МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА СССР

ВСЕСОЮЗНОЕ ПРОИЗВОДСТВЕННО-НАУЧНОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ ПО АГРОХИМИЧЕСКОМУ ОБСЛУЖИВАНИЮ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА "СОЮЗСЕЛЬХОЗХИМИЯ"

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ АГРОХИМИЧЕСКОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА (ЦИНАО)

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ РСФСР

ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ ПО РАЗВЕДКЕ ТОРФА "ТОРФГЕОЛОГИЯ"

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО АГРОХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ САПРОПЕЛЕЙ

Москва - 1982

gost.e-ecolog.ru

Настоящие методические указания включают методы агрохимического анализа сапропелей, разработанные и апробированные в Центральном институте агрохимического обслуживания сельского хозяйства и ПГО "Торфгеология". Методы анализа сапропелей унифицированы с действующими в системе агрохимслужбы методами агрохимического анализа почв и удобрений и учитывают их специфические свойства.

Методические указания подготовлены сотрудниками ЦИНАО: канд. с.-х.наук Самохваловым С.Г., канд. с.-х.наук Василевской Н.В., канд. с.-х.наук Сухаревой В.Н., канд. хим.наук Ефремовым Е.Н. и сотрудниками ПГО "Торфгеология": канд. геол.-минер.наук Ильиной Е.Д., канд. с.-х.наук Рунковым С.В., Кабловой Н.Г.

Редакционная коллегия:

Л.Ш.Державин (гл.редактор), И.К.Рябченко (зам.гл.редактора), Н.Д.Бунто, Н.М.Глунцов, Р.И.Ежов, Ш.И.Литвак, М.А.Флоринский, А.Ф.Хлыстова, И.С.Шумилин, О.Б.Шумова.

© Центральный институт агрохимического обслуживания сельского хозяйства МСХ СССР (ЦИНАО), 1982 г.

В В Е Д Е Н И Е

Сапропелевые отложения – это образования современных пресноводных водоемов, отличающиеся большим разнообразием состава и свойств. Прогнозные запасы сапропелевых отложений в европейской части РСФСР исчисляются 253 млрд. $м^3$ и сосредоточены, в основном, в лесной зоне, где преобладают бедные дерново-подзолистые почвы, нуждающиеся в органических удобрениях. Резервом получения эффективных органо-минеральных удобрений может стать сапропель.

Характер использования сапропеля зависит от его свойств. Известковые сапропели – сырье для известкования почв. Органические, органо-минеральные, органо-известковистые сапропели используются в качестве удобрений. Внесенные в количестве 60–150 т на га, они существенно повышают урожай сельскохозяйственных культур.

Постановлением ЦК КПСС и Совета Министров СССР от 12 марта 1981 г. № 267 "О мерах по укреплению материально-технической базы агрохимической службы и повышению эффективности химизации сельского хозяйства в 1981–1985 гг." Министерству сельского хозяйства СССР дано задание организовать, начиная с 1982 г., промышленную добычу сапропелей и широкое использование их в сельском хозяйстве в качестве органо-известкового удобрения.

Для рационального использования сапропелевых отложений в сельском хозяйстве необходимо знать их агрохимические свойства. До настоящего времени при проведении агрохимического анализа сапропеля использовали методы, разработанные для торфа. Между тем, сапропели имеют свои специфические особенности, отличные от почв, торфов и органических удобрений.

I. МЕТОДЫ АНАЛИЗА САПРОПЕЛЕЙ

Для сельскохозяйственной оценки сапропелей определяют следующие показатели: содержание органического вещества, золы, влаги, pH солевой вытяжки, содержание общего азота, фосфора, серы, кальция и железа, содержание двуокиси углерода карбонатов (нейтрализующую способность).

При озолении исследуемого материала применяют:

метод мокрого озоления – определение общего азота и фосфора;

метод сухого озоления – определение органического вещества;

метод спекания – определение общей серы.

При анализе вытяжек из сапропеля и минерализата применяют следующие методы:

фотометрический – определение фосфат-ионов;

турбидиметрический – определение сульфат-ионов;

потенциометрический – измерение pH суспензии;

гравиметрический – определение сульфат-ионов в воды;

титрометрический – кислотно-основное титрование (ацидометрическое) при определении азота;

комплексометрическое титрование – при определении кальция и железа;

окислительно-восстановительное (иодометрическое) – определение ионов железа.

Выбор метода анализа зависит от технической оснащенности лаборатории и целей проведения анализа.

2. ПОДГОТОВКА САПРОПЕЛИ К АНАЛИЗУ

Пробы озерных месторождений сапропеля отбирают в соответствии с "Методическими указаниями по разведке озерных месторождений сапропеля" (М., 1976 г.) и в соответствии с

ГОСТ 17644-72 массой не менее 0,5 кг в двойные полиэтиленовые мешки, прикрепляют к ним жетон или этикетку (номер пробы) и герметически завязывают шпагатом.

Пробу сапропеля считают непригодной для анализа, если отсутствует жетон (этикетка) или масса ее меньше требуемой по ГОСТ 17644-72.

Для определения содержания органического вещества, воды и кислотности используют пробы без дополнительного высушивания и все расчеты проводят на натуральный продукт.

Определение остальных агрохимических показателей сапропеля проводят в воздушно-сухих пробах, а результаты анализа рассчитывают на абсолютно сухое вещество. Для этого в пробах воздушно-сухого сапропеля определяют гигроскопическую воду.

2.1. Аппаратура и материалы

Шкаф сушильный типа ШС-40 или другой аналогичный прибор.

Противень эмалированный или пластмассовый, кювета.

Фарфоровые чаши вместимостью 500-1000 мл.

Ступки фарфоровые.

Сито проволочное с сеткой № 028 по ГОСТ 3584-73 с приемной коробкой и плотно прилегающей крышкой.

Совок или ложка, шпатель.

Щетка, кисть волосяная.

Размольная установка, обеспечивающая измельчение проб до частиц размером не более 0,28 мм.

2.2. Отбор и высушивание сапропеля

2.2.1. Отбор сапропеля жидкой консистенции.

Фарфоровой ложкой перемешивают образец сапропеля в полиэтиленовом мешке и этой же ложкой из разных мест берут пробы для определения содержания влаги, органического вещества и кислотности в количестве, согласно соответствующим методам определения исследуемых показателей. Для высушивания

сапропеля до воздушно-сухого состояния его насыпают в количестве не менее 100 г в фарфоровую чашку или другую емкость.

2.2.2. Отбор сапропеля консистенции студенистого геля.

Образец сапропеля из мешочка выкладывают на противень, тщательно перемешивают и разравнивают. Пробу для анализа на содержание влаги, органического вещества и кислотности отбирают ложкой не менее чем из 5 мест.

Для высушивания сапропеля до воздушно-сухого состояния его помещают на противень или кювету слоем 1-2 см.

2.2.3. Высушивание сапропеля и отбор аналитической пробы.

Пробы сапропеля, отобранные согласно п.п. 2.2.1. и 2.2.2., помещают в сушильный шкаф или в специальную сушильную камеру и высушивают до воздушно-сухого состояния при температуре 50^{0}С. По мере подсыхания сапропель разрыхляют, не допуская пересыхания.

Органическое вещество сапропеля обладает большой цементирующей способностью, поэтому пробе сапропеля, высушенная в крупных комочках и пересушенная, в дальнейшем с трудом поддается размолу. Высушенные пробы размалывают на размольной установке или растирают в фарфоровой ступке до прохождения частиц через сито с сеткой № 028 (ГОСТ 3584-73).

Просеянную пробу помещают в картонные или пластмассовые коробки, стеклянную тару или полиэтиленовые пакеты.

Пробы сапропеля хранят на стеллажах в специально оборудованном складском помещении.

Аналитическую пробу отбирают ложкой или шпателем из лабораторной воздушно-сухой пробы сапропеля, предварительно распределенной на ровной поверхности слоем не более 1 см. Отбор проводят не менее чем из 5 мест.

3. КАЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА САПРОПЕЛЯ

3.1. Определение разновидности сапропеля.

Разновидность сапропеля определяют по цвету остатка после прокаливания пробы при температуре $500 \pm 25^{\circ}C$ и по характеру его вскипания от прибавления соляной кислоты.

3.2. Аппаратура, материалы и реактивы.

Печь муфельная с терморегулятором.

Капельница лабораторная стеклянная по ГОСТ 9876-73Е и ГОСТ 23932-79Е.

Шпатель.

Тигли фарфоровые низкие вместимостью 10-25 мл.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, 10%-ный раствор.

3.3. Проведение анализа.

3.3.1. Озоление.

Пробу воздушно-сухого сапропеля массой 1-2 г (5 г натурального продукта) помещают в холодную муфельную печь и озоляют в течение 2 ч при температуре $500 \pm 25^{\circ}C$. Охлаждают в муфеле до комнатной температуры. Для определения разновидности сапропеля можно использовать также зольный остаток после определения органического вещества.

3.3.2. Определение карбонатных сапропелей.

К небольшому количеству золы прибавляют из капельницы 2-3 капли 10%-ного раствора соляной кислоты. Отмечают характер вскипания кислоты, зависящий от содержания карбонатов: бурное, слабое, не вскипает.

Отмечают цвет золы карбонатных сапропелей - от белого до серовато-белого, в присутствии железа - оранжевый.

3.3.3. Определение ожелезненных сапропелей.

Зола ожелезненных сапропелей имеет цвет от густо-оранжевого до почти черно-фиолетового. Чем интенсивнее буро-оранжевая окраска, тем больше содержится железа. Черно-фиолетовая окраска характерна для сапропелей с высоким содержанием серы, железа и марганца (сульфидный), такой сапропель не пригоден

для сельскохозяйственного использования.

3.3.4. Определение кремнеземистых сапропелей.

Зола кремнеземистых сапропелей имеет белый, серовато-белый цвет с розовым до оранжевого (от примеси железа) оттенком разной интенсивности. От прибавления соляной кислоты не вскипает.

3.3.5. Качественная оценка сапропеля.

