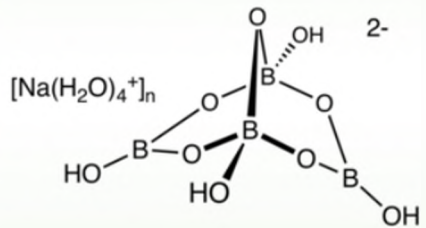
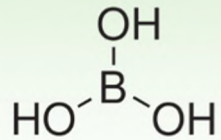
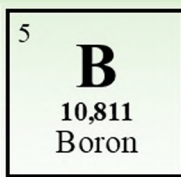


ВИЗНАЧЕННЯ БОРУ

В ДОБРИВАХ
ТА ОРГАНОГЕННИХ ҐРУНТАХ



МЕТОДИ ТА ЇХ ПОРІВНЯННЯ



МІНІСТЕРСТВО АГРАРНОЇ ПОЛІТИКИ
ТА ПРОДОВОЛЬСТВА УКРАЇНИ

Державна установа
«ІНСТИТУТ ОХОРОНИ ҐРУНТІВ УКРАЇНИ»

ВИЗНАЧЕННЯ БОРУ

В ДОБРИВАХ ТА ОРГАНОГЕННИХ ҐРУНТАХ.

МЕТОДИ ТА ЇХ ПОРІВНЯННЯ

Київ
АГРАРНА НАУКА
2021

УДК 631.8
В41

Рецензенти:

Н. В. Палапа –

доктор сільськогосподарських наук,
завідувач сектору розвитку сільських територій
(Інститут агроєкології та природокористування НААН);

В. С. Вахняк –

кандидат сільськогосподарських наук,
доцент кафедри (Подільський державний
аграрно-технічний університет)

Визначення бору в добривах та органогенних ґрунтах. Методи та їх порівняння. В. Д. Зосімов, Я. Ф. Жукова, О. В. Дмитренко, С. П. Ковальова, В. І. Собко, В. Л. Кожевнікова, Л. К. Березюк, Н. М. Литвиненко, С. С. Петрищенко, А. М. Кирильчук, М. В. Дзюбан, Л. П. Молдаван. Київ: Аграрна наука, 2021. 80 с.

ISBN 978-966-540-528-3

Бор належить до мікроелементів, необхідних рослинам упродовж усього періоду вегетації. При цьому вміст бору в ґрунтовому покриві різних регіонів вельми варіює, що пов'язано з геохімічними особливостями елемента, передусім з досить високою розчинністю низки його сполук. Бор єдиний елемент, який може поглинатися рослинами не у вигляді іонів, а у вигляді молекули борної кислоти, що є його унікальною здатністю. Як дефіцит, так і надлишок бору в ґрунті може спричинити негативний вплив на рослини, тому точне отримання результатів щодо вмісту водорозчинного і загального бору в ґрунтах, добривах і рослинах дуже важливе. Через щорічне збільшення спектра хімічних композицій добрив, у яких міститься бор, особливу увагу аналітиків привертають процедури пробопідготовки зразків добрив та ґрунту. У брошурі докладно подано не тільки різні сучасні методи визначення бору в добривах і органогенних зразках ґрунту, а й представлено порівняння етапів екстракції, видалення органічних речовин з проб добрив, випробувань за різними нормативними документами. Наведено довідкові таблиці щодо мінімального вмісту бору та мікроелементів у добривах та їх маркування.

Розраховано на широке коло науковців, фахівців виробничих та вимірювальних хімічних лабораторій, аспірантів та студентів.

УДК 631.8

ISBN 978-966-540-528-3

© Державна установа «Інститут охорони ґрунтів України», 2021

© Державне видавництво «Аграрна наука» НААН, 2021

Авторський колектив

Державна установа «Інститут охорони ґрунтів України»

- В. Д. Зосімов** – головний інженер;
- Я. Ф. Жукова** – кандидат біологічних наук, зав. відділу науково-методичного та науково-технічного забезпечення;
- О. В. Дмитренко** – кандидат сільськогосподарських наук, зав. лабораторії екологічної безпеки земель, якості продукції та довкілля;
- С. П. Ковальова** – кандидат сільськогосподарських наук, зав. лабораторії екологічної безпеки земель, якості продукції та довкілля Житомирської філії ДУ «Держґрунтохорона»;
- В. І. Собко** – директор Хмельницької філії ДУ «Держґрунтохорона»;
- В. Л. Кожевнікова** – начальник відділу моніторингу та аналітичного забезпечення еколого-агрохімічних досліджень Хмельницької філії ДУ «Держґрунтохорона»;
- Л. К. Березюк** – зав. лабораторії аналітичного забезпечення агрохімічних досліджень та якості продукції Хмельницької філії ДУ «Держґрунтохорона»;
- Н. М. Литвиненко** – провідний фахівець відділу науково-методичного та науково-технічного забезпечення;
- С. С. Петрищенко** – головний фахівець відділу науково-методичного та науково-технічного забезпечення;
- А. М. Кирильчук** – зав. лабораторії підвищення родючості ґрунтів і проектної документації;
- М. В. Дзюбан** – заст. зав. відділу науково-методичного та науково-технічного забезпечення;
- Л. П. Молдаван** – заст. зав. лабораторії екологічної безпеки земель, якості продукції та довкілля

Зміст

ВСТУП	6
1. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ БОРУ В ЕКСТРАКТАХ ДОБРИВ МЕТОДОМ КИСЛОТНОГО ТИТРУВАННЯ [1]	15
2. МЕТОДИ ЕКСТРАКЦІЇ ЗАГАЛЬНОГО ТА ВОДОРОЗЧИННОГО У ХЕЛАТОВАНІЙ АБО СКЛАДНІЙ ФОРМАХ БОРУ [1]	19
2.1. Метод екстракції № 1	19
2.2. Метод екстракції № 2	21
2.3. Метод екстракції № 3	23
3. МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ БОРУ В ДОБРИВАХ З МІКРОЕЛЕМЕНТАМИ	25
3.1. Титриметричний метод із застосуванням кармінової кислоти (за вмісту бору від 0,03 до 2,0 %)	25
3.2. Фотометричний метод із застосуванням кармінової кислоти (за вмісту бору від 0,03 до 2,0 %)	27
3.3. Фотометричний метод із застосуванням азометину Н (за вмісту бору від 0,01 до 0,008 %).....	30
4. ВИЗНАЧЕННЯ РУХОМИХ СПЛУК БОРУ ЗА МЕТОДОМ БЕРГЕРА І ТРУОГА У МОДИФІКАЦІЇ ЦІНАО В ОРГАНОГЕННИХ ҐРУНТАХ	34
ДОДАТКИ	45
<i>Додаток 1.</i> Перелік мінеральних добрив, що містять тільки один поживний мікроелемент – бор.....	46
<i>Додаток 2.</i> Мінімальний вміст бору та мікроелементів у добривах	48
<i>Додаток 3.</i> Маркування твердих або рідких сумішей поживних мікроелементних добрив	50

<i>Додаток 4. Порівняльна характеристика деяких фотометричних методів визначення бору</i>	<i>51</i>
<i>Додаток 5. Порівняння методик визначення вмісту бору в добривах за різними нормативними документами</i>	<i>52</i>
<i>Додаток 5.А. Порівняння основних етапів екстракції</i>	<i>52</i>
<i>Додаток 5.Б. Порівняння етапів видалення органічних речовин з проб добрив</i>	<i>58</i>
<i>Додаток 5.В. Порівняння основних етапів визначення бору.....</i>	<i>62</i>
<i>Додаток 5.Г. Порівняння основних етапів екстракції бору за європейськими стандартами.....</i>	<i>66</i>
<i>Додаток 6. Визначення бору в суперфосфатах із застосуванням карміну</i>	<i>70</i>
<i>Додаток 7. Визначення бору у фосфатних і комплексних добривах</i>	<i>72</i>
<i>Додаток 8. Колориметричне визначення бору у фосфатних і комплексних добривах із застосуванням антриміду.....</i>	<i>75</i>
<i>Список використаних джерел</i>	<i>77</i>

ВСТУП

Бор належить до мікроелементів, необхідних для підтримання нормальної вегетації рослин. Як дефіцит, так і надлишок елемента у ґрунті може спричинити на них негативний вплив. При цьому вміст бору в ґрунтовому покриві різних регіонів вельми варіює, що пов'язано з геохімічними особливостями елемента, передусім з доволі високою розчинністю низки його сполук [8].

