

УДК 543.632.45:631.893

ЭКСПРЕССНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО АЗОТА В КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ CHNS-АНАЛИЗАТОРА¹

© М. В. Подгузкова, Д. Л. Ворожцов²

Статья поступила 20 мая 2016 г.

Разработан экспрессный способ определения общего азота в комплексных минеральных удобрениях с использованием элементного анализатора Vario El Cube (Elementar, Германия), предназначенного для CHNS-анализа органических и неорганических соединений. Оптимизировано время дозирования кислорода для полного разложения исследуемых образцов. Оценены метрологические характеристики предложенной методики. Ключевыми преимуществами представленного способа определения являются высокая скорость проведения анализа и простота его выполнения. Время, затрачиваемое на одно определение, не превышает 10 мин.

Ключевые слова: элементный CHNS-анализатор; комплексные удобрения; определение; общее содержание азота; метрологические характеристики.

Комплексные удобрения, содержащие ряд необходимых для растений элементов, в зависимости от способа производства могут представлять собой как индивидуальные химические соединения (сложные удобрения), так и механическую смесь нескольких простых удобрений (смешанные удобрения), которая может проходить последующую дополнительную обработку химическими реагентами (сложно-смешанные удобрения) [1]. Комплексные удобрения позволяют эффективно удовлетворять потребность растений в питательных веществах, их использование заметно снижает затраты на перевозку, хранение и внесение в почву [2, 3]. Важной задачей является контроль содержания макроэлементов (N, P, K) в готовой продукции, так как от их соотношения зависит действие удобрения на урожай сельскохозяйственных культур [4].

Определение общего азота в пробах минеральных удобрений выполняют в зависимости от формы его нахождения: в удобрениях, содержащих только аммиачную форму азота (аммофос, аммофоска), — хлораминовым методом (ГОСТ 30181.8–94); в сложных удобрениях, содержащих азот в аммиачной и нитратной формах, — методом Деварда (ГОСТ 30181.4–94); комплексные удобрения с азотом в аммиачной и амидной формах (различные тукосмеси) анализируют дистилляционным методом по ГОСТ 30181.1–94. Сущность двух последних методов заключается в пе-

реводе содержащегося в образце азота в аммиачную форму с последующей отгонкой в раствор серной кислоты и титриметрическим определением. В хлораминовом методе окисляют аммонийный азот хлорамином с последующим титриметрическим определением избытка окисляющего реагента. Во всех случаях анализ включает несколько стадий, продолжительность одного определения в зависимости от метода составляет от 40 мин до 6 ч [5].

Таким образом, значительный интерес представляет разработка экспрессной методики определения общего азота в пробах комплексных удобрений для эффективного контроля качества производимой продукции. Предпочтительным является такой способ анализа, который позволил бы работать со всеми возможными формами азота в пробе без перевода в растворимую форму. В полной мере этому условию соответствует CHNS-элементный анализ с использованием приборов последнего поколения, поскольку азотсодержащие компоненты комплексных удобрений (фосфаты аммония, нитрат аммония, мочевины) разлагаются при температурах меньших, чем температура окислительной трубки элементного анализатора (1150 °C) [6–8].

Элементный анализатор Vario EL Cube (Elementar, Германия) можно эффективно применять для анализа различных неорганических объектов, разлагающихся при температуре ниже 1800 °C, в том числе таких сложных для анализа, как карбид бора [9, 10]. Среднеквадратичное отклонение результата единичного определения в CHNS-режиме, заявленное производителем, составляет не более 0,1 % от абсолютного значения [11]. Это позволяет достичь требуемой сходи-

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н. И. Лобачевского, проект RFMEFI59414X0005).

² Научно-исследовательский институт химии ННГУ им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия;
e-mail: dmvorozh@gmail.com

мости результатов элементного анализа для подавляющего большинства анализируемых соединений.

Цель настоящей работы — разработка экспрессного способа определения общего азота в комплексных удобрениях с использованием элементного анализатора Vario EL Cube.

Элементный анализ выполняли с применением CHNS-элементного анализатора Elementar Analysensysteme (Германия) модели Vario EL Cube. Массу проб определяли на аналитических весах Mettler Toledo XS 205 DU (Швейцария). Все реактивы имели квалификацию чда, сульфаниламид, используемый в качестве стандартного образца для элементного анализа, стандартизован производителем прибора. Окислительную трубку анализатора заполняли гранулированным оксидом вольфрама (VI), входящим в стандартную комплектацию прибора. Скорость потока кислорода, дозируемого в окислительную трубку анализатора, составляла 37 мл/мин для всех образцов. Пробы минеральных удобрений для проведения анализа помещали в оловянные лодочки (длина — 11 мм; ширина и высота — 4 мм) или капсулы (диаметр — 4,75 мм; высота — 11 мм) производства Elementar Analysensysteme.