Пользуясь таблицей I и результатами проведенного анализа проводят качественную оценку минерального состава сапропеля и устанавливают возможность использования его в сельском хозяйстве. Кроме того, пользуясь таблицей I, устанавливают необходимость проведения тех или иных анализов для количественного определения содержания минеральных компонентов - кальция, железа, фосфора и других элементов, характеризующих сапропель, как удобрение.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ

Метод основан на определении изменения массы испытуемого сапропеля после высушивания его при температуре $105^{\circ}C$ до постоянной массы.

4.I. Аппаратура и материалы

Шкаф сушильный типа ШС-40 или другой аналогичный прибор.

Весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,00I г.

Весы технические квадрантные ВЛТК-500, ВТК-500.

Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 7I48-70 вместимостью I5-25 мл.

Тигли фарфоровые низкие вместимостью I0-25 мл.

Эксикатор по ГОСТ 6371-73 и ГОСТ 23932-79Е, заполненный осушителем.

Шпатель или фарфоровая ложка.

4.2. Проведение анализа

4.2.I. Определение содержания воды в естественно-влажных пробах сапропеля (влажность более 30%).

Предварительно взвешенный тигель, заполняют естественно-влажным сапропелем на 2/3 его объема, взвешивают и высушивают

Таблица I

Качественная оценка минерального состава сапропеля и характер его использования в сельском хозяйстве

№ п/п	Окраска залежи сапропеля	Характер вскипания от соляной кислоты	Характеристика сапропеля	Необходимые анализы химического состава	Возможность использования в сельском хозяйстве
I	Серовато-белая, серая	Бурное	Карбонатный, содержание $CaCO_3$ > 50%	Определение нейтрализующей способности, pH солевой вытяжки	Для известкования кислых почв и как минеральная подкормка для сельскохозяйственных животных
2	-"-	Слабое	Органо-карбонатный, содержание $CaCO_3$ < 50%	Определение содержания двуокиси углерода карбонатов по ГОСТ 13455-76; содержания общего азота, фосфора; pH солевой вытяжки	Органо-минеральное удобрение
3	Оранжево-серовата	Слабое	Карбонатный, окожелезненный	Определение содержания двуокиси углерода карбонатов по ГОСТ 13455-76 или нейтрализующей способности; содержания общего железа, серы, фосфора, азота; pH солевой вытяжки	Органо-минеральное удобрение, составная часть навозно-сапропелевых компостов и смесей. При содержании серы более 1% целесообразно вносить сапропель под культуры, отзывчивые на серные удобрения (картофель, овощные культуры семейства крестоцветных). При содержании железа более 6% Fe_2O_3 не пригоден для удобрения в чистом виде (ТУ 46-13-322-77)
4	Темно-оранжевая	Не вскипает	Окожелезненный	Определение содержания общего железа, фосфора, азота, серы; органического вещества; pH солевой вытяжки	Органическое и органо-минеральное удобрение, составная часть навозно-сапропелевых компостов и смесей. При содержании железа более 6% Fe_2O_3 не пригоден для удобрения в чистом виде (ТУ 46-13-322-77)
5	Черно-фиолетовая	-"-	Сульфидный	-	Не пригоден для использования в сельском хозяйстве
6	Серовато-белая с розовым оттенком разной интенсивности	-"-	Кремнеземистый	Определение содержания органического вещества, pH солевой вытяжки, подвижного алюминия при pH < 5,0 (по Соколову-ТУ 46-13-322-77)	При содержании органического вещества более 35% и pH > 5,0 используется в качестве органического и органо-минерального удобрения. При содержании органического вещества менее 35% и pH < 5,0 использование сапропеля в качестве удобрения экономически нецелесообразно

в сушильном шкафу при температуре 105°С (обычно не менее 7 ч). Затем тигель с сапропелем охлаждают на воздухе в течение 10-15 мин и взвешивают.

Контрольное высушивание проводят в течение 1 ч при температуре 105°С до постоянной массы.

Массу навески считают постоянной, если разность в массе при двух последовательных взвешиваниях не превышает ± 0,1 г.

Все взвешивания производят с погрешностью не более 0,1 г.

4.2.2. Определение гигроскопической воды в воздушно-сухих пробах сапропеля (влажность менее 30%)

Пробу воздушно-сухого сапропеля массой 2-3 г помещают в предварительно доведенную до постоянной массы стеклянную бюксу с крышкой, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г и высушивают с открытой крышкой в сушильном шкафу в течение 5-6 ч при температуре 105°С. Затем бюксу с сапропелем закрывают крышкой, охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе и взвешивают.

Контрольное высушивание проводят при температуре 105°С в течение 30 мин до постоянной массы.

Масса навески считается постоянной, если разность в массе при двух последовательных взвешиваниях не превышает 0,002 г, или когда последнее взвешивание дает увеличение массы.

4.3. Обработка результатов

Содержание воды (W) в процентах рассчитывают по формуле:

$$W = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{н},$$

где W – масса тигля (бюксы) с навеской сапропеля до высушивания, г;

н – масса навески сапропеля, г;

m – масса тигля (бюксы) с навеской сапропеля после высушивания, г;

100 – коэффициент пересчета в проценты.

Содержание воды для сырых образцов рассчитывают с точностью до 0,1% и округляют до целых чисел. Содержание гигроскопической воды для воздушно-сухих образцов рассчитывают с точностью до 0,01% и округляют до 0,1%.

Допустимые расхождения результатов при определении содержания воды в сапропелях приведены в таблице 2.

Таблица 2

Состояние пробы сапропеля	Допустимые отклонения от среднего при повторных определениях в одной лаборатории, отн.%
Воздушно-сухое	10
Естественно-влажное	1

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ЗОЛЫ

Метод основан на определении потери массы сапропеля после его прокаливания при температуре 500 ± 25°С.

Метод не пригоден для сапропелей с большим содержанием закисного железа, марганца и серы, которые при прокаливании увеличивают массу зольного остатка за счет процессов окисления.

5.1. Аппаратура и материалы

Весы технические квадрантные ВЛТК-500 или ВТК-500.

Печь муфельная с терморегулятором.

Тигли фарфоровые вместимостью 15–25 мл.

5.2. Проведение анализа

Пробу абсолютно сухого сапропеля массой 1–5 г (для анализа может быть использована проба после определения содержа-

ния гигроскопической воды) помещают в предварительно взвешенный тигель, взвешивают с погрешностью не более 0,05г, помещают в холодный муфель, постепенно повышают температуру д 500 ± 25°С и прокаливают в течение 2 ч. После охлаждения на воздухе тигель с золой взвешивают с погрешностью 0,05 г.

5.3. Обработка результатов

Содержание органического вещества сапропеля (Х) в процентах рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(a - в) \cdot 100}{m},$$

где а – масса тигля с навеской сапропеля до прокаливания, г;
в – масса тигля с навеской сапропеля после прокаливания, г;
m – масса навески абсолютно сухого сапропеля, г;
100 – коэффициент пересчета в проценты.

Содержание золы сапропеля (У) в процентах рассчитывают по формуле:

$$У = 100 - X,$$

где Х – содержание органического вещества, %.

Допустимые расхождения результатов при определении содержания органического вещества приведены в таблице 3.

Таблица 3

Содержание органического вещества, %	Допустимые отклонения от среднего при повторных определениях в одной лаборатории, отн.%
Более 15	5

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH СОЛЕВОЙ СУСПЕНЗИИ

Метод основан на извлечении 1 н. KCl поглощенных ионов, обусловливающих кислотность сапропеля, и измерении электро-

движущей силы гальванической цепи, составленной из электрода, потенциал которого зависит от активности ионов водорода в анализируемой суспензии, и электрода сравнения.

6.I. Аппаратура, материалы и реактивы

pH-метр лабораторный марки pH 340 или другой аналогичный прибор.

Весы технические квадрантные ВЛТК-500 (ВТК-500).

Кассеты I0-позиционные под технологические емкости.

Банки стеклянные бытовые по ГОСТ 5717-70 вместимостью 200 мл.

Дозатор вместимостью 75 мл для приливания раствора I н. KCI, погрешность дозирования не более 5%.

Мешалка электромеханическая МЛ-20.

Бутыль вместимостью 6- I5 л для хранения раствора хлористого калия.

Калий хлористый по ГОСТ 4234-77, х.ч. или ч.д.а., I н. раствор.

Стандарт-титры и таблетки для приготовления образцовых буферных растворов для pH-метрии по ГОСТ 8.I35-74 и ГОСТ I7227--7I.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

6.2. Подготовка к анализу

6.2.I. Приготовление I н. раствора хлористого калия:

75 г соли взвешивают с погрешностью не более 0,I г, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до I л. Полученный раствор должен иметь pH 5,6-6,0.

Хранить в полиэтиленовых бутылях не более двух недель.

6.2.2. Буферные растворы для настройки pH-метра

Готовят по ГОСТ 8.I35-74 или ГОСТ I7227-7I.

Перед проведением каждой серии испытаний проводят настройку pH-метра по буферным растворам с pH 4,0I; 6,86 и 9,I8 согласно инструкции по эксплуатации прибора.

6.2.3. Подготовка стеклянного электрода.

Стеклянный электрод новый или после длительного хранения в сухом состоянии выдерживают в 0,1 н. растворе соляной кислоты в течение 2-3 сут. Если после этого электрод даёт неправильные показания по буферным растворам, то его заменяют другим.

6.3. Получение солевой вытяжки из сапропеля

6.3.1. Естественно-влажную пробу сапропеля объемом примерно 30 мл помещают в бытовую банку вместимостью 200 мл, установленную в 10-позиционную кассету. Приливают дозатором 75 мл 1 н. KCl, перемешивают в течение 1 мин на электромеханической мешалке и через 15-30 мин приступают к измерению pH, вновь перемешав суспензию перед измерением.

6.3.2. В случае поступления сапропеля на анализ в воздушно-сухом состоянии пробу сапропеля массой 3 г, взвешенную с погрешностью 0,1 г, помещают в бытовую банку, установленную в 10-позиционную кассету, приливают дозатором 75 мл 1 н. KCl, перемешивают в течение 1 мин на электромеханической мешалке и оставляют на ночь. Затем измеряют pH, предварительно перемешав суспензию.