Дефіцит бору в ґрунті може виникнути за таких умов:

- випадання великої кількості опадів за короткий проміжок часу;
- нещодавнє вапнування (рН понад 6,6);
- вплив рослин попереднього врожаю, зокрема, яку кількість бору вони витягнули з ґрунту під час вегетації;
- відсутність бору у добривах під час живлення рослин, особливо на піщаних, лужних, вапняних ґрунтах;
- використання на полях великої кількості органічних речовин; інтенсивне внесення NPK добрив.

Загальні зовнішні ознаки борного голодування у рослин:

- зупинка росту кореня та стебла;
- хлороз верхівкової точки росту (зміна забарвлення листя в результаті зменшення кількості хлорофілу), можливий крайовий «опік» листя і побіління живців, а пізніше, при сильному борному голодуванні, може відбуватися і повне відмирання верхівкової точки росту, зменшення розмірів листя;
- деформація, в'янення, почорніння і осипання квітів або суцвіть, мала кількість квіток і безпліддя у фазі цвітіння;
- потворна форма плодів з утворенням всередині коркової тканини та ін., зменшення кількісних і якісних показників плодів;
- порушення вуглеводного обміну; вуглеводи з листя погано перекачуються в кореневу систему й не перетворюються на крохмаль. Це порушує енергетичний обмін і знижується інтенсивність фотосинтезу, ускладнюється надходження вологи та елементів у рослину, уповільнюється синтез фітогормонів;

- порушення анатомічної будови рослин, слабкий розвиток ксилеми, дегенерація камбію, тощо. Коренева система розвивається слабо. Внаслідок цього знижується стійкість рослин до різних захворювань, зокрема до гнилі, бактеріозів та інших корневих хвороб [10].

Ознаки надлишку бору в рослинах. При підвищеному вмісті бору в ґрунті виникає токсикоз рослин. Про передозування цього елемента свідчать пожовклі і деформовані (вигнуті куполоподібні) листки. Ураження починається зі старого листа в нижній частині рослини, а потім і верхівка рослини скручується разом з ураженими листками. Може також з'явитися почервоніння черешків. Квіти в таких умовах більш дрібні й бліді, а рослина в'яне. Крім того, бор накопичується в листках, пуп'янках, квітках.

Засвоєння розчинних форм бору у рослини відбувається переважно одночасно з перенесенням води у корені. Його поглинання пропорційне його концентрації в ґрунтовому розчині, а його розподіл у рослинах регулюється транспіраційним потоком через ксилему. Нещодавно були досліджені транспортні системи бору, які включають канали полегшеної дифузії та енергозалежного активного транспорту проти градієнтів концентрації [8].

У рослині бор розподіляється нерівномірно: мінімальна кількість бору міститься в коренях, більше в стеблах, а накопичується у листових пластинах. Бор практично з рослин не виводиться. Розчинені сполуки бору інтегруються в рослинну тканину і залишаються там назавжди. Тому при постійному надходженні бору чергова порція цього елемента продовжує накопичуватися в органах, де утворюється його надлишок. Таким чином низька мобільність бору посилює його токсичність за передозування і дефіцит – при проблемах із постачанням [9].

Потреба різних культур у борі. Вміст бору в рослинах становить 1–100 мг/кг маси. В овочах і фруктах цей показник сягає 1,3–16 мг/кг сухої маси, а в деревах і чагарниках зазвичай більше в 2–10 разів. Для злакових культур характерний саме низький вміст бору (до 9 мг/кг), а максимальний – у листках буряку цукрового (до 100 мг/кг). Позитивно реагує на внесення борних мікродобрив

картопля, ріпак, кукурудза, бобові, плодові та овочеві культури, виноград, бавовна [11–13].

Вміст бору в різних типах ґрунтів. Концентрація бору в ґрунтових розчинах доволі висока — 67–3000 мкг/л, але завдяки великій рухливості елемента він легко вимивається за умов помірного клімату. Тому дефіцит бору в рослинах може бути зумовлений як недостатньою вологістю, так і великою кількістю опадів.

Сумарний вміст бору в родючому шарі ґрунту може коливатися від 1 до 467 мг/кг, а в середньому цей показник перебуває у межах 9–85 мг/кг. Кількість водорозчинного бору в дерново-підзолистих ґрунтах 0,1–0,5 мг/кг, в сірих лісових – 0,3–0,7 мкг/л, а в чорноземах – 0,4–1,7 мг/кг.

В Україні в Інституті фізіології рослин та генетики НАН України класифікують 7 груп ґрунтів, які вирізняються за вмістом рухомого бору:

1 – дерново-підзолисті ґрунти, сірі лісові (Волинська, Житомирська, Чернігівська, Хмельницька області) – 0,18 мг/кг;

2 – темно-сірі опідзолені, чорноземи опідзолені (Львівська, Вінницька, Харківська області), чорноземи вилугувані (Тернопільська, Житомирська, Черкаська області), чорноземи лучно-опідзолені (Київська область), дерново-карбонатні (Рівненська, Львівська області) – 0,32 мг/кг;

3 – чорноземні ґрунти (центральні і північно-східні області України) – 0,56 мг/кг;

4 – чорноземні ґрунти (Миколаївська, Одеська, Донецька, Дніпропетровська області, АР Крим) – 0,84 мг/кг;

5–7 – засолені чорноземи і каштанові ґрунти, солонці, солончаки Півдня і Південного Сходу.

У вільному вигляді бор у природі не зустрічається. Бор, що міститься в ґрунті, може бути як в органічній (10–25 %), так і в мінеральній формі (75–90 %). У найдоступніших для рослин ґрунтових розчинах цей мікроелемент трапляється у вигляді борної кислоти. Розчинність борної кислоти зростає з підвищенням температури. Тому в теплу пору року борна кислота мобільніша, ніж

у холодну. Міграція бору залежить від вологості ґрунту і напрямку руху ґрунтової вологи [14].

У спекотному посушливому кліматі під час інтенсивного випаровування вологи в поверхневому шарі ґрунту вміст концентрації бору може стати надмірним. Дефіцит бору виникає через утворення нерухомих сполук, міцно зв'язаних з ґрунтом, або через вимивання його вологою за межі кореневого шару. Бор легко вимивається в нижні горизонти ґрунтів легкого гранулометричного складу, тому на територіях з помірним кліматом і рясними опадами відзначається дефіцит цього елемента [15].

Рухливість водорозчинних борних сполук неістотно залежить від кислотності середовища, але при високих показниках рН (збільшення лужності ґрунту) значна частина бору перебуває в зв'язаному стані і кількість рухомого бору зменшується до 0,3–0,5 мг/кг сухого ґрунту, що не може забезпечити рослинам оптимальну норму цього мікроелемента. Тобто вапнякові добрива, що містять CaCO_3 , зменшують у ґрунті вміст водорозчинного бору, тоді як пилоподібна сланцева зола, що складається переважно з CaO , підвищує його фіксацію через руйнування мінеральних і органічних сполук бору. В останньому випадку спостерігається вимивання з ґрунту розчинних сполук бору і такі ґрунти потребують внесення борних добрив.

Зазвичай, це характерно для дерново-піщаних, дерново-підзолистих, сірих і світло-сірих лісових ґрунтів, а також їх аналогів у лісостеповій зоні з легким гранулометричним складом і низьким вмістом гумусу, де він легко вимивається. Низьким вмістом бору (та інших елементів) вирізняються також піщані й супіщані ґрунти. Саме такі типи ґрунтів потребують внесення борних добрив.

Взаємодія з іншими елементами. Вплив бору на поглинання рослинами інших елементів живлення пов'язаний зі зміною проникності мембран і станом внутрішньоклітинних колоїдів. Взаємодія бору з іншими мікроелементами має дещо суперечливий характер. Так, наприклад, передбачуваний антагонізм бору з Cu , Cr , Mo та Mn може бути пов'язаний із непрямим впливом, що виникає під час посилення росту, а отже, зі збільшенням потреби в зазначених

мікроелементах. Антагонізм заліза та бору є результатом зростання накопичення В у коренях за посиленого надходження Fe з ґрунту. Антагонізм В та Si – це наслідок конкуренції силікатних іонів з В при адсорбції, причому ця реакція спостерігається як в ґрунтового середовищі, так і в тканинах коренів. Особливо часто виявляється взаємодія між В та Ca. Рослини розвиваються за умови, що існує певний баланс як в надходженні Ca і В, так і в концентрації їх у тканинах. У кислих ґрунтах нерідко спостерігається дефіцит бору, спричинений вапнуванням. Проте при однакових кількостях Ca концентрація В у тканинах набагато більша тоді, коли в ґрунт вносять CaSO_4 , а не CaCO_3 . Вапнування призводить до зниження адсорбції В ґрунтовими колоїдами, тому токсичну дію цього елемента можна послабити чи запобігти їй внесенням Ca в ґрунт. Це явище пояснюється як реакціями в ґрунтового середовищі, так і процесами метаболізму [16].

