученные точки на графике соединяют, и получается калибровочная кривая.

Шкала определения калия

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7	8
Количество образцового раствора, мл.	1,0	2,5	5,0	10,0	15,0	25,0	30,0	50,0
Содержание K ₂ O в мг/л	1,0	2,5	5,0	10,0	15,0	25,0	30,0	50,0

4. Расчет результатов определений: $\%K_2O = \frac{a \cdot V_1 \cdot 100\%}{n \cdot V_2 \cdot 1000 \cdot 1000}$, где а – отсчет по графику; V₁, V₂ – разведения; n – навеска; 1000 – перевод навески в мг; 1000 – перевод л в мл.

Часть II**Анализ удобрений*****Определение важнейших минеральных удобрений по качественным реакциям***

Принцип определения основывается на целом комплексе свойств удобрений: цвет, влажность, строение, растворимость в воде, реакция со щелочью, реакция с хлористым барием, реакция с азотнокислым серебром, с щавелевокислым аммонием, с кислотой.

ОСНОВНЫЕ КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Цвет – устанавливается визуально, принимая во внимание возможность его изменения при транспортировке и хранении. Окраска удобрений зависит от исходного сырья и технологии их производства, поэтому не всегда является важным признаком.

Влажность – при хранении в закрытом помещении одни удобрения остаются сухими и сыпучими, другие впитывают влагу вследствие высокой гигроскопичности (поглощение паров воды из воздуха).

Строение – удобрения подразделяются на порошковидные, кристаллические и гранулированные. Кристаллы могут быть крупными и мелкими, чтобы не ошибиться, мелкие кристаллы растирают между пальцами. Они более прочные (твердые), чем порошки и не прилипают.

Растворимость в воде – минеральные удобрения делят условно на четыре группы – хорошо растворимые, заметно растворимые, трудно растворимые и не растворимые в воде. Для определения растворимости в пробирку помещают около 1 г удобрения, приливают 10мл дистиллированной воды, встряхивают и наблюдают.

Поведение на раскаленном угле позволяет установить вид удобрения (нитратное, аммонийное, калийное и др.). На раскалённый уголь помещают 0,2 г удобрения и наблюдают за цветом пламени, быстротой сгорания, запахом.

Все селитры вспыхивают и сгорают: NaNO_3 – желтым пламенем, KNO_3 – фиолетовым пламенем, NH_4NO_3 – бесцветное пламя, но выделяется аммиак, аммонийные плавятся с запахом аммиака – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NHCl . Калийные удобрения на угле потрескивают или не изменяются, фосфорные остаются без изменений или темнеют.

Реакция со щелочью – необходима для установления наличия аммиака в удобрении. К 2 мл водного раствора удобрения в пробирке добавляют 1 мл щелочи хорошо перемешивают или смесь осторожно подогревают на спиртовке. Присутствие аммиака определяется по посинению красной лакмусовой бумажки или по запаху



Реакция с дифениламином – определяет наличие нитратного иона (NO_3^-). Дифениламин, взаимодействуя с нитратным ионом в растворе удобрения, образует соединение, которое окрашивает раствор в синий цвет.

Реакция с хлористым барием – характерная реакция на сульфат-ион (SO_4^{2-}). К 2 мл раствора удобрения прибавляют 2-3 капли раствора BaCl_2 . Если в растворе находится сульфат-ион, то выпадает осадок BaSO_4 . Если это действительно сернокислый барий, то при прибавлении в ту же пробирку 1 мл слабой соляной или уксусной кислоты осадок не растворяется. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$

Реакция с азотнокислым серебром. К 2 мл раствора удобрения прибавляют 2 – 3 капли раствора AgNO_3 и содержимое пробирки встряхивают.

Появление белого створаживающегося осадка хлористого серебра указывает на присутствие в удобрении хлора. Если образуется жёлтый осадок, удобрение содержит фосфор (фосфорнокислое серебро окрашено в желтый цвет). Азотнокислое серебро дает белый осадок также и с сульфат-ионом, однако в этом случае осадка образуется гораздо меньше, чем при реакции сульфат-иона с хлористым барием. $KCl + AgNO_3 = KNO_3 + AgCl\downarrow$ $NH_4H_2PO_4 + AgNO_3 = NH_4NO_3 + AgH_2PO_4\downarrow$