6.4. Измерение pH

Погружают в суспензию сапропеля стеклянный электрод и электрод сравнения.

Показания pH-метра снимают не менее 2-3 раз подряд, каждый раз перед снятием показания взбалтывая суспензию.

Если расхождение между двумя последовательными показаниями pH-метра не превышает 0,1 pH, берут среднее значение нескольких показаний.

Если последующие показания pH-метра уменьшаются более, чем на 0,1 pH (у подкисленных сапропелей), записывают первое показание прибора. Далее эту пробу оставляют на 24 ч, а затем снова измеряют pH, как указано выше. Записывают последнее показание прибора. За результат определения принимают интервал изменения pH в течение 24 ч. Например: ~ pH 5,0-4,5.

Если последующие показания pH-метра увеличиваются более чем на 0,I pH (у карбонатных сапропелей), то наблюдения за показаниями прибора проводят в течение 5–I0 мин до постоянного значения pH. Берут последнее показание. После испытания карбонатной пробы сапропеля электроды обязательно обмывают 0,I н. раствором соляной кислотой, а затем дистиллированной водой, и только тогда приступают к измерению pH следующей пробы.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕЙТРАЛИЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ САПРОПЕЛЯ

Метод основан на разрушении карбонатов, окисей и гидроокисей кальция и магния, содержащихся в сапропелях, титрованным раствором соляной кислоты и последующем титровании избытка кислоты щелочью. По количеству связанной основаниями соляной кислоты рассчитывают нейтрализующую способность сапропеля, выражая ее в процентах CO_2 или $CaCO_3$.

Данный метод определения нейтрализующей способности распространяется на сапропели с содержанием CaO более 30%. При меньшем содержании CaO определяют содержание CO_2 газоволюмометрическим методом по ГОСТ I3455-76.

7.I. Аппаратура, материалы и реактивы

Весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,00I г.

Бюретки стеклянные вместимостью 50–I00 мл по ГОСТ 20292–74Е.

Электроплитка бытовая по ГОСТ 306-76.

Часовые стекла, или стеклянные полые пробки, или стеклянные воронки.

Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 7I48-70.

Капельница лабораторная стеклянная по ГОСТ 9876-73 и ГОСТ 23932-79Е.

Кислота соляная по ГОСТ 3II8-77, х.ч. или ч.д.а., 0,5 н. раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77, х.ч. или ч.д.а., 0,5 н. раствор.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-72.

Фенолфталеин (индикатор) по ГОСТ 5850-72, 1%-ный раствор.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277-75, ч.д.а., 1%-ный раствор.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72 и, не содержащая углекислоты по ГОСТ 4517-75.

7.2. Проведение анализа

Навеску воздушно-сухого сапропеля массой 0,5 г, взвешенную в стаканчиках с погрешностью не более 0,001 г, помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, смачивают 20 мл дистиллированной воды и приливают из бюретки 25 мл 0,5 н.раствора соляной кислоты. Если испытуемая проба плохо смачивается водой, перед прибавлением соляной кислоты следует прилить 1 мл спирта.

Колбу закрывают стеклянной воронкой (часовым стеклом или полой стеклянной пробкой) и ее содержимое нагревают, не допуская кипения, в течение 15 мин. После этого колбу снимают с плитки, охлаждают и тщательно обмывают воронку и стенки колбы дистиллированной водой, доводя объем жидкости в колбе до 100-125 мл. Затем добавляют 4-5 капель 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина и содержимое колбы титруют 0,5 н.раствором едкого натра до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 0,5-1 мин.

В случае образования темноокрашенного осадка для более точного установления точки перехода окраски титрование следует производить медленно. Желательно применять автоматическое титрование до pH 8,2.

7.3. Обработка результатов

7.3.1. Величину нейтрализующей способности (X) в процентах CO_2 рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(N_1 \cdot V_к - N_2 \cdot V_щ) \cdot 0{,}022 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot (100 - W)},$$

где N_1 – нормальность раствора кислоты, мг-экв/мл;

$V_к$ – объем раствора кислоты, взятый на разложение карбонатов, мл;

N_2 – нормальность раствора щелочи, взятой для титрования, мг-экв/мл;

$V_щ$ – объем раствора щелочи, пошедший на титрование, мл;

0,^22 – количество CO_2, соответствующее 1 мл точно 1 н. кислоты;

m – масса навески сапропеля, г;

$\frac{100}{100-W}$ – коэффициент пересчета результатов анализа на абсолютно сухое вещество сапропеля;

W – содержание гигроскопической воды, %.

Нейтрализующую способность сапропеля (У) в процентах $CaCO_3$ вычисляют по формуле:

$$У = \frac{(N_1 \cdot V_к - N_2 \cdot V_щ) \cdot 0{,}05 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot (100 - W)},$$

где 0,05 – количество $CaCO_3$, соответствующее 1 мл точно 1,0 н. кислоты, г.

7.3.2. Допустимые расхождения результатов определения нейтрализующей способности сапропеля в одной лаборатории приведены в таблице 4.

Таблица 4

Величина нейтрализующей способности, % (в пересчете на $CaCO_3$ или CO_2)		Допустимые отклонения от среднего при повторных определениях, отн. %
$CaCO_3$	CO_2	
До 50	До 25	20
Свыше 50	Свыше 25	5

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО АЗОТА

Метод основан на разложении азотсодержащих органических веществ сапропеля серной кислотой в присутствии катализаторов до аммонийного азота, с последующей отгонкой аммиака и связывании его титрованной кислотой.

8.1. Аппаратура, материалы и реактивы

Весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,001 г.

Электроплитка бытовая по ГОСТ 306-76 или другие аналогичные нагреватели с температурой нагрева не более 400°С.

Колбы Кьельдаля вместимостью 100-250 мл с полыми пробками по ГОСТ 10394-72 и ГОСТ 23932-79Е.

Прибор для определения аммонийного азота: прибор Кьельдаля (макровариант по ГОСТ 2408.2-72) или прибор Сереньева по ТУ 25-11-1423-78.

Бюретка с ценой деления 0,02 мл по ГОСТ 1770-74 и ГОСТ 20292-74.

Бутыль вместимостью 10 л.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а. или х.ч. и 0,1 н. раствор (фиксанал).

Калий сернокислый по ГОСТ 4145-74, ч.д.а. или х.ч.

Медь (II) сернокислая, 5-водная по ГОСТ 4165-78, ч.д.а. или х.ч.

Селен металлический по ГОСТ 5455-74.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77, ч.д.а. или калия гидроокись ч.д.а., 0,1 н. раствор, приготовленный на дистиллированной воде, не содержащей углекислоты, и 40%-ный раствор.

Кислота борная по ГОСТ 9656-75, х.ч. или ч.д.а.

Кислота лимонная ТУ 6-09-584-75, ч., 1%-ный раствор.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-72.

Метиленовый голубой (индикатор) по ТУ 6-09-29-76, ч.д.а., 0,2%-ный спиртовой раствор.

Метиловый красный (индикатор) по ГОСТ 5853-51, 0,4%-ный спиртовой раствор.

8.2. Подготовка к анализу

8.2.1. Приготовление смешанного катализатора. 10 г сернокислой меди растирают с 2 г селена, добавляют 100 г сернокислого калия и все тщательно перетирают в фарфоровой ступке, смесь высушивают при температуре 150°С в течение 3 ч и хранят в закрытой банке.

8.2.2. Приготовление смешанного индикатора. Смешивают равные объемы 0,4%-ного спиртового раствора метилового красного и 0,2%-ного спиртового раствора метиленового голубого.

8.2.3. Приготовление 40%-ного раствора щелочи (NaOH или KOH). 1 кг щелочи растворяю. при перемешивании в 1,5 л дистиллированной воды в фарфоровой кружке. После охлаждения раствора до комнатной температуры в него добавляют при перемешивании 1,4 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, предварительно растворив ее в небольшом количестве (20 мл) раствора щелочи и охладив на льду (в морозилке холодильника).

8.2.4. Приготовление 1%-ного раствора лимонной кислоты для рубашки реактора прибора Сереньева. 2 г лимонной кислоты растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем раствора до 200 мл. На колбе-реакторе надо сделать метку и каждый день по мере выкипания доливать дистиллированную воду до метки.

8.2.5. Приготовление 0,05 н. смешанного сернокислотного реактива с индикатором (при отгоне аммиака на аппарате Сереньева). В бутыль вместимостью 10 л отмеряют 8 л дистиллированной воды, добавляют 0,035 г индикатора метиленового голубого и перемешивают. В фарфоровый стакан наливают 42 мл дистиллированной воды и добавляют при перемешивании 14 мл концентрированной H_2SO_4, затем добавляют 0,125 г метилового красного и тщательно перемешивают до полного растворения реактива. Содержимое стакана вливают в бутыль с водой, перемешивают, добавляют 50 г борной кислоты и после перемешивания добавляют 1944 мл воды. Смесь тщательно взбалтывают, закры

бутыль пробой. Нормальность приготовленного раствора ($N_к$) устанавливают по титрованному раствору щелочи и рассчитывают по формуле:

$$N_к = \frac{V_щ \cdot N_щ}{10},$$

где $V_щ$ – объем раствора щелочи, израсходованный на титрование, мл;

$N_щ$ – нормальность раствора щелочи, мг-экв/мл.

При анализе проб сапропеля, содержащих азота менее 0,5%, используют смешанный сернокислотный реактив с нормальностью по кислоте 0,01 или 0,02 н. Количества компонентов указаны в таблице 5.

Таблица 5

Нормальность сернокислотного реактива	В фарфоровый стакан помещают		В бутыль добавляют борной кислоты, г
	воды, мл	концентрированной H_2SO_4, мл	
0,01 н.	8,5	2,8	10
0,02 н.	17	5,6	20

Проверка точности работы прибора производится по точно 0,05 или 0,01 н. раствору сернокислого аммония: 10 мл раствора $(NH_4)_2SO_4$ заливают в реактор, добавляют 5 мл 10%-ного раствора $CuSO_4$, промывают водой, добавляют 40%-ный раствор NaOH до изменения окраски раствора и отгоняют. На 10 мл раствора $(NH_4)_2SO_4$ должно быть израсходовано 10 мл раствора смешанного сернокислотного реактива.