Бор і фосфор мають аналогічні реакції з групою OH^- , тому поглинання цих елементів рослинами дуже схоже. Поглинання та розподіл P_2O_5 залежить від концентрації В, оскільки В знижує рухливість і трансформацію фосфору в коренях [16].

Борні добрива та їх застосування. Борні добрива є найпоширенішими серед мікродобрив. Їх отримують переважно з борсилікатних руд, а також з турмалінової руди (після попереднього видобутку з неї кольорових металів).

Для одержання борних добрив можуть використовуватися і менш багаті бором матеріали, такі як природні розчини – рапи деяких сольових озер та нафтові бурові води, а також відходи від збагачення борних руд та ін.

Місцеві добрива (зола, торф, гній) також містять бор: в 1 кг деревинної золи – 200–700 мг бору, в 1 кг сухої речовини гною та торфу близько 20 мг. Невеличкі кількості бору (4–8 мг/кг) містяться в сирих калійних солях.

Під час виробництва борної кислоти сульфатнокислотним розкладанням природних боратів як відходів одержують маточний розчин, що містить 21–23 % MgSO_4 і 1,8–2,5 % H_3BO_3 . Цей розчин випарюють і зневоднюють у сушарці, одержуючи так зване

бор-магнієве добриво із вмістом 13 % H_3BO_3 і 13 % MgO . Аналогічно – сушінням суміші борної кислоти й маточних розчинів одержують борний концентрат (не менше 20 % H_3BO_3). У цих добривах оксид магнію також перебуває в засвоюваній формі (у вигляді магній сульфату), тому вони слугують джерелом не лише бору, а й магнію [17].

Під час одержання простого суперфосфату з добавкою бору, борну кислоту додають до дозрілого на складі порошкоподібного напівпродукту, що направляється на гранулювання.

Зазвичай суперфосфат з добавкою бору має блакитний колір і містить 20 ± 1 % P_2O_5 засв., $0,2 \pm 0,05$ % бору, не більше 2,5 % P_2O_5 вільн. і 4 % H_2O . Аналогічно виготовляють гранульований подвійний суперфосфат з добавкою бору (4 ± 31 % P_2O_5 засв., $0,4 \pm 0,05$ % бору). У виробництві нітроамофоски з бором ($0,2 \pm 0,05$ % бору) борвмісний компонент вводять одночасно із KCl . У перспективі – випуск амофосу з бором масовою часткою $0,5 \pm 0,05$ % [17].

Основою для виробництва всіх борвмісних добрив є борна кислота.

Види борних добрив:

- борна кислота і бура (тетраборат натрію) – застосовують для передпосівного обробітку насіння, а також для позакореневого підживлення;
- борний суперфосфат (як простий, так і подвійний) – вносять у ґрунт перед посівом або безпосередньо в міжряддя;
- борфосфорні й бормагнієві добрива, що містять бор у водорозчинній формі – для позакореневого підживлення і внесення в ґрунт перед посівом;
- боріодатолітове добриво – для внесення в ґрунт;
- борацітове борошно – для внесення в ґрунт.

Найбільше потребують додаткової підгодівлі борвмісними добривами овочеві і плодові культури, що ростуть на торф'яних, вапнованих дерново-підзолистих, дерново-глейоних ґрунтах, на вилужених чорноземах або легких ґрунтах, серед яких можна виділити буряк (зокрема цукровий), бобові культури, льон, картоплю, соняшник, гречку, ріпак, кукурудзу [18].

Дози внесення борних добрив відрізняються залежно від їхнього виду, способу внесення, культури. Найкращий показник засвоюваності бору рослинами, які потребують цього мікроелемента, досягається при позакореневій підгодівлі з використанням бору, що входить до складу органічних сполук. Згідно з практичними дослідженнями ефективність таких добрив на 30–80% перевищує результати використання неорганічних форм борвмісних добрив.

Особливості аналітичних підходів під час вимірювання бору в добривах і ґрунті

Дослідження вмісту водорозчинного й загального бору в ґрунтах, добривах і рослинах дають змогу діагностувати і передбачити надлишок або дефіцит цього елемента.

Найбільш поширеним і перевіреним способом визначення бору є спектрофотометрична методика з використанням колориметричної реакції з азометином Н [1–7, 19–21], EN 17041:2018, EN 17042:2018.

Низкою методик як екстрагенти бору запропоновано використовувати гарячу воду, розчини 0,01 М CaCl_2 або 0,05 М HCl . Застосування цих екстрагентів має свої переваги та недоліки.

Метод екстракції гарячою водою широко застосовують для встановлення індексу доступного для рослин бору в ґрунті. Однак кількість бору, вилученого таким способом, залежить від тривалості й температури екстракції, а також повторної сорбції під час охолодження. Забарвленість екстрактів, отриманих гарячою водою в деяких ґрунтах, можуть впливати на отримані результати. Для знебарвлення часто використовують вугілля, що, своєю чергою, може зумовлювати похибку результатів через додаткову сорбцію бору, що, як результат, позначається на відтворюваності методу [23].

Спосіб вилучення гарячою водою має обмеження для деяких ґрунтів, і вміст бору, отриманий таким чином, може не корелювати з рівнем врожаю за певних умов господарювання [22].

Деякі дослідники пропонують вилучати бор з ґрунтів розведеними розчинами 0,01 М CaCl_2 . Однак було показано, що прохолодний розчин CaCl_2 екстрагує менше бору, ніж гаряча вода або гарячий розчин 0,01 М CaCl_2 .

Використання 0,05 М НСІ усунуло проблеми, які спостерігались під час екстракції гарячою водою. Цей метод було рекомендовано для дослідження бору, доступного для рослин у кислих ґрунтах. Однак з'ясувалося, що одночасно разом з бором вилучаються іони заліза, що впливає на визначення бору загальнодоступними методами, такими як азометин Н спектрофотометрія та оптично-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OES) [25]. Загалом, колориметричні методи, як правило, зазнають похибок від таких чинників, як рН проби в діапазоні від 6,4 до 7,0, забарвленості [23], наявності нітратних комплексів та іонів Fe, Al, Cu, Zn і Mo. Ці ускладнення обмежують застосування зазначених методів для зразків з низькими концентраціями бору та проб із складних матриць.

Надійність вимірювань бору поліпшилася за останнє десятиліття завдяки вдосконаленню інструментальної бази та аналітичних підходів [24, 26].

Для спектрофотометричного визначення бору застосовують різні специфічні реагенти: куркумін, кармін, метиленовий синій, азометин Н, хіналізарин, арсеназо та кристалево-фіолетовий, які мають свої особливості під час застосування (Додаток 4).

Порівняння спектрофотометричних методів із застосуванням азометину Н, кармінової кислоти та куркуміну показало, що для визначення бору у воді метод азометину Н був найчутливішим, він є швидким, простим та чутливим, не передбачає використання концентрованих кислот.

На сьогодні бор, окрім спектрофотометрії, визначають високо-ефективною рідинною та газовою хроматографіями, атомно-абсорбційною або атомно-емісійною спектрометрією, оптично-емісійною спектрометрією з індуктивно зв'язаною плазмою, мас-спектрометрією та низкою методик, що передбачають унікальне обладнання.

Розроблення приладів на основі оптично-емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-OES) спричинило революцію у визначенні кількох так званих проблемних елементів, таких як В, S, Мо та інших сполук, які важко аналізувати через низьку межу виявлення, великий лінійний діапазон та в разі дослідження багатоелементної матриці. Цим методом межі виявлення для бору

становлять від 10 до 15 мкг/дм³ для ґрунтових розчинів і екстрактів рослинного походження. І хоча на визначення бору методом ICP-OES можуть впливати також інші елементи, наприклад, Si, Ni, Cr, Al, V, Mn, Ti, Mo та високі концентрації Na [27], є стандартизована низка заходів для уникнення цих факторів.

Застосування ICP-MS має переваги порівняно з ICP-OES та спектрофотометричними методами для визначення бору. Передусім це вища чутливість, нижчі межі виявлення, одночасне вимірювання стабільних ізотопів ¹⁰B до ¹¹B та загальної концентрації бору в пробі. Унікальність ICP-MS також пов'язана із його здатністю провести визначення бору методом ізотопного розведення, який вважають найточнішим для кількісного визначення через можливість зняття так званих ізотопних відбитків пальців.