Реакция с щавелевокислым аммонием устанавливает в удобрении кальций. К 2 мл раствора удобрения добавляют 2 – 3 капли реактива. Если в удобрении содержится кальций, выпадает осадок щавелевокислого кальция. $CaCO_3 + (NH_4)_2C_2O_4 = (NH_4)_2CO_3\downarrow + CaC_2O_4$

Реакция с кислотой. Обнаруживает в удобрении карбонат-ион. В сухую пробирку помещают около 1 г сухого удобрения и приливают несколько капель уксусной или соляной кислоты. Вскипание содержимого пробирки (выделение пузырьков углекислого газа) указывает на присутствие в удобрении карбонатов. $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$ Реакции с труднорастворимыми удобрениями выполняют путём прибавления реактивов к прозрачной жидкости над не растворившимися удобрениями.

Реакция среды к раствору удобрения прибавить 2-3 капли метилоранжа, в случае появления малиново-красной окраски реакция среды – кислая, оранжевая окраска – нейтральная среда, желтая – щелочная реакция.

ТЕХНИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДОБРЕНИЙ

Сначала внимательно осматривают удобрение, определяют его цвет, запах, влажность, характер кристаллов или гранул и т.д. Затем небольшое количество удобрений помещают в пробирку, приливают 10 – 15 мл дистиллированной воды и хорошо взбалтывают, отмечая растворимость удобрений.

Если удобрение растворилось в воде, то раствор разливают поровну в три чистые пробирки для проведения реакций со щелочью, азотнокислым серебром и хлористым барием. После этого удобрение проверяют на раскаленном

древесном угле или в пламени спиртовки. Для этой цели несколько крупинок или гранул помещают на горящий уголь и наблюдают за их поведением. Если удобрение вспыхнуло и сгорело, то это селитра. Аммиачная селитра горит с запахом аммиака, натриевая – окрашивает пламя в желтый цвет, а калийная – в фиолетовый. Все удобрения содержащие катионы аммония плавятся с выделением дыма и запахом аммиака. Также дымит и дает запах аммиака мочевины, но она со щелочью не реагирует и этим отличается от других азотных удобрений. Калийные удобрения на угле потрескивают или остаются без изменений, также не изменяются на угле фосфорные удобрения, известь и гипс. При необходимости проводят и другие реакции. Для установления точного названия удобрения пользуются определителем (см. ниже) или схемой определения минеральных удобрений по качественным реакциям.

Таблица 3

Распознавание минеральных удобрений по качественным реакциям

№ удобрения	Внешний вид (цвет, строение)	Растворимость в воде	Реакция с KOH, NaOH	Реакция с BaCl ₂ и CH ₃ COOH	Реакция с AgNO ₃ и HCl	Реакция с дифениламином	Отношение к раскаленному углю	Реакция с (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Состав, формула	Название удобрения

Определение содержания азота в минеральных удобрениях

В зависимости от условий производства удобрений, их транспортирование к месту потребления и хранения, содержание питательных элементов в них подвержено значительным колебаниям. Поскольку аммиачные и аммонийно-нитратные удобрения являются наиболее распространенными среди минеральных азотных удобрений, то определение азота в них является необходимым условием при расчетах доз, а также при оценке качества удобрений.

Определение в удобрениях содержания аммиачного азота методом открытого кипячения

Определение основано на том, что при кипячении раствора удобрения, содержащего азот в аммонийной форме, с раствором щелочи образующийся аммиак улетучивается. Его количество эквивалентно количеству щёлочи вступившей в реакцию.



Избыток щёлочи, не вступившей в реакцию, оттитровывают кислотой соответствующей нормальности. В работе используются растворы кислоты и щелочи точно установленной нормальности.

Ход анализа

1. Растереть в фарфоровой ступке 30 – 40 г аммиачного удобрения (нитрат аммония, сульфат аммония, хлорид аммония).

2. Взять на технических весах навеску 10 г (в двукратной повторности), перенести в химический стакан объёмом 150 – 200 мл, растворить в дистиллированной воде, размешивая стеклянной палочкой.

3. Отфильтровать раствор в мерную колбу ёмкостью 200 мл через воронку диаметром 8-10 см с бумажным обычным фильтром, довести водой до метки, закрыть и взболтать.

4. Взять пипеткой 25 мл фильтрата в колбу коническую объёмом 100 мл, прилить к нему из бюретки 50 мл 0.5 н. раствора щёлочи.