Анализ проводили следующим образом. Навеску анализируемого образца массой от 5 до 6 мг, взятую с точностью 0,01 мг, упаковывали в оловянную лодочку, затем запечатывали упаковку и помещали образец в автосамплер прибора. Последующее сжигание пробы и определение объема выделившегося N_2 происходили в автоматическом режиме. Для каждой серии анализов прибор калибровали с использованием стандартного образца сульфаниламида. Обработку аналитических данных и расчет содержания азота выполняли с использованием программного обеспечения производителя прибора.

Предварительно была проведена проверка метрологических характеристик [12] методики Elementar по определению азота в органических и неорганических пробах. В качестве стандартного образца использовали сульфаниламид, стандартизованный производителем элементного анализатора и входящий в комплектацию прибора. Показано, что доверительный интервал δ , оцененный для среднего из 10 последовательных определений при анализе навески сульфаниламида массой от 5 до 6 мг, составляет 0,06 % масс.

Метрологические характеристики методики Elementar по определению азота в стандартном образце — сульфаниламиде ($n = 10$; $P = 0,95$) приведены ниже:

Найденное содержание, % масс.	16,28
Содержание в CO , % масс.	16,25
s , % масс.	0,08
$\pm\delta$, % масс.	0,06
$t_{p, f=n-1}$	2,3
$t_{найд}$	1,4

Систематические погрешности, оцененные с помощью t -критерия, статистически незначимы. Основной вклад в случайную погрешность определения вносит погрешность взвешивания. Относительное среднеквадратическое отклонение показаний весов Mettler Toledo XS 205 DU для навески в 5 мг равно 0,4 %, что составляет 4/5 от относительного среднеквадратического отклонения результата единичного определения азота в образце (0,5 %).

Для оценки возможности использования Vario EL Cube при определении общего азота в пробах минеральных удобрений были проанализированы простые удобрения, содержащие азот во всех основных формах: аммиачной, нитратной (аммиачная селитра марки Б, ГОСТ 2-2013) и амидной (карбамид марки Б, ГОСТ 2081-2010). Анализ образцов проводили в соответствии с методикой Elementar, как указано в экспериментальной части. О полноте разложения навесок судили по разности площадей пиков азота в «холостых» опытах до и после разложения пробы. Доверительный интервал полученных значений находится внутри доверительных границ погрешности результатов, полученных с использованием методик по ГОСТ (метод Дебарда и дистилляционный метод). Это подтверждает отсутствие статистически значимых систематических погрешностей (см. таблицу) и позволяет сделать вывод о возможности использования анализатора Vario EL Cube для определения общего азота в пробах минеральных удобрений.

В целях оптимизации разработанной методики выбрали оптимальное время дозирования кислорода в окислительную трубку элементного анализатора Vario EL Cube. Для этого провели последовательное разложение пяти образцов азофоски (ТУ 2186-039-00203789-2003) при заданном времени дозирования кислорода, которое изменяли в интервале от 90 до 10 с с шагом 20 с. Масса пробы составляла от 5 до 6 мг. Полученные результаты представлены на рисунке в виде зависимости стандартного отклонения единич-

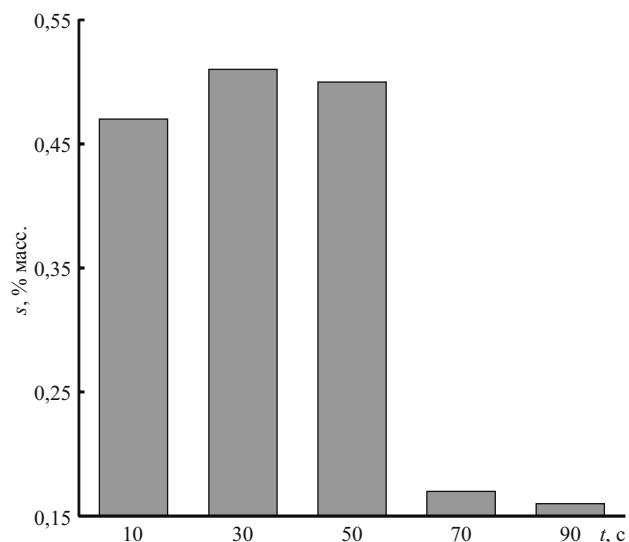
Результаты определения общего азота в пробах простых и сложных минеральных удобрений ($n = 5$; $P = 0,95$)