При цьому на особливу увагу в спектрометрії та ICP-OES заслуговують процеси промивання між вимірюваннями проб, оскільки забруднення кювет та комірок впливає на остаточний результат.

Було показано, що бор має тенденцію піднімати базову лінію під час спектрометричних вимірювань, що впливає на результати. Цей феномен отримав назву «ефекту пам'яті» і являє собою серйозну проблему за визначення бору. Дослідниками було запропоновано різні розчини для уникнення цього ефекту під час застосування різних приладів та об'єктів дослідження.

Отже, способи визначення бору мають бути перевірені за конкретних умов кожної лабораторії і, таким чином, можуть гарантувати отримання точних даних для агрохіміків, виробників добрив та сільськогосподарської продукції.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ БОРУ В ЕКСТРАКТАХ ДОБРИВ МЕТОДОМ КИСЛОТНОГО ТИТРУВАННЯ [1]

1.1. Сфера застосування

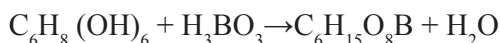
Цю процедуру застосовують для добрив, що містять понад 10 % бору і для яких вимагають маркування (декларування) вмісту загального та/або водорозчинного бору згідно з Додатком 1.

Екстракти зразків добрив отримують методами № 1 або 2, наведеними в пп. 2.1 і 2.2 за EN 16962:2018 та EN 16964:2018.

Примітка. Метод не працює, якщо у добривах вміст іонів заліза більше, ніж концентрація бору у 20 разів. У разі вмісту бору менше або на рівні 10 % можна застосовувати цей метод після попереднього розведення екстракту.

1.2. Принцип методу

У результаті реакції борної кислоти з манітом утворюється манітборний комплекс:



Цей комплекс титрують розчином гідроксиду натрію до рН 6,3.

1.3. Реактиви

1.3.1. Розчин індикатора метилового червоного

Розчиняють 0,1 г метилового червоного ($C_{15}H_{15}N_3O_2$) у 50 см³ етанолу (95 %) у мірній колбі місткістю 100 см³. Ретельно перемішують. Доводять об'єм водою до 100 см³. Знову ретельно перемішують.

1.3.2. Розбавлений розчин соляної кислоти, 0,5 моль/дм³

Змішують 1 об'єм соляної кислоти HCl ($d_{20} = 1,18$ г/см³) з 20 об'ємами води.

1.3.3. Розчин гідроксиду натрію, 0,5 моль/см³ 2 %

У розчині гідроксиду натрію не повинно бути двоокису вуглецю. Розчиняють 20 г гранульованого гідроксиду натрію (NaOH) у мірній колбі місткістю 1000 см³ у 800 см³ дистильованої води. Коли розчин охолоне, доводять розчин водою до риски і ретельно перемішують.

1.3.4. Стандартний розчин гідроксиду натрію, 0,025 моль/дм³

У розчині гідроксиду натрію не має бути двоокису вуглецю.

Розводять розчин 0,5 моль/дм³ гідроксиду натрію (4:3) у 20 разів дистильованою водою і ретельно перемішують.

1.3.5. Розчин для калібрування бору (100 мкг/см³ В)

Розчиняють 0,5719 г борної кислоти (H₃BO₃), зваженої з точністю до 0,1 мг, у воді в мірній колбі об'ємом 1000 см³. Доливають водою до риски і ретельно перемішують. Переливають у пластикову пляшку і зберігають у холодильнику.

1.3.6. D-маніт (C₆H₁₄O₆), порошок

1.3.7. Хлорид натрію (NaCl)

1.4. Обладнання

1.4.1. рН-метр зі скляним електродом

1.4.2. Магнітна мішалка

1.4.3. Склянка об'ємом 400 см³ з магнітом у тефлоновій оболонці

1.5. Відбір та підготовку зразків проводять за:

ISO 14820-2:2019 Fertilizers and liming materials – Sampling and sample preparation – Part 2: Sample preparation (Добрива і вапняні матеріали. Відбір проб і підготовка проб. Підготовка проб);

EN 1482-2:2007 Fertilizers and liming materials – Sampling and sample preparation – Part 2: Sample preparation (Добрива і вапняні матеріали. Відбір проб і підготовка проб. Підготовка проб):

ISO 8358:1991 Solid fertilizers – Preparation of samples for chemical and physical analysis (Добрива тверді. Приготування зразків для хімічного і фізичного аналізу).

1.6. Приготування розчину для аналізу

1.6.1. Приготування розчину бору

Див. методи № 1, 2, 3.

1.7. Порядок дій

1.7.1. Проведення випробувань

У склянку місткістю 400 см³ поміщають аліквоту (а) екстракту, що містить від 2 до 4 мг бору. Додають 150 см³ води.

Додають кілька крапель розчину індикатора метилового червоного.

У разі екстракції бору методом № 2 розчин підкислюють додаванням 0,5 моль/дм³ соляної кислоти до зміни кольору індикатора.

Додають ще 0,5 см³ 0,5 моль/дм³ розчину соляної кислоти.

Додають 3 г хлориду натрію, розчин доводять до кипіння, щоб вилучити вуглекислий газ. Дають охолонути. Поміщають склянку на магнітну мішалку, в яку вміщують магніти, вкриті ПТФЕ, і встановлюють попередньо відкалібровані електроди рН-метра.

Титрують до рН 6,3 спочатку розчином гідроксиду натрію 0,5 моль/дм³, а потім розчином концентрацією 0,025 моль/дм³.

Додають 20 г D-маніту, повністю розчиняють і ретельно перемішують. Титрують 0,025 моль/дм³ розчином гідроксиду натрію до рН 6,3 (стабільність забарвлення близько 1 хв).

1.8. Холостий розчин

Готують холостий розчин, за процедурою етапу приготування розчину, лише без добрива. Нехай X_0 – необхідний об'єм.

1.9. Визначення вмісту бору (В) із застосуванням 0,025 моль/дм³ розчину гідроксиду натрію

Відбирають 20 см³ (2,0 мг В) калібрувального розчину в склянку об'ємом 400 см³ і додають кілька крапель розчину індикатора метилового червоного. Додають 3 г хлориду натрію та розчин соляної кислоти до зміни кольору індикатора.

Доводять об'єм розчину до 150 см³ і поступово доводять до кипіння, щоб усунути вуглекислий газ. Потім охолоджують. Поміщають склянку на магнітну мішалку і вміщують у неї попередньо відкалібровані електроди рН-метра. Титрування проводять спочатку 0,5 моль/дм³ розчином гідроксиду натрію, а потім 0,025 моль/дм³ розчином точно до значення рН 6,3.

Додають 20 г маніту, повністю розчиняють і ретельно перемішують. Титрують 0,025 моль/дм³ розчином гідроксиду натрію до

pH 6,3 (стабільність забарвлення принаймні 1 хв). Нехай V_1 – необхідний об'єм 0,025 моль/дм³ гідроксиду натрію.

Таким самим чином готують холостий розчин, додаючи замість калібрувального розчину 20 см³ води. Нехай V_0 – необхідний об'єм 0,025 моль/дм³ гідроксиду натрію.

Значення бору (F), мг/см³, у перерахунку на стандартний розчин 0,025 моль/дм³ гідроксиду натрію розраховують так:

$$F = 2/(V_1 - V_0),$$

де

V_1 – необхідний об'єм 0,025 моль/дм³ гідроксиду натрію, витраченого на титрування;

V_0 – необхідний об'єм 0,025 моль/дм³ гідроксиду натрію витраченого на титрування холостого розчину.

1 см³ розчину гідроксиду натрію 0,025 моль/дм³ точно відповідає 0,27025 мг бору.

1.10. Вираження результатів

Вміст бору в добриві визначають за формулою:

$$B = \frac{(X_1 - X_0) \cdot F \cdot V}{10 \cdot a \cdot M},$$

де

B – відсоток бору в добриві, %;

X_1 – об'єм 0,025 моль/дм³ розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування досліджуваного розчину, см³;

X_0 – об'єм 0,025 моль/дм³ розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування холостого розчину, см³;

F – значення бору (B), у мг/см³, у перерахунку на стандартний розчин гідроксиду натрію 0,025 моль/дм³;

V – об'єм розчину екстракту, отриманого відповідно до методу № 1 або 2, см³;

a – об'єм аліквоти, взятої з розчину екстракту добрива, см³;

M – маса досліджуваного зразка, відібраного відповідно до методу № 1 або 2, г.