5. Перемешать раствор, закрыть маленькой воронкой (диаметром 2 – 2,5 см), кипятить на электроплитке или горелке, упаривая раствор до 1/3 первоначального объёма под тягой.

6. Раствор охладить до комнатной температуры, стенки воронки и колбы омыть холодной дистиллированной водой из промывалки.

7. Оттитровать избыток щелочи 0.5 н. раствором H_2SO_4 из бюретки прибавив 2 – 3 капли фенолфталеина, до перехода малиновой окраски к бесцветной.

Расчёт:

$$N (\%) = \frac{(A * N_{щ} - B * N_{к}) * 0,014 * P * 100}{H}$$

где: А – количество щёлочи, прилитое к раствору удобрения, мл; Н.щ.- нормальность щёлочи; В – количество серной кислоты (H₂SO₄) пошедшей на титрование, мл; Нк- нормальность серной кислоты; Р - разведение 200/25=8,0
014 - мг-экв азота; Н - навеска удобрения, г;

Реактивы

1. 0.5 н. раствор щелочи (KOH или NaOH) готовят из фиксанала или 28,06 г NaOH растворяют в дистиллированной воде и доводят объём до 1 литра.

2. 0.5 н. раствор серной кислоты готовят из фиксанала или 14 мл конц. H₂SO₄ прилить к 200 – 300 мл дистиллированной воды и довести объём до 1 литра.

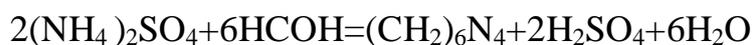
3. Фенолфталеин. 1%-ый раствор фенолфталеина в этиловом спирте, ректификате.

Нормальность растворов в данном анализе устанавливается с точностью 0,0001 н.

Определение в удобрениях аммиачного азота формалиновым методом

Определение основано на количественном связывании аммиака с помощью формалина в органическое соединение гексаметилентетрамин (C₆H₁₂N₄). Аммиачные удобрения в нейтральной среде при взаимодействии с формалином (водным раствором формальдегида - HCOH) образуют минеральную кислоту в количестве, эквивалентном количеству аммиачного азота в анализируемой навеске удобрения.

Например:



По количеству образовавшейся кислоты, которая учитывается титрованием щёлочью (NaOH или KOH) определяется процент азота в удобрении.

Ход анализа

1. Растереть в фарфоровой ступке 30 – 40 г исследуемого удобрения.
2. На технических весах взять навеску 10 г, перенести в стакан ёмкостью 150 – 200 мл и растворить в небольшом количестве (50-100 мл) дистиллированной воды.
3. Отфильтровать раствор через воронку диаметром 8 – 10 см с обычным бумажным фильтром в мерную колбу объёмом 250 мл, довести водой до метки, закрыть пробкой, взболтать.
4. Взять пипеткой 10 мл фильтрата в химический стакан на 100 – 150 мл, прибавить 2 – 3 капли индикатора метилоранж. Если появится розовая окраска, указывающая на кислую реакцию раствора, следует нейтрализовать кислотность, прибавляя по каплям 0.1 н. раствор щёлочи до появления жёлтой окраски.
5. В другой химический стакан объёмом 100 – 150 мл прилить цилиндром 10 мл 20 %-го раствора формалина.
6. Так же, как и в испытуемом растворе, проверить реакцию реактива и, если нужно, нейтрализовать кислотность 0.1 н. раствором щёлочи до жёлтой окраски.
7. Влить раствор формалина в стакан с испытуемым раствором и перемешать.
8. Реакция протекает моментально, от образовавшейся кислоты окраска раствора от жёлтой переходит в розовую.
9. Прибавить к раствору 2 – 3 капли фенолфталеина и титровать 0.5 н. раствором щёлочи до второго изменения окраски - от жёлтой (после розовой) к малиновой.

Примечание. Внимательно следить за изменением окраски, так как от присутствия индикаторов (метилоранжа, фенолфталеина) цвет раствора при

титровании изменяется дважды: 1 – из розового в жёлтый при рН 6.2 по метилоранжу; 2 – из желтого в малиновый при рН-8.2 по фенолфталеину.

Расчёт

$$N (\%) = \frac{a * Nщ * 0,014 * P * 100}{H}$$

где: а – количество щелочи пошедшей на титрование, мл; Nщ - нормальность щелочи; P – разведение 200/10=20; 100 - для выражения данных в процентах; 0,014 - мг экв азота; H - навеска удобрения, г.

