Лабораторна робота №8

Тема. ***Азотні добрива. Фосфорні та калійні добрива.***
Мета. Засвоїти класифікацію добрив, основні групи азотних добрив, фосфорних і калійних та особливості їх взаємодії з ґрунтом і рослинами.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Розпізнавання добрив

В агровиробництві використовується велика кількість форм і видів добрив. Існує велика кількість виробників добрив, але якість їх не завжди відповідає сертифікату. Під час транспортування і тривалого зберігання зовнішній вигляд добрив змінюється, частина поживних елементів втрачається. Тому виникає необхідність навчитися розпізнавати окремі добрива за характерними їм зовнішніми ознаками, а також вміти визначати їх за допомогою найпростіших якісних реакцій на катіони і аніони.

Визначення вмісту фосфору і калію у фосфорних і калійних добривах потрібне для оцінки їх якості, розрахунків доз при внесенні у ґрунт, а також для виявлення змін, що відбуваються в добривах під час перевезення та зберігання.

Залежно від форм фосфорної кислоти в добривах її вміст визначають як водорозчинну (суперфосфат), засвоювану (суперфосфат, преципітат, знефторений фосфат, фосфатшлак) і загальну (в усіх фосфорних добривах). Для цього використовують різні розчинники: воду, лимонну кислоту, 10%-ву хлоридну кислоту та ін. Визначають вміст фосфорної кислоти в добривах різними методами.

Характерні ознаки добрив можна визначити за схемою 1 розпізнавання азотних добрив та їх властивостями (Додаток А).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Реактиви та обладнання: зразки азотних і фосфорних добрив; дистильована вода; амоніак концентрований, HNO_3 (d= 1,2 г/см^3), 10% розчин HCI, 1% розчин HNO_3, H_2SO_4 (конц.) (d=1,84 г/см^3); розчин NaOH (10%), 1М розчин КОН; дифеніламін, розчин формальдегіду (25%); індикатори: метиловий червоний, фенолфталеїн; реактив Неслера; зразкові розчини для побудови калібрувального графіка, як і при визначенні калію у ґрунті конічні колби на 100, 150, 250 мл; мірні колби на 250 і 500 мл; лійки, циліндри мірні на 5, 10 і 50 мл; піпетки, бюретки, піпетки на 5 мл, фільтр звичайний і беззольний; полум’яний фотометр; електроплитка, терези ВЛТК; аналітичні терези.

Дослід 1. Якісна реакція на катіони NH_4^+.

Хід роботи

Декілька кристалів Амоній сульфату розчинити у воді, додати 1 мл 10%-ого розчину NaOH і нагріти. Виділяється амоніак, який виявляють за запахом.

Напишіть рівняння реакції.

Взяти в пробірку 1-2 мл розчину добрива і додати 2-3 краплі реактиву Неслера - Калій тетрайодомеркурат (II) $K_2[HgI_4]$ • $2H_2O$.При наявності катіонів NH_4^+ утворюється йодистий меркурамоній, що дає жовто-буре забарвлення.

Дослід 2. Якісна реакція на аніон NO_3^-.

Налити в пробірку 1-2 мл концентрованої H_2SO_4 (густина 1,84 г/см^3), додати кілька кристалів дифеніламіну і розчинити їх. Обережно по стінці пробірки додати 1-2 краплі розчину добрива. При наявності в добриві іонів NO_3^- на межі двох рідин утвориться синє кільце.

Дослід 3. Якісна реакція на аніон Cl^-.

Взяти в пробірку 1-2 мл розчину добрива NH_4Cl, додати 1-2 краплі 10%-ої HNO_3 (для підкислення) і кілька крапель 1%-ого розчину $AgNO_3$. При наявності в добриві іонів хлору утворюється білий з блакитним відтінком пластівчастий осад AgCl.

Написати рівняння реакції.

Дослід 4. Якісна реакція на аніон SO_4^{2-}.

Взяти в пробірку 1-2 мл розчину добрива $(NH_4)_2SO_4$, додати кілька крапель 10%-ого розчину $BaCl_2$. При наявності у добриві іонів SO_4^{2-} утворюється білий осад $BaSO_4$.

Написати рівняння реакції.

Дослід 5. Біуретова реакція на сечовину.

Обережно у витяжній шафі розплавити в пробірці 1 г добрива, охолодити і розчинити у воді. Додати 0,5 мл 10%-ого NaOH, перемішати, а потім ще додати 1-2 краплі 10%-ого розчину $CuSO_4$. Поява рожево-фіалкового забарвлення сполуки біурету – $Cu(CONH_2)_2HN$ вказує на те, що це сечовина.

Дослід 6. Визначення вмісту амонійного Нітрогену.