2

МЕТОДИ ЕКСТРАКЦІЇ ЗАГАЛЬНОГО ТА ВОДОРОЗЧИННОГО У ХЕЛАТОВАНІЙ АБО СКЛАДНІЙ ФОРМАХ БОРУ [1]

2.1. МЕТОД ЕКСТРАКЦІЇ № 1

Екстракція для визначення загального вмісту бору (перелік добрив подано в Додатку 1).

2.1.2. Принцип методу

Розчинення в киплячій розведеній соляній кислоті.

Примітка. Вилучення є емпіричним і може бути не кількісним залежно від продукту чи інших складових добрив. Виробники добрив несуть відповідальність за те, щоб заявлений вміст насправді відповідав кількості, вилученій за умов, що стосуються методу.

2.1.3. Реактиви

2.1.3.1. Приготування розчину соляної кислоти (HCl), 6 моль/дм³
Відбирають 492 см³ соляної кислоти ($\rho_{20} = 1,18$ г/см³), розчиняють у дистильованій воді і після охолодження доводять об'єм розчину до 1000 см³.

2.1.3.2. Розчин гідроксиду амонію (NH₄OH, $\rho_{20} = 0,9$ г/см³)

2.1.4. Обладнання

2.1.4.1. Електрична плитка з регулятором температури

2.1.4.2. рН-метр

Примітка. При час екстракції бору не використовують боросилікатне скло, оскільки спосіб передбачає кип'ятіння. Застосовують посуд із тефлону або діоксиду кремнію. Ретельно промивають скляний посуд, якщо його обробляли мийними засобами, що містять борати.

2.1.5. Приготування досліджуваного зразка

Зважують 1 або 2 г добрива з точністю до 1 мг залежно від заявленого вмісту елемента у продукті.

Подану нижче *табл. 2.1* слід використовувати для отримання остаточного розчину, який після відповідного розведення буде перебувати у відповідному діапазоні вимірювань.

Таблиця 2.1. Приготування досліджуваного розчину

Показник, од.	Значення	
Заявлений вміст мікроелементів у добриві, %	> 10 < 25	≥ 25
Маса досліджуваного зразка, г	2	1
Маса елемента у зразку, мг	> 200 < 500	≥ 250
Об'єм екстракту V , см ³	500	500
Концентрація елемента в екстракті, мг/дм ³	> 400 < 1 000	≥ 500

Поміщають досліджуваний зразок у склянку об'ємом 500 см³.

2.1.6. Приготування екстракту з дослідного зразка добрива

За необхідності зволожують зразок невеликою кількістю води, обережно додають розведену соляну кислоту з розрахунку 10 см³ на 1 г добрива, а потім додають близько 50 см³ води. Накривають склянку годинниковим склом і перемішують. Доводять до кипіння на плитці і кип'ятять 30 хв. Дають охолонути, періодично помішуючи. Кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 500 см³. Доводять водою до мітки і ретельно перемішують. Фільтрують через сухий фільтр у суху ємність. Відкидають першу порцію. Екстракт має бути абсолютно прозорим.

Визначення рекомендують проводити без зволікань на аліквотних порціях прозорого фільтрату. Ємності з розчинами слід закупорювати.

В екстрактах, в яких визначають вміст бору, рН доводять до 4–6 од. рН розчином гідроксиду амонію.

2.1.7. Проведення випробувань

Визначення мікроелемента слід проводити на аліквотних порціях екстракту за п. 1.7.

За наявності органічної складової або для визначення елементів, наявних у хелатній або складній формі, слід використовувати метод екстракції № 3.

2.2. МЕТОД ЕКСТРАКЦІЇ № 2

Екстракція для визначення вмісту водорозчинних форм бору в добривах (перелік добрив подано в Додатку 1).

2.2.1. Принцип методу

Мікроелементи екстрагують струшуванням наважки добрива у воді за температури 20 °С (±2) °С.

Примітка. Вилучення є емпіричним і може бути або не бути кількісним.

2.2.2. Реактиви

2.2.2.1. Приготування розчину соляної кислоти (HCl), 6 моль/дм³
Відбирають 492 см³ соляної кислоти ($\rho_{20}=1,18$ г/см³), розчиняють у дистильованій воді і після охолодження доводять об'єм розчину до 1000 см³.

2.2.3. Обладнання

2.2.3.1. Шейкер поворотний, здатний до обертання зі швидкістю 35–40 об./хв

Примітка. Під час екстракції бору не використовують боросилікатне скло. Застосовують посуд із тефлону або діоксиду кремнію. Ретельно промивають скляний посуд, якщо його обробляли мийними засобами, що містять борати.

2.2.4. Випробування

2.2.4.1. Відбір досліджуваного зразка

З точністю до 1 мг зважують 1 або 2 г добрива залежно від заявленого вмісту елемента у продукті.

Подану нижче *табл. 2.2* слід використовувати для отримання остаточного розчину, який після відповідного розведення буде перебувати у відповідному діапазоні вимірювань.

Поміщають досліджуваний зразок у колбу об'ємом 500 см³.

2.2.4.2. Приготування екстракту з дослідного зразка добрива

Додають до колби з досліджуваним зразком близько 400 см³ води. Добре закупорюють. Енергійно вручну струшують для рівномірного розподілу зразка, потім ставлять колбу на шейкер і струшують упродовж 30 хв. Доливають водою до мітки і ретельно перемішують.

Таблиця 2.2. Приготування досліджуваного розчину

Показник, од.	Значення	
Заявлений вміст мікроелементів у добриві, %	> 10 < 25	≥ 25
Маса досліджуваного зразка, г	2	1
Маса елемента у зразку, мг	> 200 < 500	≥ 250
Об'єм екстракту V , см ³	500	500
Концентрація елемента в екстракті, мг / дм ³	> 400 < 1 000	≥ 500

2.2.4.3. Приготування розчину для випробування

Розчин (п. 2.2.4.2.) одразу фільтрують у чисту суху колбу. Колбу закупорюють. Визначення проводять негайно після фільтрування.

Примітка. Якщо фільтрат поступово стає каламутним, проводять ще одну екстракцію, дотримуючись пунктів 2.2.4.1 і 2.2.4.2, у колбу з об'ємом V_e . Фільтрують у калібровану колбу об'ємом W , яку попередньо висушують і в яку додають 5 см³ розбавленої соляної кислоти. Зупиняють фільтрацію в той момент, коли буде досягнуто мітки колби. Ретельно перемішують.

За цих умов значення V розраховують як:

$$V = V_e \cdot W / (W - 5),$$

де

V_e – об'єм колби;

W – об'єм каліброваної колби;

5 – розбавлена соляна кислота.

Розведення за вираження результатів залежить від цього значення V .

Визначення бору проводять на аліквотних порціях.

2.2.5. Визначення бору

Визначення вмісту бору в екстрактах добрив проводять за п.1.7.

П.1.7 може бути використаний для визначення бору, наявного у хелатній або складній формі, в разі проведення пробопідготовки за методом № 3.

2.3. МЕТОД ЕКСТРАКЦІЇ № 3

Цей метод визначає процедуру видалення органічних речовин з екстрактів добрив.

2.3.1. Сфера застосування

Ця процедура встановлена для аналізу екстрактів добрив, вилучених за методами екстракції № 1 і 2, для яких обов'язковим є декларування вмісту загального та / або водорозчинного бору згідно з Додатками 1 і 2 (надані відповідно до Директиви ЄС № 2003/2003 від 13 жовтня 2003 р.).

Примітка. Наявність невеликих кількостей органічної речовини зазвичай не впливає на визначення за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії.

2.3.2. Принцип методу

Органічні сполуки в аліквотній частині екстракту окиснюються перекисом водню.

2.3.3. Реактиви

2.3.3.1. Готують розчин соляної кислоти (HCl) концентрацією 0,5 моль/дм³

Відбирають 41 см³ соляної кислоти ($\rho_{20} = 1,18$ г/см³), розчиняють у дистильованій воді і після охолодження доводять об'єм розчину до 1000 см³.

2.3.3.2. Розчин перекису водню (30 % H₂O₂, $\rho_{20} = 1,11$ г/см³), що не містить мікроелементів.

2.3.3.3. Вода дистильована має відповідати вимогам ДСТУ ISO 3696:2003 «Вода для застосування в лабораторіях. Вимоги та методи перевіряння».

2.3.4. Обладнання

2.3.4.1. Електрична плитка з регулятором температури.

2.3.5. Порядок дій

Відбирають 25 см³ екстракту, отриманого методом екстракції № 1 або 2, і поміщають у склянку об'ємом 100 см³.