Таблица 4

Форма записи

Удобрение	Навеска, г	Разведение	Нормальность щелочи	Кол-во щелочи, мл	% азота

Реактивы, индикаторы:

Метилоранж (0,5 г растворить в 100 мл дистиллированной воды).

Фенолфталеин (1,0 г растворить в 100 мл этилового спирта).

0,1 н. раствор щелочи (в капельнице), готовят из фиксаля или 5,6 г КОН или 4 г NaOH растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 литра.

0,5 н. раствор щёлочи (КОН или NaOH), готовят из фиксаля или 28,06 г КОН или 20.0 г NaOH растворить в дистиллированной воде и довести объём до 1 литра.

Нормальность щёлочи устанавливают с точностью 0,0001 н. 20 %-й раствор формалина.

Извлечение общих фосфатов смесью соляной и азотной кислот

Многие фосфорсодержащие удобрения содержат, помимо водорастворимой и растворимой в лимонной кислоте, некоторое количество более трудно растворимой фосфорной кислоты. Однако и она может быть постепенно усвоена растениями, особенно на почвах, обладающих повышенной кислотностью. Поэтому для полного учета количества внесенного с фосфорными удобрениями фосфора необходимо знать содержание не только

усвояемой, но и общей фосфорной кислоты в водорастворимых удобрениях. Принцип метода. Фосфорную кислоту фосфорсодержащих удобрений переводят в раствор разложением соляной кислотой и определяют колориметрически.

Метод основан на растворении пробы в смеси азотной и соляной кислот при температуре кипения.

Ход анализа

1. Около 1 г фосфорного удобрения взвешивают на аналитических весах, помещают в стакан емкостью 150 мл, смачивают 10 мл дистиллированной воды, приливают 20 мл 10 % соляной кислоты.

2. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают сначала слабо, а затем до кипения и кипятят в течение 10 минут, сохраняя постоянный объем жидкости.

3. Содержимое стакана разводят горячей водой, смывают часовое стекло водой, переносят в мерную колбу, емкостью 250 мл и по охлаждению доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

4. Содержимое колбы тщательно перемешивают и отфильтровывают небольшое количество раствора в стакан, первые 10-20 мл отбрасывают.

5. Взять пипеткой 5 мл раствора удобрения и снова перенести в мерную колбу на 250 мл. Объем в колбе довести до метки дистиллированной водой, хорошо перемешать.

6. Взять 15 мл раствора и перенести в мерную колбу на 100 мл. Объем в колбе довести до метки реактивом Б. Раствор хорошо перемешать и оставить на 10 минут до образования устойчивой синей окраски.

7. Окрашенный раствор проанализировать на фотоэлектроколориметре.

8. Результаты анализа рассчитать по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 100}{H} \% \text{P}_2\text{O}_5, \text{ где}$$

C – концентрация по графику, мг; Н – навеска удобрения, соответствующая объему раствора взятого для анализа, мг; 100 – коэффициент для пересчета в %.

Определение усвояемой фосфорной кислоты в фосфорных удобрениях

Принцип определения основан на извлечении лимоннокислым аммонием фосфорной кислоты, растворимой в слабых кислотах. Одновременно извлекается и воднорастворимая фосфорная кислота, поэтому усвояемой содержится всегда больше, чем воднорастворимой.

Ход определения

1. Берут навеску фосфорного удобрения 2 - 5 г в ступку и растирают. Приливают 25 мл дистиллированной воды и вновь растирают.

2. Отстоявшуюся жидкость фильтруют через плотный фильтр в мерную колбу на 250 мл, в которую предварительно налито 5 – 6 мл 20% HCl.

3. Остаток удобрения растирают в ступке еще 3 раза, приливая каждый раз 20 – 25 мл дистиллированной воды и перенося жидкость на фильтр декантацией.

4. Затем осадок полностью переносят на фильтр и промывают на фильтре до тех пор, пока не наберется около 200 мл фильтрата. Колбу доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают содержимое (колба №1).

5. Фильтр с осадком переносят в другую мерную колбу (№2) на 250 мл и приливают 100 мл раствора лимоннокислого аммония, закрывают и взбалтывают до распадаения фильтра на кусочки.

6. Затем колбу №2 погружают на 30 минут в водяную баню с температурой 60°C, причем через каждые 10 минут содержимое колбы перемешивают.

7. По истечении 30 минут колбу остужают под краном, доводят до метки и тщательно перемешивают.