Принцип методу базується на зв'язуванні амонійного Нітрогену добрив формальдегідом (HCOH) у нейтральну органічну сполуку гексаметилентетрамін - $(CH_2)_6N_4$ за рівняннями:

$$4NH_4NO_3+6HCOH = (CH_2)_6N_4 + 4HNO_3+ 6H_2O;$$

$$2(NH_4)_2SO_4+6HCOH = (CH_2)_6N_4+ 2H_2SO_4 +6H_2O.$$

Кількості мінеральних кислот (нітратної, сульфатної, хлоридної, залежно від виду добрив), що при цьому утворюються еквівалентні вмісту амонійного Нітрогену в добривах. Відтитрувавши кислоту 0,5М розчином NaOH в присутності фенолфталеїну, визначають вміст Нітрогену в добривах у відсотках.

Хід роботи

10 г добрива помістити в конічну колбу на 250 мл, додати 100-150мл дистильованої води і повністю розчинити. Перенести кількісно в мірну колбу на 250 мл, довести до мітки і добре перемішати. Якщо розчин каламутний, то слід профільтрувати.

25мл прозорого фільтрату перенести піпеткою в конічну колбу на 100 мл і додати 2-3 краплі індикатора метилового червоного. При цьому кислий розчин добрива стане рожевим і для його нейтралізації необхідно додати з бюретки краплями 0,1М NaOH або КОН до утворення золотисто-жовтого кольору. Якщо ж після додавання метилового червоного розчин не стає рожевим, нейтралізувати лугом не потрібно.

В другу конічну колбу на 100 мл взяти 20 мл 25%-ого формальдегіду і додати 2-3 краплі метилового червоного. При появі рожевого кольору, що свідчить про кислу реакцію, розчин формальдегіду нейтралізувати 0,1М лугом до жовтого кольору.

Нейтралізований формальдегід другої колби влити в першу колбу з 25 мл досліджуваного розчину, суміш набуде рожевого кольору.

До змішаного розчину добрива і формальдегіду додати 2-3 краплі фенолфталеїну і титрувати 0,5М КОН, уважно слідкуючи за зміною кольору розчину. Спочатку він стане блідо-жовтим, а при появі слабо-рожевого забарвлення титрування закінчити.

Обчислити вміст амонійного Нітрогену в добриві. Кількість витраченого на титрування 0,5М лугу еквівалентна кількості кислоти, що утворилася, яка відповідає вмісту амонійного Нітрогену в 25 мл фільтрату добрива (25 мл фільтрату відповідають 1 г добрива, оскільки 10 г добрива було розчинено в 250 мл).

Обчислення результатів. Вміст амонійного Нітрогену обчислити за формулою:

$$N_{NH4+} = (a \times T \times 0{,}007 \times 100) \div m = (25 \times 0{,}96 \times 0{,}007 \times 100) \div 1 = 16{,}8\%$$

де $N_{(NH4)+}$ – вміст амонійного Нітрогену в добриві, %;
a – кількість мілілітрів 0,5М лугу, витраченого на титрування (25мл);
T – поправка до титру лугу (0,96);
0,007 – грамів азоту, що відповідає 1 мл 0,5М лугу;
100 – для перерахунку у відсотки;

m – наважка добрива, що відповідає 25 мл фільтрату, взятого для аналізу (1 г).

Оскільки при цьому обчислюється лише азот, що міститься в добриві в формі катіону амонію $(NH_4)^+$, то при аналізі аміачної селітри на вміст в ній азоту одержаний результат слід помножити на 2.

Дослід 7. Визначення вмісту фосфору в фосфорних добривах об'ємно-молібдатним методом.

Принцип методу базується на розчиненні добрива 10% хлоридною кислотою. При цьому фосфор переходить у розчин у вигляді ортофосфатної кислоти:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6HCl = 2H_3PO_4 + 3CaCl_2.$$

Одержану ортофосфатну кислоту осаджують молібденовою рідиною (розчин $(NH_4)_2MoO_4$ в HNO_3), в результаті чого в кислому середовищі випадає жовтий осад солі складу $2(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$, яку відфільтровують, промивають насиченим розчином Амоній фосфатмолібдату і розчиняють титрованим розчином лугу:

$$2(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 + 30KOH =$$
$$= 2KH_2PO_4 + 12K_2MoO_4 + 18H_2O + 2KN0_3 + 6NH_3$$

Надлишок лугу відтитровують 0,1М розчином H_2SO_4 і за різницею обчислюють кількість лугу, витраченого на розчинення осаду (1мл 0,1М розчину КОН розчиняє осад, в якому міститься 0,000309г P_2O_5).

Хід роботи

5 г фосфорного добрива (гранульоване доцільно розтерти у фарфоровій ступці) перенести в колбу на 250-300 мл, додати 50 мл 10% HCI і нагріти спочатку на плитці при слабкому нагріванні, а потім кип'ятити 30 хв. без бурхливого кипіння.