8.3. Проведение анализа

8.3.1. Минерализация сапропеля серной кислотой.

В колбу Кьельдаля помещают пробу воздушно-сухого сапропеля массой 0,5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,001 г.

Предварительно оттаренной ложечкой – меркой вносят в колбу Кьельдаля 0,8 г смешанного катализатора и добавляют

7 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы осторожно перемешивают, колбу закрывают полой стеклянной пробкой и ставят в наклонном положении (под углом около 60°) на электронагреватель, установленный в вытяжном шкафу. После прекращения вспенивания нагрев усиливают и сжигание проводят при слабом кипении кислоты до зеленого цвета раствора (без желтого оттенка) или до полного его обесцвечивания. После этого кипение продолжают в течение I ч, затем колбу снимают и охлаждают до комнатной температуры.

8.3.2. Определение аммонийного азота на аппарате Кьельдаля

8.3.2.I. Проведение анализа

В отгонную колбу переносят содержимое колбы Кьельдаля, обмывая ее и пробку дистиллированной водой в объеме 250–300 мл. В колбу-приемник наливают I0 мл 0,I н. раствора серной кислоты, прибавляют 2–3 капли смешанного индикатора и разбавляют водой до 20–80 мл. Конец отводной трубки холодильника с шариковым расширением погружают примерно на I см в раствор серной кислоты.

В колбу для отгонки наливают через воронку 50 мл 40%-ного раствора щелочи.

Содержимое колбы для отгонки аммиака нагревают до кипения и перегоняют I00–I50 мл жидкости в приемник. Во время отгонки следят за тем, чтобы жидкость из приемника не поднималась в трубку с шариковым расширением и в холодильник.

В конце отгонки, не прекращая обогрева колбы, опускают приемник таким образом, чтобы трубка с шариковым расширением не касалась раствора серной кислоты. При этом продолжают собирать в приемник конденсат, промывая тем самым прибор для отгонки.

Общий объем дистиллята в приемнике не должен превышать 200 мл.

Избыток серной кислоты в приемнике оттитровывают 0,I н. раствором щелочи до перехода красно-фиолетовой окраски в зеленую.

Одновременно проводят контрольный опыт без навески сапропеля и проводят его через все стадии анализа. Результат контрольного опыта учитывают при обработке результатов.

8.3.2.2. Обработка результатов.

Содержание общего азота (X) в процентах рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{0{,}014 \cdot (V_1 - V_2) \cdot 0{,}1 \cdot T_м \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot (100 - W)},$$

где V_1 – объем раствора щелочи, израсходованный на титрование при проведении контрольного опыта, мл;

V_2 – объем раствора щелочи, израсходованный на титрование при проведении анализа сапропеля, мл;

0,1 – нормальность раствора щелочи, мг-экв/мл;

$T_м$ – поправка к титру раствора щелочи;

m – масса навески сапропеля, г;

0,014 – количество N, соответствующее 1 мл точно 1 н. раствора щелочи, г;

100 – коэффициент пересчета в проценты;

$\frac{100}{100 - W}$ – коэффициент пересчета результатов анализа на абсолютно сухое вещество сапропеля;

W – содержание гигроскопической воды, %.

Допустимые расхождения результатов при определении общего азота в сапропелях приведены в таблице 6.

Таблица 6

Содержание N, %	Допустимые отклонения от среднего при повторных определениях в одной лаборатории, отн. %
До 1	15
Свыше 1	10

8.3.3. Определение аммиачного азота с помощью прибора Сереньева

8.3.3.1. Проведение анализа

Перед началом анализа пропаривают прибор. Для этого в

реактор заливают дистиллированную воду при включении вакуум-насосе, устанавливают регулятор трансформатора сначала в положение 220 В, а затем, после закипания в водяной рубашке раствора лимонной кислоты, переводят регулятор в положение 60-80 В. В холодильник реакционного сосуда пускают холодную воду и пропаривают прибор в течение 5 мин.

Отключают вакуум-насос трехходовым краном, соединяют прибор с атмосферой и спускают воду из реактора, а конденсат из титратора. Закрывают нижние краны реактора и титратора, проверив, чтобы они были хорошо смазаны вазелином. После этого подключают прибор с помощью трехходового крана к вакуум-насосу.

Бюретку заполняют 0,05 н. раствором смешанного сернокислотного реактива, при этом в носике бюретки не должен оставаться пузырек воздуха. В титратор из бюретки сливают 2-5 мл реактива или меньшие количества при содержании общего азота в пробе менее 0,5 %.

Обмывают пробку и внутреннюю поверхность колбы Кьельдаля дистиллированной водой из промывалки, осторожно перемешивая содержимое. После охлаждения содержимое колбы Кьельдаля переносят через воронку в реактор, вращая колбу и тщательно обмывая ее струей воды. Полноту промывки колбы проверяют с помощью лакмусовой бумаги.

В реактор добавляют через воронку небольшими порциями 40%-ный раствор щелочи до окрашивания раствора в грязно-бурый или грязно-зеленый цвет, после чего добавляют небольшой избыток щелочи. Воронку промывают дистиллированной водой.

Проверяют достаточность нагрева реактора: раствор лимонной кислоты в рубашке должен слабо кипеть, что достигается при выходном напряжении на трансформаторе около 80 В.

В процессе отгона аммиак реагирует в титраторе с сернокислотным реактивом. По мере нейтрализации сернокислотного реактива аммиаком реактив меняет свою малиновую окраску на зеленую. Переходная окраска - грязно-малиновая. При бурном выделении аммиака сернокислотный реактив в титратор добавляют по 1-2 мл. При появлении грязноватого оттенка, т.е. к мо-

менту, когда отгон аммиака заканчивается, сернокислотный реактив добавляют в титратор осторожно по 1-2 каплям, чтобы не перетитровать отгоняемый аммиак.

Если грязно-малиновая окраска в течение 30 с не изменится на зеленую, титрование заканчивают и записывают объем сернокислотного реактива, израсходованный на анализ.

После окончания отгонки отключают прибор от вакуум-насоса трехходовым краном, соединив прибор с атмосферой. Содержимое реактора и титратора сливают в две разные емкости, а краи реактора промывают водой через воронку.

Для подготовки прибора к следующему анализу закрывают нижние краны, подключают прибор к вакуум-насосу, заполняют бюретку и выполняют остальные операции, начиная с заполнения бюретки 0,05 н. раствором смешанного сернокислотного реактива.

По окончании работы промывают реактор и титратор несколько раз сольшим количеством дистиллированной воды, всасываемой под вакуумом и сливаемой при отключенном вакууме через нижние краны. Отключают прибор от сети, выключают вакуум-насос. Смазывают нижние краны вазелином и оставляют их открытыми. Прекращают подачу воды в холодильник.

Для каждой используемой в серии анализов партии реактивов необходимо проводить контрольный опыт. Для его выполнения в титратор заливают 5 мл 0,05 н. раствора смешанного сернокислого реактива, а в реактор переносят холостую пробу после сжигания (7 мл концентрированной серной кислоты и смешанный катализатор). Добавляют приблизительно столько же 40%-ного раствора щелочи, сколько расходуется в рабочем анализе (около 40 мл) и отгоняют в течение 5 мин. Затем содержимое титратора сливают в коническую колбу и титруют титрованным 0,05 н. раствором едкого натра.

8.3.3.2. Обработка результатов

Содержание общего азота (X) в процентах на абсолютно сухое вещество сапропеля рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(У - У_{хол.}) \cdot N_к \cdot 0{,}014 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot (100 - W)}$$

где У – объем раствора смешанного сернокислотного реактива, израсходованный на титрование испытуемой пробы, мл;

$У_{хол.}$ – объем раствора смешанного сернокислотного реактива, израсходованный на титрование холостой пробы, мл;

$$У_{хол.} = \upsilon \cdot N_к - а \cdot N_щ,$$

где υ – объем раствора смешанного сернокислотного реактива, взятый в титратор для анализа холостой пробы, мл;

$N_к$ – нормальность раствора смешанного сернокислотного реактива, мг-экв/мл;

а – объем раствора щелочи, израсходованный на титрование холостой пробы, мл;

$N_щ$ – нормальность раствора щелочи, мг-экв/мл;

0,014 – количество N, соответствующее 1 мл точно 1 н. раствора смешанного сернокислотного реактива, г;

m – масса навески испытуемого сапропеля, г;

100 – коэффициент пересчета в проценты;

$\frac{100}{100-W}$ – коэффициент пересчета результата анализа на абсолютно сухое вещество сапропеля;

W – содержание гигроскопической воды, %.

Допустимые расхождения результатов при определении общего азота в сапропелях приведены в таблице 7.

Таблица 7

Содержание N, %	Допустимые отклонения от среднего при повторных определениях в одной лаборатории, отн. %
До 0,7	20,0
Свыше 0,7	7,5

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО АЗОТА И ФОСФОРА

Метод основан на окислении органического вещества сапропеля концентрированной серной кислотой при кипячении в присутствии пергидроля с последующим определением в минерализате

аммонийного азота объемным методом и фотометрическим методом фосфора в виде окрашенного синего фосфорно-молибденового комплекса.

9.1. Определение общего азота

9.1.1. Аппаратура, материалы и реактивы

Весы лабораторные с погрешностью взвешивания не более 0,001 г.

Электроплитка бытовая по ГОСТ 306-76 или другой аналогичный электронагреватель с температурой нагрева не более 400°С.

Прибор для отгонки аммиака типа Парнаса-Вагнера.

Колбы Кьельдаля грушевидные с пробками вместимостью 100-250 мл по ГОСТ 10394-72 и по ГОСТ 23932-79Е.

Колбы конические вместимостью 50 и 100 мл по ГОСТ 10394-72.