8. Содержимое колбы №2 фильтруют через плотный фильтр в колбу №3, отбрасывая первые мутные порции фильтрата.

9. Для определения усвояемой P_2O_5 из колб №1 и №3 берут в стакан по 50 мл фильтрата, вносят туда 30 мл 20% HCl и кипятят 20 минут.

10. После охлаждения прибавляют в стакан 25 мл раствора лимоннокислого аммония, тщательно перемешивают и нейтрализуют разбавленным аммиаком по индикатору фенолфталеину (2 – 3 капли) с переходом окраски из прозрачного в розоватый.

11. Осаждают фосфорную кислоту, внося в стакан 20 – 30 мл щелочной магниальной смеси.

12. Затем прибавляют 10 мл концентрированного NH_4OH (или 25 мл 10% NH_4OH) и содержимое стакана перемешивают в течение 30 минут (или оставляют на 16 часов).

13. По истечении 30 минут (или 16 часов) содержимое стакана фильтрую через плотный беззольный фильтр и промывают осадок 2,5% раствором NH_4OH (около 100 мл).

14. Фильтр с осадком переносят в тигель (предварительно доведенный до постоянной массы), высушивают, прокаливают в муфеле до постоянной массы и взвешивают. Если осадок черный, то необходимо после остывания тигля прилить несколько капель концентрированной HNO_3 , выпарить и прокалить.

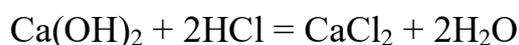
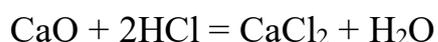
Процент усвояемой фосфорной кислоты определяется по формуле:

$$\%P_2O_5 = \frac{a \cdot 0,6379 \cdot 500 \cdot 100\%}{n \cdot 100}$$

где: а – масса $Mg_2P_2O_7$, г; 0,6379 г P_2O_5 в 1 г $Mg_2P_2O_7$; 500 (250 + 250) – объем раствора удобрения (разведение); n – навеска, г; 100 – объем фильтрата, взятый для анализа (50+50), мл.

Определение общей нейтрализующей способности известковых удобрений титрованием

Метод основан на взаимодействии извести с соляной кислотой, при котором образуются нейтральные хлориды кальция и магния:



Избыток соляной кислоты оттитровывают щелочью и по количеству свободной соляной кислоты, связанной основаниями, вычисляют содержание CaCO_3 в известковом материале.

Ход анализа

1. Из средней пробы тонко измельченной извести (напр., доломит) на технических весах берут навеску удобрения в 2,5 г в мерную колбу на 250 мл.

2. Навеску слегка смочить дистиллированной водой (10 – 15 мл) и осторожно влить 125 мл 1 н соляной кислоты (HCl).

3. Колбу нагревают в течение 30 минут на кипящей водяной бане при частом встряхивании. После охлаждения довести объем дистиллированной водой до метки, содержимое колбы тщательно перемешать и отфильтровать через фильтр в сухую посуду.

4. В коническую колбу на 250 мл взять 100 мл фильтрата, прибавить 2 – 3 капли фенолфталеина и, не охлаждая, оттитровать избыток кислоты 0,5 н гидроксидом натрия (NaOH) до слабо-розового окрашивания (первое титрование).

5. Дальнейший ход анализа зависит от:

а) Если известь чистая (оттитрованный раствор прозрачен), к предварительно оттитрованному раствору добавить еще 2 мл 1н соляной кислоты (HCl) и нагреть на кипящей водяной бане в течение 30 минут (для удаления CO_2 , мешающего точному титрованию).

Не охлаждая раствор снова оттитровать его 0,5 н раствором щелочи до слабого порозовения, не исчезающего в течение 1 минуты (второе титрование).

б) Если известь невысокого качества (в оттитрованном растворе образуется коричневый осадок гидроокисей железа и алюминия, что маскирует

окраску от фенолфталеина), предварительно оттитрованный раствор отфильтровать. Осадок на фильтре промыть кипяченой дистиллированной водой. Собрать фильтрат и промывные воды в мерную колбу на 200 мл.

В колбу добавить 2 мл 1н соляной кислоты (HCl), довести содержимое колбы до метки дистиллированной водой, закрыть пробкой и взболтать. Перенести 100 мл раствора из этой колбы пипеткой в коническую колбу емкостью 300 мл. и поместить колбу в кипящую водяную баню и нагревать там в течение 30 минут.