У разі використання екстракту, отриманого методом № 2, додають 5 см³ розчину соляної кислоти (п. 2.3.3.1).

Потім додають 5 см³ розчину перекису водню (п. 2.3.3.2.).

Накривають склянку годинниковим склом. Дають відбутися окисненню за кімнатної температури упродовж однієї години. Потім поступово доводять розчин до кипіння і кип'ячать протягом 30 хв.

Якщо потрібно, додають до розчину ще 5 см³ перекису водню, як тільки він охолоне. Потім кип'ячать, щоб видалити надлишок перекису водню. Дають охолонути і кількісно переносять в мірну колбу об'ємом 50 см³, доводять об'єм розчину до мітки. Фільтрують, якщо потрібно.

Зазначене вище розведення слід враховувати за відбору аліквотної порції та розрахуванні відсотка мікроелементів у продукті.

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ БОРУ В ДОБРИВАХ З МІКРОЕЛЕМЕНТАМИ

3.1. ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ КАРМІНОВОЇ КИСЛОТИ (за вмісту бору від 0,03 до 2,0 %)

3.1.1. Суть методу

Метод заснований на потенціометричному титруванні гідроксидом натрію борної кислоти, що утворилася за наявності маніту.

3.1.2. Обладнання, реактиви та розчини

3.1.2.1. Під час проведення випробування застосовують реактиви кваліфікації «чистий для аналізу» (ч.д.а.) і дистильовану воду.

3.1.2.2. Для проведення випробування застосовують:

- 1) рН-метр зі скляним і каломельним електродами;
- 2) сито з квадратними отворами з розміром сторони не більше 0,25 мм або з круглими отворами діаметром не більше 0,3 мм;
- 3) свинець азотнокислий, 10 % розчин;
- 4) метиловий червоний, 0,1 % спиртовий розчин;
- 5) кислоту соляну, розчини (1:1) і $c(\text{HCl}) = 0,5$ моль/дм³;
- 6) натрію гідроксид, розчини $c(\text{NaOH}) = 0,05$ моль/дм³ і $c(\text{NaOH}) = 2$ моль/дм³;
- 7) фенолфталеїн, 0,1 %-й спиртовий розчин;
- 8) маніт;
- 9) кальцію окис;
- 10) папір індикаторний універсальний.

3.1.3. Підготовка до випробування

3.1.3.1. Для випробування пробу масою 50–100 г розтирають у ступці і просіюють через сито. Відбирають і зважують з похибкою не більше 0,001 г наважку масою близько 2 г – при вмісті бору понад 0,1 % і близько 5 г – при вмісті бору менше 0,1 %.

3.1.3.2. Для гігроскопічних і рідких добрив метод підготовки проби проводять відповідно до нормативного документа на конкретний вид добрива або встановлюють його експериментально.

3.1.3.3. За відсутності в добриві органічних речовин підготовлену наважку проби поміщають у склянку місткістю 400 см³, розчиняють у 200 см³ води, додають кілька крапель розчину фенолфталеїну, підлужують розчином гідроксиду натрію концентрацією 2 моль/дм³ і кип'ячать до повного видалення амонійних солей (повноту видалення перевіряють універсальним індикаторним папером, розміщеним над киплячим розчином). Якщо червоне забарвлення розчину зникло, то знову додають розчин гідроксиду натрію до отримання лужної реакції і кип'ячать далі до повного видалення амонійних солей, підтримуючи постійний об'єм розчину додаванням води. Після повного видалення амонійних солей розчин охолоджують, додають 12 см³ розчину соляної кислоти 1+1 і перемішують.

Примітка. Якщо в добриві міститься марганець, то в ході кип'ятіння осідає коричнево-бурий осад двоокису марганцю.

3.1.3.4. За наявності органічних речовин наважку проби, підготовлену за п. 3.1.3.1, поміщають в чашку для випарювання, додають 0,2 г окису кальцію на грам проби, змочують водою, ретельно перемішують, випарюють насухо, обережно прожарюють за температури 450°C протягом 3 год. Залишок охолоджують, змочують 10 см³ розчину соляної кислоти 1+1, нагрівають на водяній бані під годинниковим склом упродовж 15 хв, переносять у склянку місткістю 400 см³, додають кілька крапель розчину фенолфталеїну, розбавляють водою до об'єму 100 см³ і перемішують.

3.1.4. Проведення випробування

Розчин, приготовлений за п. 3.1.3.3 або 3.1.3.4, нагрівають до кипіння, нейтралізують розчином гідроксиду натрію концентрацією 2 моль/дм³, залишають на киплячій водяній бані на 5 хв, охолоджують, переносять у мірну колбу місткістю 250 см³, доводять об'єм водою до мітки, перемішують і фільтрують через фільтр середньої щільності в сухий посуд, відкидаючи перші 10 – 20 см³ фільтрату. 100 см³ фільтрату відбирають у склянку місткістю 250 см³, додають кілька крапель розчину метилового червоного, підкислюють

розчином соляної кислоти концентрацією 0,5 моль/дм³, і додають розчин гідроксиду натрію концентрацією 0,05 моль/дм³, доводячи рН розчин до 6,3 за рН-метром. Потім додають 5 г маніту і титрують розчином гідроксиду натрію концентрацією 0,05 моль/дм³ до отримання рН розчину 6,3 за рН-метром. Подальше додавання маніту не має змінювати рН розчину.

Примітка. Якщо добриво містить фосфати, то на кожні 12 % P₂O₃ до приготовленого за п. 3.1.3.3 або 3.1.3.4 розчину перед випробуванням додають 20 см³ розчину азотнокислого свинцю при наважці 2 г і 50 см³ – при наважці 5 г.

3.1.5. Оброблення результатів

Вміст бору (X_1) обчислюють за формулою, %:

$$X_1 = \frac{0,000541 \cdot V \cdot 250}{M \cdot 100} \cdot 100,$$

де

V – об'єм розчину гідроксиду натрію точної концентрації 0,05 моль/дм³, витрачений на титрування після додавання маніту, см³;

M – маса наважки випробуваної проби, г;

0,000541 – кількість бору, що відповідає 1 мл розчину гідроксиду натрію точної концентрації 0,05 моль/л, г;

$\frac{250}{100}$ – фактор розбавлення випробуваного розчину.

За результат випробування приймають середнє арифметичне значення не менше двох паралельних визначень, розбіжність між якими в абсолютних відсотках вказано або встановлено на конкретний вид добрива.

3.2. ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ КАРМІНОВОЇ КИСЛОТИ (за вмісту бору від 0,03 до 2,0 %)

3.2.1. Суть методу

Метод заснований на утворенні забарвленого комплексу бору з карміновою кислотою і фотометричному вимірюванні оптичної густини комплексу за довжини хвилі 625 нм.

3.2.2. Обладнання, реактиви та розчини

3.2.2.1. При проведенні випробування застосовують реактиви кваліфікації «чистий для аналізу» (ч.д.а.) і дистильовану воду.

3.2.2.2. Для проведення випробування застосовують:

1) фотоколориметр або спектрофотометр з кюветами з відповідною довжиною оптичного шляху;

2) кислоту соляну концентровану;

3) кислоту сірчану, розчин 1; готують таким чином: до 160 см³ води обережно доливають 840 см³ концентрованої сірчаної кислоти і перемішують;

4) кислоту сірчану, розчин 2; готують таким чином: до 80 см³ води обережно доливають 920 см³ концентрованої сірчаної кислоти і перемішують;

5) кислоту фосфорну, розчин; готують таким чином: до 1 см³ 85 % розчину фосфорної кислоти доливають 99 см³ води і перемішують;

6) кислоту кармінову, розчин; готують таким чином: 0,025 г кармінової кислоти, зваженої з похибкою не більше 0,001 г, розчиняють у 100 см³ концентрованої сірчаної кислоти і ретельно перемішують. Розчин використовують на наступний день;

7) бор, основний розчин, що містить 1 мг бору в 1 см³ розчину;

8) бор, розчин порівняння, що містить 0,01 мг бору в 1 мл розчину готують таким чином: 10 см³ основного розчину поміщають в мірну колбу місткістю 1 см³ і доводять об'єм водою до мітки. Розчин готують в день проведення випробування;

9) гідрозин сірчаноокислий;

10) кювета з довжиною оптичного шляху 10 мм.