Колбы мерные стеклянные вместимостью 200 мл по ГОСТ 1770-74Е.

Пипетки мерные вместимостью 10 мл по ГОСТ 20292-74Е.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а. и 0,1 н. раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77, ч.д.а. или калия гидроокись ч.д.а., 40%-ный и 1/140 н. раствор.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-72.

Метиловый красный (индикатор) по ГОСТ 5853-51, 0,4%-ный спиртовой раствор.

Метиленовый голубой (индикатор) по ТУ 6-09-29-76, ч.д.а. 0,2%-ный спиртовой раствор.

Водорода перекись по ГОСТ 177-74, ч.д.а.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72 и не содержащая углекислоты по ГОСТ 4517-75.

9.1.2. Подготовка к анализу

9.1.2.1. Приготовление смешанного индикатора: смешивают равные объемы 0,4%-ного спиртового раствора метилового красного и 0,2%-ного спиртового раствора метиленового голубого.

9.1.2.2. Приготовление 1/140 н. раствора щелочи

50 г гидроокиси натрия растворяют в 50 мл дистиллирован-

ной воды, не содержащей углекислоты. I,5 мл этого раствора вносят в 4 л дистиллированной воды. Нормальность полученного раствора щелочи устанавливают по янтарной кислоте. Для этого в три конические колбочки вместимостью 50 мл берут три навески янтарной кислоты $C_4H_6O_4$ 0,0084-0,017 г, взвешенные с погрешностью не более 0,0002 г (янтарную кислоту перед взвешиванием подсушивают в эксикаторе). Каждую навеску растворяют в 5-20 мл дистиллированной воды, прибавляют I-2 капли фенолфталеина и оттитровывают приготовленным раствором щелочи до слаборозового окрашивания при постоянном кипении.

Нормальность щелочи (X) в мг-экв/мл рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{m}{IIB \cdot V_щ},$$

где m – масса навески янтарной кислоты, мг;

IIB – молекулярный вес янтарной кислоты, мг;

$V_щ$ – объем раствора щелочи, израсходованный на титрование, мл.

Поправку к титру I/I40 н. раствора щелочи (T_{NaOH}) рассчитывают по формуле:

$$T_{NaOH} = \frac{IIB \cdot V_щ}{m \cdot I40},$$

9.I.3. Проведение анализа

9.I.3.I. Минерализация сапропеля

Навеску воздушно-сухого сапропеля массой около I г, взвешенную с погрешностью не более 0,00I г, помещают в колбу Кьельдаля.

Туда же прибавляют 7 мл концентрированной серной кислоты и осторожно по стенке колбы 2 мл 30%-ной перекиси водорода. Колбу Кьельдаля закрывают полой стеклянной пробкой и ставят в наклонном положении (под углом около 60^0) на холодный электронагреватель, установленный в вытяжном шкафу.

Включают электронагреватель в сеть и осторожно нагревают содержимое колбы до прекращения вспенивания. По окончании пенообразования нагрев усиливают и сжигание проводят при слабом кипении кислоты. После того, как жидкость в колбе примет коричневый оттенок, колбу снимают с электронагревателя, охлаждают и добавляют I мл 30%-ной перекиси водорода. Вновь помещают колбу Кьельдаля на включенный в сеть электронагреватель и сжигание продолжают до тех пор, пока раствор не станет прозрачным (бесцветным или окрашенным в слабо-желтый цвет), после чего продолжают кипение в течение I ч. Одновременно с анализируемой пробой через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

После охлаждения содержимое колбы Кьельдаля количественно переносят дистиллированной водой в мерную колбу вместимостью 200 мл, предварительно налив в нее 40–50 мл воды.

Охлажденный в мерной колбе минерализат доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

9.I.3.2. Определение в минерализате аммонийного азота

Отгон аммиака из минерализата производят на приборе типа Парнаса-Вагнера. Для этого через воронку с помощью мерной пипетки в отгонную колбу заливают I0 мл минерализата и промывают воронку I0–20 мл дистиллированной воды. Колбу Ворца заполняют водой, подкисленной 3–4 каплями концентрированной серной кислоты и при снятых с тройника и конденсатора пара зажимах нагревают на плитке или колбонагревателе. В колбу-приемник наливают I мл 0,I н. раствора серной кислоты, около 5 мл дистиллированной воды и 2 капли смешанного индикатора и устанавливают колбу так, чтобы конец трубки холодильника был ниже уровня кислоты в приемнике примерно на I см.

В реактор через воронку наливают I0 мл 40%-ного раствора гидроокиси натрия (или гидроокиси калия) и воронку промывают 5–I0 мл дистиллированной воды. В начале закипания воды в колбе закрывают зажимы на трубках тройника и конденсатора.

Отгон аммиака проводят в течение I0 мин.

Содержимое колбы-приемника оттитровывают I/I40 н. раствором гидроокиси натрия до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в зеленую.

9.I.3.3. Обработка результатов

Содержание общего азота (X) в процентах на абсолютно сухое вещество сапропеля рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 200 \cdot 100}{m \cdot (100 - W) \cdot 1000},$$

где V_1 – объем I/I40 н. раствора щелочи, израсходованный на титрование при проведении контрольного опыта, мл;

V_2 – объем I/I40 н. раствора щелочи, израсходованный на титрование при проведении анализа пробы сапропеля, мл;

$\frac{200}{1000}$ – коэффициент пересчета, учитывающий все разведения в процессе анализа и титр щелочи;

m – масса навески воздушно-сухого сапропеля, мг;

T – поправка к титру I/I40 н. раствора NaOH;

$\frac{100}{100-W}$ – коэффициент пересчета результатов анализа на абсолютно сухое вещество сапропеля;

W – содержание гигроскопической воды, %.

Допустимые расхождения результатов при определении аммонийного азота в сапропелях приведены в таблице 8.

Таблица 8

Содержание N, %	Допустимые отклонения от среднего при повторных определениях в одной лаборатории, отн. %
До 0,5	30
0,5–I,0	20
Свыше I	8

9.2. Определение общего фосфора

9.2.I. Аппаратура, материалы и реактивы

Фотоэлектроколориметр.

Дозатор вместимостью I0 мл для отбора аликвоты минерализата или пипетка мерная вместимостью I0 мл по ГОСТ 20292-74Е.

Бюретка с ценой деления 0,02 мл по ГОСТ 20292-74Е.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77, ч.д.а., 5 н. раствор.

Фенолфталеин (индикатор) по ГОСТ 5850-72, 0,5%-ный спиртовой раствор.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765-78, ч.д.а.

Калий сурьмяновиннокислый по ТУ 6-09-83-71, ч.д.а.

Кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815-76, ч.д.а.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198-75.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

9.2.2. Подготовка к анализу

9.2.2.1. Приготовление реактива А:6 г молибденовокислого аммония растворяют при слабом нагревании в 200 мл дистиллированной воды. В 100 мл дистиллированной воды растворяют при нагревании 0,145 г сурьмяновиннокислого калия. Охлажденные растворы приливают небольшими порциями при взбалтывании в мерную колбу вместимостью 1000 мл с 500 мл 5 н. раствора серной кислоты и доливают дистиллированной водой до метки.

9.2.2.2. Приготовление реактива Б: 0,887 г аскорбиновой кислоты растворяют в 166 мл реактива А и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки в мерной колбе вместимостью 1000 мл. Реактив готовят в день проведения анализа.

9.2.2.3. Приготовление основного образцового раствора. В мерную колбу вместимостью 1000 мл наливают 200-300 мл дистиллированной воды и добавляют 30 мл концентрированной серной кислоты. В полученный раствор добавляют 0,192 г калия фосфорнокислого однозамещенного и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Полученный раствор содержит 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл. Раствор хранят в темном месте в плотно закупоренной склянке.

9.2.2.4. Приготовление шкалы образцовых растворов: в мерные колбы вместимостью 100 мл отбирают указанные в таблице 9 объемы основного образцового раствора фосфат-иона, и доводят объемы растворов до метки раствором серной кислоты (30 мл концентрированной H_2SO_4 в 1000 мл).

Окрашивание шкалы образцовых растворов проводят также, как и минерализата.

Таблица 9

Показатель	Номер образцового раствора								
	I	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем основного раствора фосфата, мл	0	I	2	3	4	6	I0	20	40
Содержание P_2O_5, % на воздушно-сухое вещество	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,I2	0,20	0,40	0,80

9.2.3. Проведение анализа

В мерные колбы вместимостью 50 мл помещают по I0 мл минерализата (п. 9.I.3.I.). Одновременно в такие же колбы помещают по I0 мл образцовых растворов шкалы. Объемы растворов доводят до метки реактивом Б при тщательном взбалтывании. Не позже, чем через I0 мин, приступают к определению фосфора на фотоэлектроколориметре при длине волны 710 нм (красный светофильтр) в кювете с толщиной просвечиваемого слоя I0 мм относительно нулевого раствора шкалы.

9.2.4. Обработка результатов

По результатам фотометрирования строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержание P_2O_5 (% на воздушно-сухое вещество сапропеля), а на оси ординат - оптическую плотность. По градуировочному графику находят содержание общего фосфора в анализируемых пробах в процентах P_2O_5 на воздушно-сухое вещество. Содержание общего фосфора (X) в процентах P_2O_5 на абсолютно сухое вещество рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot I00}{I00 - W},$$

где a- содержание P_2O_5, найденное по градуировочному графику, % на воздушно-сухое вещество;

$\frac{100}{100 - W}$ – коэффициент пересчета результатов анализа на абсолютно сухое вещество;

W – содержание гигроскопической воды, %.

Допустимые расхождения результатов при определении общего фосфора в сапропелях приведены в таблице IO.

Таблица IO

Содержание P_2O_5,%	Допустимые отклонения от среднего при повторных определениях в одной лаборатории, отн. %
До 0,20	25
0,20–0,50	IO
Свыше 0,50	7,5

IO. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕЙ СЕРЫ ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ

Метод основан на спекании сапропеля со смесью Эшка (окись магния и безводный углекислый натрий), извлечении сульфатов водой и их весовом определении.