Не охлаждая раствор, вновь оттитровать его 0,5 н раствором щелочи до слабого порозовения, не исчезающего в течение 1 минуты (второе титрование). Количество щелочи, пошедшее на второе титрование, нужно удвоить, т.к. было взято только $\frac{1}{2}$ раствора после удаления полуторных окислов.

Расчеты:

$$X \% \text{ CaO} = \frac{(104 * T1 - (a + в) * T2) * 0,014 * 100}{H}$$

X – сумма карбонатов, окисей и гидроокисей,;

104 – миллилитры 0,5 н HCl (к 50 мл вытяжки, взятой для анализа в начале, после первого титрования прибавляли 2 мл 1 н HCl, что соответствует 4 мл 0,5 н HCl; отсюда, общее количество титруемого раствора равно 104 мл);

a – число мл 0,5 н NaOH, пошедшее на титрование

в – то же, для второго титрования;

H – навеска извести, соответствующая взятому для титрования объему

T1 и T2 – поправка к титрам кислоты и щелочи;

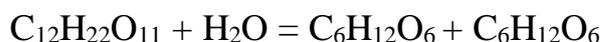
0,014 – количество CaO г, связываемое 1 мл 0,5 н HCl;

100 – для пересчета в %;

Определение сахаров по методу Бертрана

Принцип метода. Моносахара из растительного материала извлекаются горячей водой (дигестия), выдерживанием навески в течение определенного периода времени. Моносахара принято называть редуцирующим сахаром или

«инвертом», а дисахара – «инвертированным сахаром». Для перевода дисахаров в моносахара раствор навески подвергают гидролизу (инверсии) соляной кислотой. Дисахарид не имеет альдегидных и кетонных групп.



При инверсии из каждой молекулы дисахарида образуется по одной молекуле фруктозы и глюкозы, обладающих альдегидной и кетонной группой, благодаря чему они восстанавливают в щелочном растворе окисную медь в закисную, осадок которой соответствует количеству сахара в растворе. Осадок закиси меди растворяют серноокислым окисным железом, при этом окисное железо окисляет медь, а само восстанавливается в закисное, количество которого определяется титрованием перманганатом калия. По израсходованному на титрование (окисление закисного железа) раствору перманганата калия устанавливают содержание сахара в растворе. При расчетах вводят соответствующие коэффициенты (приложение 1), т.к. между количеством сахара и весом осадка нет прямой пропорциональной зависимости.

Ход определения

Дигестия

1. Берут навеску измельченного на терке материала (плодов и овощей) – 25 – 50 г в фарфоровую чашечку или бюкс. (При анализе консервированного или воздушно-сухого материала других растений навеска составляет 2 – 3 г).

2. Навеску через воронку с короткой, но широкой трубкой переносят в мерную колбу на 250 мл, чашечку и воронку несколько раз споласкивают дистиллированной водой и все сливают в колбу так, чтобы общий объем был около 150 мл.

3. Содержимое колбы взбалтывают и ставят ее в водяную баню с температурой 80°C на 30 минут (также в баню ставят контрольную колбу с термометром и с тем же объемом раствора).

4. По истечении 30 минут колбу охлаждают до комнатной температуры, прибавляют в нее 5 мл нейтрально свинцового уксуса для

осаждения белковых и красящих веществ, доводят объем жидкости в колбе дистиллированной водой до метки, взбалтывают и дают отстояться.

5. После некоторого отстаивания жидкость фильтруют через сухой плотный фильтр в стакан или колбу (фильтрат № 1).

6. Берут пипеткой 50 мл фильтрата (в мерную колбу на 200 мл), прибавляют в него 7 – 10 мл насыщенного раствора сульфата натрия для удаления избытка уксусно-свинцовой соли (белый осадок). Под конец реактив прибавляют по каплям, до прекращения образования белой мути (PbSO_4).

7. Колбу доводят дистиллированной водой до метки, закрывают пробкой, взбалтывают и дают отстояться, после чего фильтруют через двойной плотный фильтр в сухую посуду (фильтрат № 2). Фильтрат служит для определения «инверта» и используется для инверсии. Если нет возможности быстро провести определение, то необходимо прибавить в фильтрат 2 – 3 капли толуола, чтобы не образовалась плесень.