Охолодити колбу, перенести її вміст в мірну колбу на 500 мл, довести дистильованою водою до мітки і добре збовтати.

Відфільтрувати частину розчину. Відібрати 5 мл фільтрату в конічну колбу на 150-200 мл і додати 20 мл дистильованої води. Нейтралізувати розчин в колбі додавши 2,5 мл концентрованого розчину амоніаку до з'явлення помутніння від гідроксидів Феруму та Алюмінію. Додати 5 мл HNO_3 (d= 1,2 г/см^3) для утворення кислого середовища.

Розчин у колбі перемішати, додати 25 мл молібденової рідини, збовтувати 30 хв. до утворення жовтого осаду і залишити на 12 год. для повного осадження.

Після відстоювання рідину в колбі перенести на невеликий беззольний фільтр, не переносячи на нього осаду. Осад у колбі промити 3-4 рази 1% розчином HNO_3, а потім насиченим розчином Амоній молібдату. Промивання

вести доки на нейтралізацію 25 мл промивних вод (з лійки), при 3-4 краплях фенолфталеїну, піде не більше 0,1мл 0,1М КОН.

В колбу до промитого осаду покласти беззольний фільтр з залишками осаду після фільтрування та додати 40-60 мл дистильованої води, а далі, збовтуючи, додавати з бюретки 0,1М КОН до розчинення осаду і знебарвлювання розчину.

Після розчинення осаду додати в колбу 2-3 краплі фенолфталеїну (розчин стане рожевим) і надлишок лугу відтитрувати 0,1М розчином H_2SO_4 до зникнення рожевого кольору.

Обчислення провести за формулою:

$$P_2O_5 = \frac{(aT_1 - вT) \times 0{,}000309 \times 100}{m}$$

–де P_2O_5 – вміст P_2O_5 в добриві, %;

а – кількість мл 0,1М КОН, що пішла на розчинення осаду;

T_1 – поправка до титру лугу;

в – кількість мілілітрів 0,1М H_2SO_4;

Т – поправка до титру кислоти;

0,000309 – кількість г P_2O_5, що відповідає 1 мл 0,1М КОН;

100 –для вираження результатів у відсотках;

m – наважка добрива в г, що відповідає 5 мл фільтрату взятого для аналізу.

Обчислення результатів. При визначенні вмісту фосфору в суперфосфаті для аналізу взяли 5 г добрива і розчинили в 500 мл. З розчину відібрали пробу в 5 мл, що відповідає наважці 0,05 г. Осадили фосфор 25 мл молібденової рідини. На розчинення осаду взяли 40 мл 0,1М розчину КОН з поправкою до титру 0,96, на титрування лишку лугу витратили 7,5 мл 0,1М H_2SO_4 з поправкою до титру 0,98. Звідси, вміст P_2O_5 в суперфосфаті складає:

$$P_2O_5 = \frac{(40 \times 0{,}96 - 7{,}5 \times 0{,}98) \times 0{,}000309 \times 100}{0{,}05} = 19{,}2\%$$

Дослід 2. Визначення вмісту калію в добривах полум’яно-фотометричним методом.

Принцип методу базується на вимірюванні інтенсивності спектру випромінювання атомами калію в полум’ї газового пальника при світофільтрі, що пропускає проміння з довжиною хвилі характерною для цього елементу 766,5-769,9 нм. Сила струму, що виникає при цьому перетворює світлову енергію в електричну, яка пропорційна концентрації калію в розчині.

Хід роботи

1. Відважити 1г калійного добрива, перенести в конічну колбу на 150-200 мл, долити 50-100 мл дистильованої води і прокип'ятити 10-15 хвилин до повного розчинення.

Охолодити розчин, перенести в мірну колбу на 250 мл, довести дистильованою водою до мітки і добре збовтати. Якщо розчин каламутний, частину його профільтрувати в конічну колбу.

Відібрати 5 мл фільтрату в мірну колбу на 250 мл, довести дистильованою водою до мітки і добре перемішати. Розчин готовий для пропускання через полум'яний фотометр.

Підготовку приладу до роботи, виготовлення і пропускання зразкових розчинів здійснити як і при визначенні калію в ґрунті та побудувати калібрувальний графік.

Розрахувати вміст K_2O за формулою:

$$K_2O = \frac{a \times 100 \times 250 \times 1{,}205}{m}$$

де а – концентрація K_2O, знайдена за калібрувальним графіком, мг/л;

100 – для вираження результатів у відсотках, %;

m – маса добрив, що відповідає 5мл фільтрату, мг;

250 – загальна кількість розчину підготовленого для фотометрування, мл;

1,205 – коефіцієнт для переведення вмісту калію в K_2O.