IO.I. Аппаратура, материалы и реактивы

Весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,00I г.

Весы технические квадрантные ВЛКТ-500, ВТК-500.

Печь муфельная с температурой нагрева до 900°С.

Тигли фарфоровые.

Эксикатор по ГОСТ 6371-73.

Баня водяная.

Электроплитка бытовая по ГОСТ 306-76.

Щипцы тигельные.

Капельницы стеклянные лабораторные по ГОСТ 9876-73 и ГОСТ 23932-79Е.

Палочки стеклянные.

Фильтры беззольные "синяя лента".

Воронки стеклянные по ГОСТ 8613-75 и ГОСТ 23932-79Е.

Стаканы стеклянные вместимостью 100 и 600 мл.

Смесь Эшка по ТУ 6-09-4516-77.

Барий хлористый по ГОСТ 4108-72, 10%-ный раствор.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204-77, 10%-ный раствор.

Метиловый оранжевый (индикатор) по ГОСТ 10816-64, 0,1%-ный раствор.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

10.2. Проведение анализа

10.2.1. Спекание сапропеля со смесью Эшка. Навеску воздушно-сухого сапропеля 0,5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,02 г, помещают в фарфоровый тигель, в который предварительно помещают 2 г смеси Эшка, взвешенной с погрешностью не более 0,1 г, тщательно перемешивают и содержимое покрывают еще 1 г смеси Эшка.

Тигель помещают в холодную муфельную печь и постепенно повышают температуру до $800^{0}\pm25^{0}$С. Прокаливают в течение 1-1,5 ч. Затем содержимое тигля охлаждают на воздухе, растирают и переносят без потерь в стакан вместимостью 150 мл, обмывают тигель несколько раз 100 мл горячей воды. Содержимое стакана нагревают до кипения. Если при этом будут обнаружены несгоревшие частицы сапропеля, всплывающие на поверхность, сжигают новую навеску сапропеля.

10.2.2. Определение сульфатов весовым методом

Раствор над осадком декантируют через беззольный фильтр "синяя лента" в стакан вместимостью 600 мл.

Осадок три раза промывают горячей водой, декантируя через фильтр отстоявшуюся жидкость в тот же стакан. Осадок переносят на фильтр и промывают горячей дистиллированной водой.

Общий объем раствора не должен превышать 300 мл. Фильтрат нейтрализуют по метиловому оранжевому разбавленной соляной кислотой (1:1) до слабо-розовой окраски раствора.

Фильтрат нагревают до кипения и в кипящий раствор при помешивании приливают 10 мл горячего 10%-ного раствора хлористого бария. Раствор с осадком выдерживают на кипящей водяной

бане или электроплитке с температурой обогрева не более 90°С в течение 2–3 ч. Когда раствор осветлится, проверяют полноту осаждения, прибавляя к прозрачному раствору 1–2 капли хлористого бария. Отсутствие мути указывает на полноту осаждения. Проба на полноту осаждения обязательна при выпадении большого осадка $BaSO_4$. Если осаждение неполное, повторяют осаждение, приливая еще 5–10 мл горячего раствора хлористого бария к нагретому фильтрату. Нагревают в течение 30–60 мин на кипящей водяной бане или электроплитке при температуре, близкой к кипению и оставляют до следующего дня при комнатной температуре. На следующий день раствор фильтруют через плотный беззольный фильтр "синяя лента", который рекомендуется предварительно промыть горячей дистиллированной водой.

Осадок $BaSO_4$ несколько раз промывают дистиллированной водой, подкисленной HCl, декантируя воду через беззольный фильтр "синяя лента", затем осадок количественно переносят на тот же фильтр стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Осадок на фильтре промывают горячей дистиллированной водой, подкисленной HCl, до отрицательной реакции на барий (проба с 10%-ным раствором серной кислоты).

Фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный и взвешенный тигель, слегка уплотняют, подсушивают, обугливают в муфельной печи, не допуская воспламенения фильтра, затем прокаливают при температуре 800±25°С в течение 40–60 мин до получения осадка белого цвета. Охлаждают в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более 0,002 г.

Одновременно с анализом сапропеля проводят контрольный опыт.

10.2.3. Обработка результатов

Содержание общей серы (X) в процентах на абсолютно сухое вещество рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(a-c) \cdot 0{,}137 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot (100 - W)},$$

где a – масса тигля с прокаленным осадком сернокислого бария, г;

c – масса тигля, г;

m – масса навески сапропеля, г;

0,137 – коэффициент пересчета содержания $BaSO_4$ на S;

$\frac{100}{100-W}$ – коэффициент пересчета результатов анализа на абсолютно сухое вещество сапропеля;

W – содержание гигроскопической воды, %;

100 – коэффициент пересчета в проценты.

Допустимые расхождения результатов определения общей серы в сапропелях приведены в таблице II.

Таблица II

Содержание S, %	Допустимые отклонения от среднего при повторных определениях в одной лаборатории, отн. %
До 1,0	20
Свыше 1,0	10

10.3. Определение общей серы турбидиметрическим методом

Метод основан на спекании сапропеля со смесью Эшка (окись магния и безводный углекислый натрий), извлечении сульфатов водой, осаждении их хлористым барием и измерении оптической плотности стабилизованной взвеси $BaSO_4$. В качестве стабилизатора суспензии используется поливиниловый спирт или водорастворимый крахмал.

10.3.1. Аппаратура, материалы и реактивы

Весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,001 г.

Весы технические квадрантные или ВТК-500, ВЛТК-500.

Фотоэлектроколориметр.

Дозаторы для отбора 1 и 10 мл вытяжки. Погрешность дозирования не более 1%.

Пробирки стеклянные вместимостью не менее 15 мл по ГОСТ 10515-75.

Штативы для пробирок.

Барий хлористый по ГОСТ 4108-72, х.ч. или ч.д.а.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч., разбавленная (1:1) и 1,0 н. раствор.

Поливиниловый спирт по ГОСТ 10779-78 (марка 18/11 и 35/25) или крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76.

Натрий сернокислый по ГОСТ 4171-76, х.ч.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

10.3.2. Подготовка к анализу

10.3.2.1. Приготовление запасного смешанного раствора

10 г поливинилового спирта и 40 г хлористого бария, взвешенных с погрешностью не более 0,1 г, смешивают с 120 мл 1 н. раствора соляной кислоты и 1900 мл дистиллированной воды. Нагревают смесь при перемешивании до полного растворения реактивов. Раствору дают остыть, объем его доводят дистиллированной водой до 2 л и оставляют на 2-3 дня. Перед употреблением раствор фильтруют. Раствор хранят в холодильнике несколько месяцев.

10.3.2.2. Приготовление рабочего смешанного раствора

В день проведения анализа запасной смешанный раствор, приготовленный по пункту 10.3.2.1., разбавляют дистиллированной водой в отношении 2:1.

Допускается замена поливинилового спирта растворимым крахмалом, приготовленным за день проведения анализа по той же прописи, что и для поливинилового спирта за исключением выдерживания запасного смешанного раствора в течение 2-3 дней. Запасной смешанный раствор крахмала может храниться в холодильнике в течение недели, рабочий смешанный раствор готовят в день проведения анализа.

10.3.2.3. Приготовление основного образцового раствора

17,750 г сернокислого натрия, взвешенного с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л. Полученный основной раствор содержит 4 мг SO_4^{2-} в 1 мл.

10.3.2.4. Приготовление шкалы образцовых растворов

В мерные колбы вместимостью 100 мл отбирают, указанные в таблице 12, объемы основного образцового раствора сульфат-

иона и доводят объемы растворов до метки дистиллированной водой.

Таблица I2

Показатель	Номер образцового раствора										
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II
Объем основного раствора сульфата, мл	0	I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0
Содержание серы в % S для навески сапропеля 0,5 г	0	2	4	6	8	I0	I2	I4	I6	I8	20
Содержание серы в % S для навески сапропеля I г	0	I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0

Окрашивание шкалы образцовых растворов проводят так же, как и испытуемых растворов.

I0.3.2.5. Проведение анализа

Спекание сапропеля со смесью Эшка проводят по п. I0.2.I. Водный экстракт из опека декантируют через беззольный фильтр "синяя лента" в мерную колбу вместимостью 250 мл, в колбу приливают 5 мл HCI, разбавленной дистиллированной водой I:I, для нейтрализации фильтрата до кислой реакции.

Осадок промывают горячей дистиллированной водой, декантируя через фильтр отстоявшуюся жидкость. Содержимое колбы тщательно и энергично несколько раз перемешивают для удаления углекислоты. Переносят осадок на фильтр и промывают горячей дистиллированной водой.

Содержимое колбы еще раз осторожно перемешивают, неплотно прикрыв ее пробкой, т.к. выделяющаяся углекислота может разорвать колбу, если ее плотно прикрыть и энергично взбалтывать. Дают колбе постоять некоторое время открытой для удале-

ния CO_2 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Отбирают I мл вытяжки из спека, переносят в пробирки, установленные в штативы. Одновременно в такие же пробирки помещают по I мл образцовых растворов шкалы. Во все пробирки добавляют по I0 мл рабочего смешанного раствора (п.I0.3.2.2.). Раствор перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоэлектроколориметре в течение рабочего дня в кювете с толщиной просвечиваемого слоя I0 мм при длине волны 520 нм (зеленый светофильтр). Перед фотометрированием содержимое пробирки необходимо энергично взболтать. Фотометрирование проводят относительно нулевого раствора шкалы образцовых растворов. Если показание прибора выходит за пределы шкалы, определение повторяют, предварительно разбавив вытяжку дистиллированной водой.

I0.3.2.6. Обработка результатов

По результатам фотометрирования строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержание серы (% S на воздушно-сухое вещество сапропеля), а на оси ординат - оптическую плотность. По градуировочному графику в анализируемых сапропелях находят содержание серы.

Содержание общей серы (X) в процентах S на абсолютно сухое вещество сапропеля рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot I00}{I00 - W},$$

где a - содержание S, найденное по градуировочному графику, % на воздушно-сухое вещество сапропеля;

$\frac{I00}{I00-W}$ - коэффициент пересчета результатов анализа на абсолютно сухое вещество сапропеля;

W - содержание гигроскопической воды, %.