Образец	Найденное содержание, % масс.		s , % масс.	$\pm\delta$, % отн.
	Методика Elementar	Арбитражная методика по ГОСТ		
Аммиачная селитра, марка Б	33,56 ± 0,16	33,9 ± 0,7	0,12	0,5
Карбамид, марка Б	46,90 ± 0,17	46,4 ± 0,7	0,14	0,4
Аммофос, марка А	12,81 ± 0,05	12,70 ± 0,24	0,04	0,4
Азофоска	16,04 ± 0,20	16,0 ± 0,3	0,16	1,2

ного определения общего азота в пробе от времени дозирования кислорода. Из диаграммы видно, что при уменьшении времени дозирования с 70 до 50 с стандартное отклонение увеличивается в три раза. По-видимому, нехватка кислорода при разложении образца приводит к тому, что часть образовавшихся недоокисленных продуктов разложения (таких, как закись азота, аммиак, дициан и циановодород) не реагирует с наполнителем восстановительной трубки (Cu). При этом растет разброс значений определяемого содержания азота в пробе. Исходя из этого, для навесок сложных минеральных удобрений массой от 5 до 6 мг оптимальное время дозирования кислорода составляет 70 с, что обеспечивает полное разложение пробы с количественным образованием оксидных форм азота (образующих свободный азот при прохождении через восстановительную трубку анализатора) и позволяет минимизировать стандартное отклонение результата единичного определения.

Для оценки возможности определения общего азота в пробах сложных минеральных удобрений с использованием анализатора Vario El Cube были изучены образцы аммофоса (марка А, ГОСТ 18918–85) и азофоски (ТУ 2186-039-00203789–2003). Масса навесок образцов находилась в диапазоне 5–6 мг, оптимальное время дозирования кислорода в окислительную трубку составило 70 с, как указано выше. Методики по ГОСТ для анализа указанных удобрений (метод Декарда для нитроаммофоски и хлораминовый метод для аммофоса) использовали в качестве арбитражных. Доверительный интервал полученных значений находится внутри доверительных границ погрешности результатов, полученных с использованием арбитражных методик (см. таблицу), что подтверждает отсутствие статистически значимых систематических погрешностей. Относительная суммарная погрешность анализа при работе с анализатором Vario El Cube оказывается ниже, чем у методик по ГОСТ. Повышенный разброс определяемых значений общего содержания азота в пробе азофоски может быть объяснен большей неоднородностью этого образца по сравнению с остальными.

Таким образом, исходя из результатов проведенных исследований можно сделать вывод о возможности определения общего азота в пробах простых и сложных минеральных удобрений с использованием элементного анализатора Elementar модели Vario El Cube с детектором по теплопроводности. Оптимизировано время дозирования кислорода для полного разложения образцов комплексных удобрений. Предложенный способ отличается простотой пробоподготовки и выполнения, при этом получаемые результаты характеризуются высокой точностью. Время проведения анализа одного образца не превышает 10 мин.



Зависимость стандартного отклонения результата единичного определения общего азота в пробе азофоски (s) от времени дозирования кислорода (t) в окислительную трубку элементного анализатора Vario El Cube