3.2.3. Підготовка до випробування

Для побудови градуювального графіка в кварцові тиглі поміщають 1; 3; 5; 10 см³ розчину порівняння, що відповідає 0,01; 0,03; 0,05; 0,10 мг бору, додають по 1 см³ розчину фосфорної кислоти, випарюють насухо при температурі 150–180°C, охолоджують, додають одну краплю соляної кислоти, 5 см³ розчину 1 сірчаної кислоти, через 5 хв додають 5 см³ розчину кармінової кислоти та залишають на 1 год в ексікаторі з розчином 2 сірчаної кислоти. Після закінчення часу витримування вимірюють оптичну густину розчинів по

відношенню до холостого розчину. На підставі отриманих значень оптичної густини будують градувальний графік, відкладаючи на осі абсцис вміст бору в розчинах порівняння в міліграмах, а на осі ординат – відповідні значення оптичної густини.

3.2.4. Проведення випробування

У кварцовий тигель відбирають таку кількість фільтрату досліджуваного розчину, приготованого за п. 3.1.3, щоб в ньому містилося не більше 0,1 мг бору, додають 1 см³ розчину фосфорної кислоти, випаровують насухо при температурі 150–180°C, охолоджують, додають одну краплю соляної кислоти, 5 см³ розчину 1 сірчаної кислоти, через 5 хв додають 5 см³ розчину кармінової кислоти, а потім залишають на 1 год в ексікаторі з розчином 2 сірчаної кислоти. Після закінчення часу вимірюють оптичну густину досліджуваного розчину по відношенню до води і за градувальним графіком знаходять вміст бору в міліграмах.

Одночасно проводять контрольний дослід в тих самих умовах і з тією самою кількістю реактивів, але без випробуваної проби.

Примітка. Якщо у випробуваному розчині міститься понад 0,5 % заліза, то після випарювання додають кристалик сірчаноокислого гідрозину і далі випробування проводять так, як зазначено вище.

3.2.5. Оброблення результатів

Вміст бору (X_2) обчислюють за формулою, %:

$$X_2 = \frac{(M_1 - M_2) \cdot 250}{M \cdot V_1 \cdot 1000} \cdot 100,$$

де

M – маса наважки випробуваної проби, г;

M_1 – вміст бору в випробуваному розчині, знайдене за градувальним графіком, мг;

M_2 – вміст бору в контрольному розчині, знайдене за градувальним графіком, мг;

V_1 – кількість випробуваного розчину, відібране для випробування, см³.

За результат випробування приймають середнє арифметичне значення не менше двох паралельних визначень, розбіжність між якими в абсолютних відсотках вказано або встановлено на конкретний вид добрива.

3.3. ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ АЗОМЕТИНУ Н (за вмісту бору від 0,01 до 0,008 %)

3.3.1. Суть методу

Метод заснований на утворенні забарвленого комплексу бору з азометином Н при рН (5,2±0,2) і фотометричному вимірюванні оптичної густини комплексу при довжині хвилі 410 нм, застосовують кювету з довжиною оптичного шляху 10 мм.

3.3.2. Обладнання, реактиви та розчини

3.3.2.1. Під час проведення випробування застосовують реактиви кваліфікації «чистий для аналізу» (ч.д.а.) і дистильовану воду. Всі розчини зберігають у скляному посуді, що не містить бору.

3.3.2.2. Для проведення випробування застосовують:

- 1) фотоколориметр або спектрофотометр з кюветами з відповідною довжиною оптичного шляху;
- 2) електромішалку;
- 3) синтез азометину Н.

В 1 дм³ дистильованої води розчиняють (18,0±0,01) г мононатрієвої солі Н-кислоти (1-аміно-8-нафтол-3,6-дисульфонова кислота) при нагріванні до 45–50°C і фільтрують розчин через паперовий фільтр в конічну колбу місткістю 2 дм³. Розчин в колбі нейтралізують розчином гідроксиду калію до рН 7 за універсальним індикаторним папером. Додають по краплях соляну кислоту, безперервно перемішуючи розчин до отримання рН 2–3. Потім невеликими порціями (3–5 см³) додають 20 см³ саліцилальдегіду, колбу з розчином поміщають на водяну баню, нагріту до 60–65 °С, і витримують при цій температурі протягом 15–20 хв, періодично перемішуючи розчин вручну круговим рухом. Потім колбу з теплим розчином поміщають на механічний збовтувач і збовтують розчин протягом 1 год. Колбу з розчином залишають на ніч при кімнатній температурі для повного виділення азометину Н. Осад відфільтровують

на лійці Бюхнера, промивають п'ять разів етиловим спиртом по 20–25 см³ і висушують при температурі 100–110 °С протягом 3 год.

Отриманий продукт оранжевого кольору зберігають в ексикаторі упродовж року.

Розчин азометину Н готують наступним чином: (0,6±0,001) г азометину Н і (2,0±0,001) г аскорбінової кислоти розчиняють у воді, нагріваючи на водяній бані до температури 35–40 °С, охолоджують і розбавляють водою до об'єму 100 см³. Розчин готують в день проведення випробування. В разі необхідності розчин зберігають не більше двох тижнів у холодильнику;

4) кислота соляна, концентрована і розчин $c(\text{HCl}) = 7$ моль/дм³;

5) альдегід саліциловий, 97 %;

6) спирт етиловий, 96 %;

7) кислота аскорбінова;

8) калію гідроокис, 10 %-й розчин;

9) амоній оцтовокислий, 50 %-й розчин;

10) розчин сірчаної кислоти, (1:4 за об'ємом);

11) розчин буферний рН (5,2±0,2); в мірній колбі місткістю 1 дм³ змішують 500 см³ розчину оцтовокислого амонію і 80 см³ розчину сірчаної кислоти (1:4 за об'ємом), доводять об'єм розчину дистильованою водою до мітки;

12) сіль динатрієва етилендіамінтетраоцтової кислоти (ди-Na-ЕДТА), розчин з (ди-Na-ЕДТА) – 0,05 моль/дм³, готують наступним чином: 18,612 г ди-Na-ЕДТА, зважених з похибкою не більше 0,001 г, розчиняють у воді в мірній колбі місткістю 1 дм³ і доводять об'єм водою до мітки;

13) бор, основний розчин, що містить 1 мг бору в 1 см³ розчину (для цього наважку борної кислоти (5,7200 ±0,0001) г розчиняють в 1 дм³ дистильованої води);

14) бор, розчин порівняння, що містить 0,1 мг бору в 1 см³ розчину; в мірну колбу місткістю 1 дм³ додають 100 см³ основного розчину і доводять об'єм розчину дистильованою водою до мітки;

15) диетиловий ефір.

3.3.3. Підготовка до випробування

3.3.3.1. Всі розчини напередодні випробування повинні мати температуру $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$.

3.3.3.2. Для приготування випробуваного розчину 10 г проби зважують з похибкою не більше 0,1 г, переносять у склянку місткістю 400 см³, додають близько 100 см³ води, 10 см³ розчину соляної кислоти концентрацією 7 моль/дм³, нагрівають до кипіння і кип'ятять близько 5 хв. Розчин охолоджують, кількісно переносять в мірну колбу місткістю 250 см³, доводять об'єм водою до мітки, перемішують і фільтрують через сухий фільтрувальний папір середньої щільності в сухий посуд.

Одночасно готують контрольний розчин, використовуючи ті самі реактиви і в тих самих кількостях, але без випробуваної проби.

3.3.3.3. Для побудови градуювального графіка в п'ять мірних колб місткістю 500 см³ відбирають 10; 25; 40; 60; 80 см³ розчину порівняння, що відповідає 1; 2,5; 4; 6; 8 мг бору, доводять об'єм водою до мітки і перемішують.

По 10 см³ отриманих розчинів переносять у п'ять мірних колб місткістю 100 см³, розбавляють водою до об'єму 40 см³, додають 10 см³ буферного розчину, 5 см³ розчину ди- Na-EДТА , перемішують, додають 20 см³ розчину азометину Н, доводять об'єм водою до мітки і перемішують. Розчин витримують протягом не менше 3 год в темному місці при температурі $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ і вимірюють оптичну густину розчинів порівняння по відношенню до розчину, приготовленого тим самим способом, але такого, що не містить бору (табл.3.1).

Таблиця 3.1. Розчини для побудови градуювальної характеристики

Об'єм розчину порівняння, взятого для розведення у 500 см ³ , см ³	Вміст бору в розчині порівняння, мг	Вміст бору в 10 см ³ приготовленого розчину, мг
10	1	0,02
25	2,5	0,05
40	4,0	0,08
60	6,0	0,12
80	8,0	0,16

За отриманими значеннями оптичної густини будують градууювальний графік, відкладаючи на осі абсцис вміст бору в розчинах порівняння в міліграмах, а на осі ординат – відповідні значення оптичної густини.