Допустимые расхождения результатов при определении серы в сапропелях приведены в таблице I3.

Таблица 15

Содержание S, %	Допустимые отклонения от среднего при повторных определениях в одной лаборатории, отн. %
До 2	25
Свыше 2	15

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО ЖЕЛЕЗА И КАЛЬЦИЯ

Метод основан на озолении сапропеля при температуре 625 ± 25^{0}С, последующей экстракции железа и кальция из зольного остатка соляной кислотой при нагревании и определении в солянокислом фильтрате (экстракте) ионов кальция-комплексонометрическими методами, ионов железа – комплексонометрическим и иодометрическим методами.

II.I. Приготовление солянокислого фильтрата

II.I.I. Аппаратура, материалы и реактивы

Печь муфельная с терморегулятором.

Весы технические квадрантные ВЛТК-500 или ВТК 500.

Весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,001 г.

Тигли фарфоровые низкие вместимостью 10 мл.

Щипцы тигельные.

Шпатель, ложка для взятия навесок.

Электроплитка бытовая по ГОСТ 306-76.

Колбы стеклянные конические вместимостью 250 мл лабораторные по ГОСТ 10394-72 и ГОСТ 25932-79Е.

Воронки стеклянные по ГОСТ 8613-75 и ГОСТ 25932-79Е для фильтрования.

Колбы стеклянные мерные вместимостью 250 мл по ГОСТ 1770 74Е.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, 10%-ный раствор и разбавленная 2:98.

Аммоний роданистый по СТ СЭВ 222-75, 5%-ный раствор.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277-75, 1%-ный раствор, подкисленный азотной кислотой.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026-76.

II.1.2. Проведение анализа

Навеску воздушно-сухого сапропеля массой 0,5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,02 г, переносят в доведенный до постоянной массы тигель, помещают в холодную муфельную печь и постепенно нагревают до температуры 625 ± 25^{0}С при доступе кислорода. При этой температуре золу сапропеля прокаливают в течение 2 ч. Полученный зольный остаток без потерь переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл, смывая остатки золы 16 мл 10%-ного раствора соляной кислоты. Вставляют в горлышко колбы стеклянную воронку и нагревают до кипения, которое продолжают в течение 30 мин. Охлаждают и фильтруют в мерную колбу вместимостью 250 мл. Осадок на фильтре промывают сначала до отрицательной реакции на трехвалентное железо (проба с роданистым аммонием) горячим раствором соляной кислоты, разбавленной дистиллированной водой в отношении 2:98, а затем горячей водой до отрицательной реакции на ион хлора (проба с раствором азотнокислого серебра). Объем фильтрата доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают (фильтрат I).

II.2. Определение содержания общего кальция

II.2.1. Комплексонометрический метод с титрованием кальция по индикатору мурексиду

Метод основан на комплексонометрическом титровании кальция при pH 13 с использованием мурексида в качестве индикатора (после осаждения полуторных окислов).

II.2.1.1. Аппаратура, материалы и реактивы

Колбы стеклянные мерные вместимостью 200 мл по ГОСТ 1770-74Е.

Колбы конические стеклянные лабораторные вместимостью 100-200 и 400 мл по ГОСТ 10394-72, ГОСТ 23932-79Е.

Фильтры "красная лента".

Воронки стеклянные по ГОСТ 8613-75 и ГОСТ 23932-79Е для фильтрования.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, х.ч.а.

Калия гидроокись, 10%-ный раствор.

Калий хлористый по ГОСТ 4234-77, х.ч. и ч.д.а.

Мурексид (индикатор), ч.д.а., растертый с хлористым калием в отношении 1:100.

Метиловый красный (индикатор) по ГОСТ 5853-51, 0,2%-ный спиртовой раствор.

Аммоний азотнокислый, 1%-ный раствор.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч. или ч.д.а.

Соль динатриевая этилендиамин - N, N, N', N' - тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73 (СТ СЭВ 393-76).

Цинк металлический гранулированный по ГОСТ 989-62.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

II.2.I.2. Подготовка к анализу

Приготовление солянокислых растворов цинка. Для приготовления 0,1; 0,05 и 0,025 н. растворов цинка берут соответственно навески металлического цинка массой 3-4 г, 1,5-2 г и 1 г с погрешностью 0,0001 г растворяют в 30 мл концентрированной соляной кислоты в конической колбе вместимостью 250 мл. Растворы переливают в мерные колбы вместимостью 1000 мл, доливают до метки водой и перемешивают.

Нормальность растворов цинка (Н) рассчитывают по формуле:

$$H = \frac{a}{32,69},$$

где а - масса навески цинка, г;
32,69 - эквивалентная масса цинка, г.

Приготовление титрованных растворов трилона Б. Для приготовления 0,1; 0,05 и 0,025 н. растворов трилона Б берут соответственно 18,6; 9,3 или 4,65 г трилона Б, растворяют в воде, растворы фильтруют, переливают в мерные колбы вместимостью 1000 мл, доводят до метки водой и перемешивают. Для установления титра раствора трилона Б отмеривают бюреткой 10 мл раствора хлористого цинка в коническую колбу вместимостью 500 мл, доливают 90 мл воды, 10 мл аммиака, добавляют

на кончике шпателя индикаторную смесь и титруют при интенсивном перемешивании раствором трилона Б до перехода розово-сиреневой окраски раствора в сине-зеленую.

Титр 0,1; 0,05 или 0,025 г. раствора трилона Б (Т), выраженный в граммах окиси кальция на миллилитр раствора, рассчитывают по формуле:

$$T = \frac{H \cdot 28{,}035}{1000},$$

где Н - нормальность раствора цинка;
28,035 - эквивалентная масса оксида кальция, г.

II.2.I.3. Проведение анализа

Из фильтрата I (п. II.I.2.) в коническую колбу вместимостью 100 мл отбирают 25 мл, приливают 30 мл дистиллированной воды и нейтрализуют аммиаком по метиловому красному. Содержимое колбы нагревают до исчезновения запаха аммиака. Выпавшие полуторные окислы отфильтровывают, промывая колбу и осадок на фильтре несколько раз горячим 1%-ным раствором азотнокислого аммония. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 200 мл, охлаждают и доводят его объем до метки водой (фильтрат II). Из полученного фильтрата отбирают 20 мл в коническую колбу вместимостью 200 мл, приливают 30 мл дистиллированной воды, добавляют 2 мл 10%-ного раствора КОН, индикатор мурексид на кончике шпателя и титруют 0,05 или 0,025 н. (в зависимости от содержания кальция) раствора трилона Б до перехода розовой окраски раствора в фиолетовую.

II.2.I.4. Обработка результатов

Содержание оксида кальция (X) в процентах CaO на абсолютно сухое вещество сапропеля рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{V \cdot T \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot 100 \cdot 100}{V_2 \cdot V_4 \cdot m \cdot (100 - W)},$$

где V - объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование аликвоты, мл;
T - титр трилона Б, CaO г/мл;

V_1 – объем испытуемого раствора (фильтрат I), мл;

V_2 – объем аликвоты испытуемого раствора, взятый для осаждения полуторных окислов, мл;

V_3 – объем фильтрата II после осаждения полуторных окислов, мл;

V_4 – объем фильтрата II, взятый для титрования, мл;

m – масса навески сапропеля, г;

$\frac{100}{100-W}$ – коэффициент пересчета результатов анализа на абсолютно сухое вещество;

W – содержание гигроскопической воды, %;

100 – коэффициент пересчета в проценты.

Допустимые расхождения результатов при определении общего кальция в сапропелях представлены в таблице 14.

Таблица 14

Содержание CaO, %	Допустимые отклонения от среднего при повторных определениях в одной лаборатории, отн. %
До 5	20
Свыше 5	4

II.2.2. Комплексонометрический метод с титрованием кальция по индикаторной смеси флуорексона и тимолфталеина

Метод основан на комплексонометрическом титровании кальция при pH 13 с использованием смеси индикаторов флуорексона и тимолфталеина.

II.2.2.1. Реактивы

Калия гидроокись раствор 280 г/л. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде и предохраняют от доступа воздуха.

Калий хлористый по ГОСТ 4330-77.

Флуорексон (индикатор).

Тимолфталеин (индикатор).

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-72.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, разбавленная этиловым спиртом I:I.

Триэтаноламин, разбавленный водой I:3.

Соль динатриевая этилендиамин - N, N, N', N' - тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73 (СТ СЭВ 393-77), 0,1; 0,05 и 0,025 н. растворы.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

II.2.2.2. Подготовка к анализу

Приготовление индикаторной смеси. Смешивают флуорексон, тимолфталеин и хлористый калий в отношении I:I:I00 и растирают в ступке до однородной смеси.

Очистка триэтаноламина. Если реактив сильно окрашен, его очищают следующим образом: I00 мл триэтаноламина наливают в стакан вместимостью 250 мл, погружают в кристаллизатор с холодной водой и приливают при перемешивании I50 мл смеси соляной кислоты и этилового спирта. Выделившуюся соль отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 2-3 раза этиловым спиртом и подсушивают на воздухе. Затем 25 г соли растворяют в 50 мл воды при нагревании на водяной бане, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью I00 мл, объем раствора доводят до метки водой и перемешивают.

Приготовление 0,1; 0,05 и 0,025 н. растворов трилона Б по пункту II.2.I.2.

II.2.2.3. Проведение анализа

Из фильтрата I (п. II.I.2) отбирают 20-25 мл в коническую колбу вместимостью 500 мл, приливают I0 мл разбавленного триэтаноламина (I:3), выдерживают 2-3 мин и доливают водой до 200 мл. Затем к раствору приливают небольшими порциями при перемешивании I5 мл раствора гидроокиси калия, прибавляют на кончике шпателя сухую индикаторную смесь и сразу же титруют на черном фоне трилоном Б до перехода сине-фиолетовой окраски раствора с интенсивной зеленой флуоресценцией в чисто-фиолетовую с одновременным гашением флуоресценции.