ЛИТЕРАТУРА

1. Удобрения, их свойства и способы использования / Под ред. Д. А. Коренькова. — М.: Колос, 1982. — 415 с.
2. Комплексные удобрения: справочное пособие / Под ред. В. Г. Минеева. — М.: Агропромиздат, 1986. — 252 с.
3. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. С. Д. Эвенчика, А. А. Бродского. — М.: Химия, 1987. — 464 с.
4. **Ненайденко Г. Н., Сибирякова Т. В.** Сравнение физико-химических свойств и удобрительного действия сложного азотно-фосфорного удобрения и аммиачной селитры / *Агрохимия*. 2009. № 10. С. 33–38.
5. **Винник М. М., Ербанова Л. П., Зайцев П. М. и др.** Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. — М.: Химия, 1975. — 218 с.
6. **Davies P. J., Horrocks A. R., Alderson A.** The sensitisation of thermal decomposition of ammonium polyphosphate by selected metal ions and their potential for improved cotton fabric flame retardancy / *Polymer Degradation and Stability*. 2005. Vol. 88. P. 114–122.
7. **Han Z., Sachdeva S., Papadaki M. I., et al.** Ammonium nitrate thermal decomposition with additives / *J. Loss Prevent. Proc. Ind.* 2015. Vol. 35. P. 307–315.
8. **Ku K. W., Hong J. G.** Thermo fluid effect of the urea thermal decomposition in a lab-scaled reactor / *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 264. P. 625–632.
9. **Подгузкова М. В., Ворожцов Д. Л.** Экспрессный способ определения серного ангидрида в портландцементе с использованием CHNS-анализатора / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. № 11. С. 23–26.
10. **Соколова О. В., Ворожцов Д. Л.** Разработка экспрессного способа определения содержания общего углерода в образцах карбида бора с использованием элементного анализатора / *Журн. прикл. химии*. 2014. Т. 87. № 11. С. 1600–1603.
11. Веб-сайт Elementar Analysensys-time. URL: <http://www.elementar.de/en.html>.
12. Количественное описание неопределенности в аналитических определениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК / Пер. с англ. под ред. Л. А. Конопелько. — СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. — 149 с.

REFERENCES

1. **Koren'kova D. A.** (ed.). *Udobreniya, ikh svoistva i sposoby ispol'zovaniya* [Fertilizers, their properties and methods of use]. — Moscow: Kolos, 1982. — 415 p. [in Russian].
2. **Minееv V. G.** (ed.). *Kompleksnye udobreniya: spravocnoe posobie* [Compound fertilizers: handbook]. — Moscow: Agropromizdat, 1986. — 252 p. [in Russian].

3. **Évenchik S. D., Brodskii A. A.** (ed.). *Tekhnologiya fosfornykh i kompleksnykh udobrenii* [The technology of phosphate and compound fertilizers]. — Moscow: Khimiya, 1987. — 464 p. [in Russian].
4. **Nenaïdenko G. N., Sibiryakova T. V.** *Sravnienie fiziko-khimicheskikh svoïstv i udobritel'nogo deïstviya slozhnogo azotno-fosfornogo udobreniya i ammiachnoi selitry* [Comparison of physicochemical properties and fertilizing effect of a nitrogen-phosphorus compound fertilizer and ammonium nitrate] / *Agrokimiya*. 2009. N 10. P. 33 – 38 [in Russian].
5. **Vinnik M. M., Erbanova L. P., Zaitsev P. M. i dr.** *Metody analiza fosfatnogo syr'ya, fosfornykh i kompleksnykh udobrenii, kormovykh fosfatov* [Methods for analysis of phosphate rock, phosphate and compound fertilizers, feed phosphates]. — Moscow: Khimiya, 1975. — 218 p. [in Russian].
6. **Davies P. J., Horrocks A. R., Alderson A.** *The sensitisation of thermal decomposition of ammonium polyphosphate by selected metal ions and their potential for improved cotton fabric flame retardancy* / *Polymer Degradation and Stability*. 2005. Vol. 88. P. 114 – 122.
7. **Han Z., Sachdeva S., Papadaki M. I., et al.** *Ammonium nitrate thermal decomposition with additives* / *J. Loss Prevent. Proc. Ind.* 2015. Vol. 35. P. 307 – 315.
8. **Ku K. W., Hong J. G.** *Thermo fluid effect of the urea thermal decomposition in a lab-scaled reactor* / *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 264. P. 625 – 632.
9. **Podguzkova M. V., Vorozhtsov D. L.** *Ékspresnyi sposob opredeleniya sernogo angidrida v portlandsemente s ispol'zovaniem CHNS-analizatora* [Rapid method for sulfur trioxide determination in portland cement samples using CHNS-analyzer] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 11. P. 23 – 26 [in Russian].
10. **Sokolova O. V., Vorozhtsov D. L.** *Development of rapid method for determining the total carbon in boron carbide samples with elemental analyzer* / *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. Vol. 87. N 11. P. 1640 – 1643.
11. Website of Elementar Analysensys-time. URL: <http://www.elementar.de/en.html>.
12. **Ellison S. L. R., Roesslein M., Williams A.** (eds.) *Eurachem/CITAC guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement*. — London: LGC Limited, Eurachem, 2000. — 120 p.