Приклад розрахунків. Концентрація K_2O за калібрувальним графіком 0,024 мг/мл, загальна кількість розчину 250 мл, взято для аналізу 5 мл фільтрату, що відповідає наважці добрива 20 мг (для аналізу взято 1 г добрива (1000 мг) і розведено в 250 мл, 5 мл якого за пропорцією містить наважку 20 мг).

Тоді вміст K_2O в добриві у відсотках складає: \

$$K_2O = \frac{0{,}024 \times 100 \times 250 \times 1{,}205}{20} = 36{,}15\%$$

Допустимі розходження результатів повторних визначень: при вмісті калію в добривах від 5 до 10% – 0,5%, від 10 до 20 – 1,0 і понад 20% – 1,5%.

Додаток А
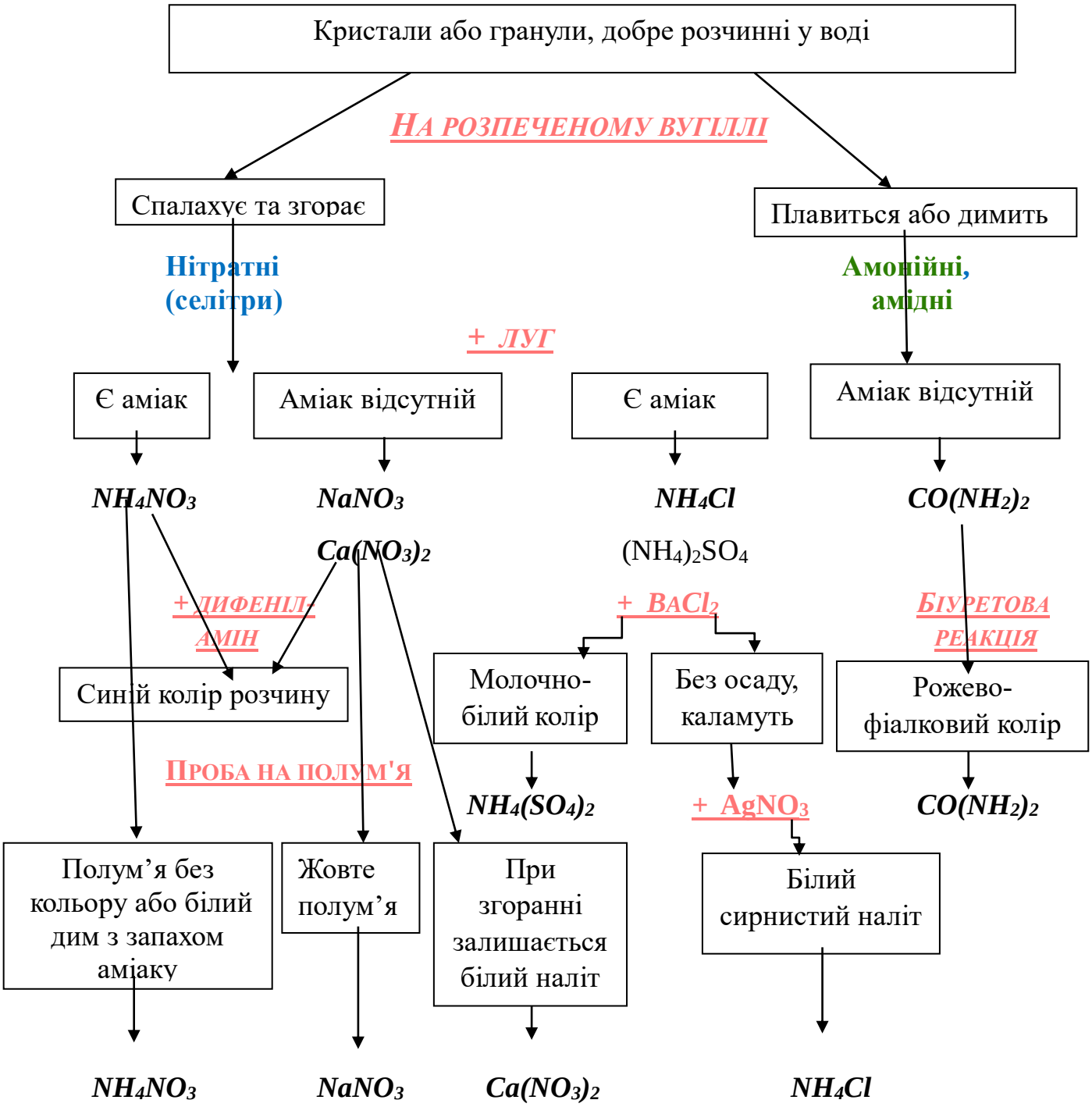
СХЕМА РОЗПІЗНАВАННЯ АЗОТНИХ ДОБРИВ