Для анализа карбонатных сапропелей используют 0,1 н. раствор трилона Б, некарбонатных - 0,025 н.

II.2.2.4. Обработка результатов

Содержание оксида кальция (X) в процентах CaO на абсолютно сухое вещество сапропеля рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{У \cdot Т \cdot У_1 \cdot 100 \cdot 100}{У_2 \cdot m \cdot (100 - W)},$$

где У – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция, мл;

Т – титр раствора трилона Б, CaO г/мл;

$У_1$ – объем всего испытуемого раствора (фильтрат I), мл;

$У_2$ – объем аликвоты испытуемого раствора, мл;

m – масса навески сапропеля, г;

$\frac{100}{100-W}$ – коэффициент пересчета результатов анализа на абсолютно сухое вещество сапропеля;

W – содержание гигроскопической воды, %;

100 – коэффициент пересчета в проценты.

Допустимые расхождения результатов при определении оксида кальция в сапропелях приведены в таблице I5.

Таблица I5

Содержание CaO, %	Допустимые отклонения от среднего при повторных определениях в одной лаборатории, отн. %
До 5	I0
Свыше 5	2

II.3. Определение содержания общего железа

II.3.I. Комплексонометрический метод

Метод основан на образовании комплекса трехвалентного железа с сульфосалициловой кислотой в кислой среде, разрушении этого комплекса при титровании трилоном Б и образовании нового комплексного соединения трехвалентного железа с трилоном Б.

II.3.I.I. Реактивы

Кислота соляная по ГОСТ 3II8-77, I н. раствор и разбавленная водой I:I.

Кислота сульфосалициловая по ГОСТ 4478-68, раствор I00 г/л.

Аммиак водный по ГОСТ 3760-79, разбавленный водой I:I.

Хромоген черный ЕТ-00.

Калий сернокислый по ГОСТ 4I45-74.

Цинк металлический гранулированный по ГОСТ 989-62, 0,I; 0,05 и 0,025 н. растворы.

Соль динатриевая этилендиамин -N, N, N', N' - тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ I0652-73 (СТ СЭВ 393-76), 0,I; 0,05 и 0,025 н. растворы.

II.3.I.2. Подготовка к анализу

Приготовление титрованных растворов трилона Б (по пункту II.2.I.2).

Титр 0,I; 0,05 или 0,025 н. растворов трилона Б (Т), выраженный в граммах оксида железа на миллилитр раствора, рассчитывают по формуле:

$$T = \frac{H \cdot V \cdot 39{,}92}{V_I \cdot 1000},$$

где H - нормальность раствора цинка, мг-экв/мл;

V - объем 0,I; 0,05 и 0,025 н. раствора хлористого цинка, взятый для определения, мл;

39,92 - эквивалентная масса оксида железа, г;

V_I - объем 0,I; 0,05 или 0,025 н. раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл.

Приготовление индикаторной смеси. Хромоген черный и сернокислый калий смешивают в отношении I:I00 и растирают.

Приготовление растворов цинка (по пункту II.2.I.2.).

II.3.I.2. Проведение анализа

Из фильтрата I (п. II.I.2.) в том случае, если он окрашен в лимонный цвет, т.е. содержит много железа, отбирают

10 мл в коническую колбу вместимостью 300–500 мл и приливают 90 мл воды. К раствору добавляют аммиак, разбавленный водой 1:1, до появления мути, затем приливают при перемешивании по каплям соляную кислоту, разбавленную водой 1:1, до получения прозрачного раствора, затем добавляют еще 6 капель кислоты до pH 1,4–1,8. К раствору приливают 1–2 мл сульфосалициловой кислоты, раствор нагревают до температуры 55–60°С и медленно титруют при этой температуре 0,1 н. раствором трилона Б при тщательном перемешивании до перехода буровато-фиолетовой окраски в бесцветную или слегка зеленовато-желтую в зависимости от содержания железа.

Если фильтрат 1 содержит мало железа (фильтрат бесцветный) в коническую колбу из него отбирают 25–50 мл, приливают 75–50 мл воды, добавляют 1–2 мл сульфосалициловой кислоты. Затем к раствору приливают аммиак, разбавленный дистиллированной водой 1:1, до перехода буровато-фиолетовой окраски раствора в зеленовато-желтую и доводят pH раствора до 1,4–1,8, приливая 9 мл 1,0 н. HCl.

Раствор нагревают до температуры 55–60°С и медленно титруют 0,025 или 0,05 н. раствором трилона Б, как указано выше.

II.3.1.3. Обработка результатов

Содержание оксида железа (X) в процентах Fe_2O_3 на абсолютно сухое вещество сапропеля рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{У \cdot Т \cdot У_1 \cdot 100 \cdot 100}{У_2 \cdot m \cdot (100 - W)},$$

где У – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл;

Т – титр раствора трилона Б, Fe_2O_3, г/мл;

$У_1$ – объем всего испытуемого раствора (фильтрата 1), мл;

$У_2$ – объем аликвоты испытуемого раствора, взятый для определения оксида железа, мл;

m – масса навески сапропеля, г;

$\frac{100}{100-W}$ – коэффициент пересчета результатов анализа на абсолютно сухое вещество сапропеля;

W – содержание гигроскопической воды,%;

100– коэффициент пересчета в проценты.

Допустимые расхождения результатов при определении общего железа в сапропелях приведены в таблице 16.

Таблица 16

Содержание Fe_2O_3, %	Допустимые отклонения от среднего при повторных определениях в одной лаборатории, отн. %
До 5	10
5–10	4
10–20	2
Свыше 20	2

II.3.2. Иодометрический метод по Гану-Виндишу

Метод основан на выделении свободного иода при восстановлении трехвалентного железа иодид-ионом в присутствии иодистой меди Cu $\mathcal{J}$ в качестве катализатора. Выделившийся в эквивалентном количестве свободный иод оттитровывают тиосульфатом натрия.

II.3.2.1. Аппаратура, реактивы и материалы

Колбы конические лабораторные вместимостью 150 мл по ГОСТ 10394-72 и ГОСТ 23932-79Е.

Дозаторы на 1, 15, 10 и 25 мл для отбора фильтрата и приливания реагентов.

Бюретка вместимостью 25–50 мл по ГОСТ 20292-74Е для титрования тиосульфатом натрия.

Медь (II) сернокислая, 5-водная по ГОСТ 4165-78, х.ч. или ч.д.а. 0,1 н. раствор.

Калий иодистый по ГОСТ 4232-74, х.ч. или ч.д.а. 10%-ный раствор.

Глицерин по ГОСТ 6259-75.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, 0,5%-ный раствор.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) по СТ СЭВ 223-75, х.ч. или ч.д.а., 0,02 н. раствор.

II.3.2.2. Подготовка к анализу

Приготовление 0,5%-ного раствора крахмала:

I способ. 0,5 г растворимого крахмала смешивают с 5 мл дистиллированной воды. Суспензию при помешивании вливают в 100 мл кипящей воды и продолжают кипячение 2-3 мин до просветления раствора. Фильтруют через фильтр, смоченный горячей водой, или дают отстояться в течение 18-20 ч;

2 способ. 50 мл глицерина и 50 мл воды нагревают до кипения. В кипящую жидкость вливают суспензию крахмала (1 г крахмала в 2-3 мл дистиллированной воды), перемешивают, нагревают до кипения, продолжают его 3 мин и охлаждают раствор.

II.3.2.3. Проведение анализа

В коническую колбу вносят 5 мл раствора сернокислой меди и 10 мл иодистого калия. Перемешивают, дают постоять 5 мин и образовавшуюся бурую смесь иода оттитровывают 0,02 н. раствором тиосульфата натрия до появления кремовой окраски. Затем приливают 2 мл 0,5%-ного раствора крахмала и продолжают титровать тиосульфатом натрия при энергичном взбалтывании до перехода синей окраски в молочную. К оттитрованному раствору приливают 25 мл испытуемого фильтрата и вторично оттитровывают выделившийся иод тем же раствором тиосульфата натрия при тщательном перемешивании до перехода синей окраски в молочную. Учитывают только объем тиосульфата, пошедший на титрование испытуемой пробы.

II.3.2.4. Обработка результатов

Содержание оксида железа (X) в процентах Fe_2O_3 на абсолютно сухое вещество сапропеля рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{У \cdot Т \cdot У_I \cdot 100 \cdot 100}{У_2 \cdot m \cdot (100 - W)},$$

где У - объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование, мл;

Т - титр раствора тиосульфата, Fe_2O_3 г/мл;

$У_I$ - объем всего испытуемого раствора, мл;

V_2 – объем аликвоты испытуемого раствора, взятый для определения оксида железа, мл;

m – масса навески сапропеля, г;

$\frac{100}{100-W}$ – коэффициент пересчета результатов анализа на абсолютно сухое вещество сапропеля;

W – содержание гигроскопической воды, %;

100 – коэффициент пересчета в проценты.

Допустимые расхождения результатов при определении железа в сапропелях приведены в таблице 17.

Таблица 17

Содержание Fe_2O_3, %	Допустимые отклонения от среднего при повторных определениях в одной лаборатории, отн. %
До 5	10
5–10	5
10–20	3
Свыше 20	2

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

I. Методы анализа сапропелей 4

2. Подготовка сапропеля к анализу 4

3. Качественная характеристика сапропеля 7

4. Определение содержания воды 8

5. Определение содержания органического вещества и золы I2

6. Определение pH солевой суспензии I3

7. Определение нейтрализующей способности сапропеля I6

8. Определение содержания общего азота I9

9. Определение содержания общего азота и фосфора 26

IC. Определение содержания общей серы весовым методом 33

II. Определение содержания общего железа и кальция - 40

Ответственный за выпуск
Н.В.Василевская

Редактор Е.А.Красавина

Подписано к печати 21/IУ-1982 г. Л-103084 Зак. 4445

Объем 3 печ.л. Тираж 500 экз. Цена 45 коп.

КМУ ЦИПКО, ул. Пряничникова, 31, корп. 2

gost.e-ecolog.ru