Определение «инверта»

1. Пипеткой берут 20 мл фильтрата № 2 в коническую колбу или стакан на 250 мл, приливают туда смесь 20 мл 4% раствора медного купороса и 20 мл щелочного раствора сегнетовой соли (200 г виннокислого калия – натрия + 150 г КОН в 1л). Смесь готовят непосредственно перед внесением.

2. Содержимое колбы на сетке над газовой горелкой доводят до кипения и кипятят 3 минуты, избегая сильного кипячения.

3. По истечении 3 минут колбу снимают с горелки и оставляют на 1 минуту в покое (для осаждения Cu_2O).

4. Осадок в колбе отмывают декантацией горячей дистиллированной водой и фильтруют через плотный сухой фильтр, не перенося осадка на фильтр (при этом фильтрат должен иметь отчетливое синее окрашивание, в противном случае определение нужно повторить, разбавив исходный раствор в несколько раз). Отмывание ведут до тех пор, пока промывные воды будут прозрачными и перестанут давать реакцию на SO_4^{2-} (10% BaCl_2).

5. Осадок в колбе и на фильтрате (часть может опасть во время декантации) растворяют прибавлением небольшими порциями раствора сернокислого окисного железа, подкисленного серной кислотой [50 г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 108,7 мл H_2SO_4 (1,84) в 1 л]. При этом сначала чернеет, а затем дает раствор зеленовато-голубоватого цвета, т.е. растворяется (20 – 30 мл реактива).

6. Если есть не растворившиеся частицы, то раствор немедленно фильтруют, колбу, где был осадок, споласкивают и все сливают на фильтр.

7. Еще горячий раствор (фильтрат) титруют 0,1н раствором перманганата калия до слабого порозовения, не исчезающего в течение 1 минуты (записать число мл).

Все определения сахаров, начиная с момента прибавления реактивов и до конца титрования, не должно длиться более 15 минут!

Инверсия (для определения суммы сахаров)

1. Из фильтрата №2 пипеткой берут 50 мл в мерную колбу на 100 мл.

2. Ставят колбу в водяную баню, нагретую до 80 – 82°C (контрольная колба с термометром и 50 мл дистиллированной воды). По достижении в контрольной колбе температуры 60°C колбу с фильтратом снимают с водяной бани.

3. Добавляют цилиндром в колбу 3 мл HCl (уд.вес 1,19) или 5,5 мл 20% HCl и вновь ставят в баню для гидролиза на 8 минут при температуре бани 68 – 70°C.

4. По истечении 8 минут колбу снимают с бани, немедленно охлаждают.

5. После охлаждения содержимое колбы нейтрализуют насыщенным раствором соды (180 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 1 л) по индикатору метилоранж или метил-рот до перехода красной окраски в золотисто-желтоватую. Для нейтрализации в колбу прибавляют 1 каплю индикатора и по каплям прибавляют соду.

б. Доводят колбу дистиллированной водой до метки (прибавляют воду осторожно – бурная реакция с выделением CO_2), тщательно перемешивают. Полученный раствор служит для определения общего количества сахаров, поскольку в фильтрате, взятом для инверсии, «инверт» (моносахара) уже присутствует.

Определение инвертированного сахара

Оно проводится в той же последовательности, что и определение «инверта», начиная со взятия 20 мл раствора, и заканчивается титрованием.

Расчеты результатов анализа

1 мл 0,1н раствора KMnO_4 соответствует 6,36 мг меди. Пользуясь таблицами для «инверта» и инвертированного сахара (приложение 2), можно найти по количеству меди содержание в исследуемом растворе отдельно «инверт» и инвертированный сахар в мг и подставить в формулы расчета:

$$\text{Процент инверта (x)} = \frac{a \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot 100\%}{n \cdot 1000 \cdot V_2 \cdot V_4};$$

$$\text{Процент инвертированного сахара (y)} = \frac{b \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot V_5 \cdot 100\%}{n \cdot 1000 \cdot V_2 \cdot V_4 \cdot V_6}$$

Зная x и y можно найти содержание дисахаров (z):

$$(z)\% = (y - x) \cdot 0,95$$

Коэффициент 0,95 вводится потому, что 1 г инвертированного сахара получается из 0,95 г дисахаров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плотников А.М. Агрохимия: методические указания для лабораторно-практических занятий. / А.М. Плотников, Е.А. Иванюшин – Лесниково: КГСХА, 2014 . – 76 с.
2. Минеев В.Г. Практикум по агрохимии: Учеб.пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. / В.Г. Минеева. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 689 с.
3. Чекмарев П.А. Справочник агрохимика Республики Татарстан / П.А. Чекмарев. – Казань, 2015. – 322 с.
4. Кидин В.В. Агрохимия: Учебное пособие / В.В. Кидин. – М.: НИЦ ИНФРА-М, 2015. - 351 с. – URL: <http://znanium.com/bookread2.php.book=465823> (дата обращения: 01.09.2019).
5. Мамонтов В.Г. Практикум по химии почв: Учебное пособие / В.Г. Мамонтов, А.А. Гладков. – М.: Форум: НИЦ ИНФРА-М, 2015. - 272 с. – URL: <http://znanium.com/bookread2.php.book=475296> (дата обращения: 01.09.2019).
6. Учебное пособие по экологической агрохимии / О.Ю. Лобанкова, А.Н. Есаулко, В.В. Агеев и др. – Ставрополь: АГРУС, 2014. – 173 с. – URL: <http://znanium.com/bookread2.php.book=514936> (дата обращения: 01.09.2019).

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

К определению глюкозы по Бертрану (в миллиграммах)

Глюкоза	Медь	Глюкоза	Медь	Глюкоза	Медь	Глюкоза	Медь	Глюкоза	Медь	Глюкоза	Медь
10	20,4	25	49,6	41	79,3	56	105,8	71	131,4	86	155,6
11	22,4	26	51,5	42	81,1	57	107,6	72	133,1	87	157,2
12	24,3	27	53,4	43	82,9	58	109,3	73	134,7	88	158,8
13	26,3	28	55,3	44	84,7	59	111,1	74	136,3	89	160,4
14	28,3	29	57,2	45	86,4	60	112,8	75	137,9	90	162,0
15	30,2	30	59,1	46	88,2	61	114,5	76	139,6	91	163,6
16	32,2	31	60,9	47	90,0	62	116,2	77	141,2	92	165,2
17	34,2	32	62,8	48	91,8	63	117,8	78	142,8	93	166,7
18	36,2	33	64,6	49	93,5	64	119,6	79	144,5	94	168,3
19	38,1	34	66,5	50	95,4	65	121,3	80	146,1	95	169,9
20	40,1	35	68,3	51	97,1	66	123,0	81	147,7	96	171,5
21	42,0	36	70,1	52	98,9	67	124,7	82	149,3	97	173,5
22	43,0	37	72,0	53	100,6	68	126,4	83	150,9	98	174,6
23	45,8	38	73,8	54	102,3	69	128,1	84	152,5	99	176,2
24	47,7	39	75,7	55	104,1	70	129,8	85	154,0	100	177,8
		40	77,5								

Приложение 2

К определению инвертированного сахара по Бертрану (в миллиграммах)

Сахар	Медь	Сахар	Медь	Сахар	Медь	Сахар	Медь
10	20,6	33	64,8	56	105,7	79	143,7
11	22,6	34	66,7	57	107,4	80	145,3
12	24,6	35	68,5	58	109,2	81	146,9
13	26,5	36	70,3	59	110,9	82	148,5
14	28,5	37	72,2	60	112,6	83	150,0
15	30,5	38	74,0	61	114,3	84	151,6
16	32,5	39	75,9	62	115,9	85	153,2
17	34,5	40	77,7	63	117,6	86	154,8
18	36,4	41	79,5	64	119,2	87	156,4
19	38,4	42	81,2	65	120,9	88	157,9
20	40,4	43	83,0	66	122,6	89	159,5
21	42,3	44	84,8	67	124,2	90	161,1
22	44,2	45	86,5	68	125,9	91	162,6
23	46,1	46	88,3	69	127,5	92	164,2
24	48,0	47	90,1	70	129,2	93	165,7
25	49,8	48	91,9	71	130,8	94	167,3
26	51,7	49	93,6	72	132,4	95	168,8
27	53,6	50	95,4	73	134,0	96	170,3
28	55,5	51	97,1	74	135,6	97	171,9
29	57,4	52	98,8	75	137,2	98	173,4
30	59,3	53	100,6	76	138,9	99	175,0
31	61,1	54	102,3	77	140,5	100	176,5
32	63,0	55	104,0	78	142,1		

Методическое издание

Рыжих Людмила Юрьевна
Гусева Ирина Александровна

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТЕНИЙ И УДОБРЕНИЙ

Учебно-методическое пособие