3.3.4. Проведення випробування

У мірну колбу місткістю 100 см³ відбирають 5 см³ досліджуваного розчину, приготованого за п. 3.3.3.2, розбавляють водою до об'єму 40 см³ і далі випробування проводять так, як зазначено в п. 3.3.3.3. Оптичну густину досліджуваного розчину вимірюють по відношенню до води і за градууювальним графіком знаходять вміст бору в міліграмах.

Одночасно тим самим способом, використовуючи ті самі реактиви, проводять визначення вмісту бору в контрольній пробі, відбираючи 5 см³ розчину, приготованого за п. 3.3.3.2.

3.3.5. Оброблення результатів

Вміст бору (X_3) обчислюють за формулою, %:

$$X_3 = \frac{(M_1 - M_2) \cdot 250}{M \cdot 5 \cdot 1000} \cdot 100,$$

де

M – маса наважки досліджуваної проби, г;

M_1 – вміст бору в досліджуваному розчині, за градууювальним графіком, мг;

M_2 – вміст бору в контрольному розчині, за градууювальним графіком, мг;

$\frac{250}{5}$ – фактор розбавлення досліджуваного розчину.

За результат випробування приймають середнє арифметичне значення не менше двох паралельних визначень, розбіжність між якими в абсолютних відсотках вказано або встановлено на конкретний вид добрива.

4

ВИЗНАЧЕННЯ РУХОМИХ СПЛУК БОРУ ЗА МЕТОДОМ БЕРГЕРА І ТРУОГА У МОДИФІКАЦІЇ ЦІНАО В ОРГАНОГЕННИХ ГРУНТАХ

4.1. Суть методу

Метод призначений для визначення рухомих сполук бору в органічних зразках ґрунту.

Метод заснований на екстракції рухомих сполук бору з ґрунту гарячою водою, що містить сірчаноокислий магній, і подальшому визначенні бору фотометричним методом з хіналізарином або азометином Н.

4.2. Обладнання

- 4.2.1. Сушарка ґрунтових проб.
- 4.2.2. Пробоподрібнювач ґрунтовий.
- 4.2.3. Ваги лабораторні загального призначення з найбільшою межею зважування 200 г 2-го класу точності і з найбільшою межею зважування 500 г 4-го класу точності.
- 4.2.4. Фотоелектроколориметр з похибкою не більше $\pm 1\%$ за шкалою світлопропускання.
- 4.2.5. Піч муфельна, що забезпечує підтримку температури $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ з похибкою не більше $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 4.2.6. Плитка електрична з регулятором нагріву.
- 4.2.7. Баня водяна.
- 4.2.8. Збовтувач зі зворотно-поступальним рухом і частотою коливань не менше 75 хв^{-1} .
- 4.2.9. Ступка фарфорова з товкачиком.
- 4.2.10. Сито з круглими отворами діаметром 1–2 мм, виготовлене із сталі або алюмінію.

4.2.11. Касети десятипозиційні з технологічними ємностями місткістю 200 см³ або колби конічні місткістю не менше 150 см³.

4.2.12. Склянки місткістю 50–100 см³ з кварцу або з хімічно стійкого скла чи інші ємності з безборного матеріалу тієї самої місткості.

4.2.13. Колби конічні місткістю 200–250 см³ з кварцу або хімічно стійкого скла для кип'ятіння суспензії.

4.2.14. Установки фільтрувальні десятипозиційні або лійки скляні лабораторні.

4.2.15. Тиглі порцелянові високі № 3.

4.2.16. Дозатор або циліндр мірний місткістю 50 см³ для відмірювання 50 см³ розчину для екстракції.

4.2.17. Дозатори або піпетки 2-го класу точності місткістю 1, 5 і 10 см³ для відмірювання екстрактів та розчинів порівняння в об'ємах 1, 5 і 10 см³.

4.2.18. Дозатори або бюретки 2-го класу точності місткістю 5, 10 і 50 см³ для вимірювання стандартних та хімічних розчинів.

4.2.19. Дозатори агресивних рідин або піпетки 2-го класу точності місткістю 1, 2 і 10 см³ з гумовою грушею для відмірювання азотної та сірчаної кислот, пероксиду водню, окиснювального розчину і розчину хіналізарину об'ємом 0,5; 1; 2 і 9 см³.

4.2.20. Колби мірні місткістю 50, 100 і 1000 см³.

4.2.21. Пробірки місткістю 10 см³ з хімічно стійкого скла з притертими пробками.

4.2.22. Штатив для пробірок.

4.2.23. Фільтр знезолений синя стрічка діаметр 15 см³.

4.2.24. Папір індикаторний універсальний рН 1–10.

4.3. Реактиви

4.3.1. Кислота сірчана концентрована х.ч. або ч.д.а., $\rho = 1,84$ г/см³ та розбавлена водою 1:2, 1:4 і 1:5 за об'ємом, розчин масовою концентрацією 1 моль/дм³ (1 н.).

4.3.2. Кислота соляна х.ч.

4.3.3. Кислота аскорбінова, розчин з масовою часткою 10 %.

4.3.4. Кислота борна х.ч.

- 4.3.5. Магній сірчаноокислий 7-водний х.ч. або ч.д.а., розчин з масовою часткою 0,1 %.
- 4.3.6. Водню пероксид х.ч.
- 4.3.7. Натрію гідроокис х.ч. або ч.д.а., розчин з масовою часткою 10 %.
- 4.3.8. Калій марганцевоокислий х.ч. або ч.д.а.
- 4.3.9. Амоній оцтовокислий х.ч. або ч.д.а.
- 4.3.10. Етилендіамінтетраоцтової кислоти динатрієва сіль, 2-водна (трилон Б) ч.д.а.
- 4.3.11. Альдегід саліциловий, ч.д.а.
- 4.3.12. Н-кислоти моонатрієва сіль (1-аміно-8-нафтол-3,6-ди-сульфокислоти моонатрієва сіль, 1,5-водна), ч.
- 4.3.13. Спирт етиловий ректифікований технічний.
- 4.3.14. Калію гідроокис х.ч. або ч.д.а. розчин з масовою часткою 10 %.
- 4.3.15. Хіналізарин (1, 2, 5, 8-тетраоксіантрахінон), ч.д.а.
- 4.3.16. Кальцій фосфорноватистоокислий (гіпофосфіт кальцію) ч.д.а. або натрій фосфорноватистоокислий (гіпофосфіт натрію) ч.д.а.
- 4.3.17. Вода дистильована.

4.4. Підготовка до аналізу

4.4.1. Підготовка ґрунту до аналізу

Проби ґрунту висушують до повітряно-сухого стану в сушарці ґрунтових проб з підігрівом повітря не вище 40 °С або в добре вентильованому приміщенні при кімнатній температурі. Висушені проби розсипають на поліетиленовій плівці, розминають великі грудки і вибирають включення (коріння рослин, каміння та ін.). Потім ґрунт подрібнюють на ґрунтовому пробоподрібнювачі або розтирають у порцеляновій ступці і просівають через сито з круглими отворами діаметром 1–2 мм. Подрібнені проби зберігають у поліетиленових пакетах, картонних коробках або спеціальних контейнерах.

Перед аналізом ґрунт висипають на рівну поверхню, добре перемішують і розподіляють шаром не більше 1 см³. Пробу для аналізу відбирають ложкою або шпателем не менше ніж з п'яти різних місць, рівномірно розподілених по всій поверхні.

4.4.2. Приготування запасного розчину хіналізарину

Розчиняють у сірчаній кислоті ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) $(0,150 \pm 0,001)$ г хіналізарину й кількісно переносять у мірну колбу місткістю 100 см^3 , доводять до мітки сірчаною кислотою і ретельно перемішують.

Розчин зберігають у склянці з безборного скла з притертою пробкою в темному місці до 1 року.

4.4.3. Приготування робочого розчину хіналізарину

У мірну колбу місткістю 1000 см^3 поміщають 10 см^3 запасного розчину хіналізарину і доливають до мітки сірчаною кислотою ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$).

Розчин зберігають у склянці з безборного скла з притертою пробкою в темному місці не більше 2 міс.

4.4.4. Приготування розчину фосфорноватистокислого кальцію (натрію) з масовою часткою 10 %

Фосфорноватистокислого кальцію (натрію) $(10,0 \pm 0,01)$ г розчиняють у 85 см^3 води і додають 5 см^3 концентрованої соляної кислоти.

Розчин зберігають у холодильнику не більше місяця.

4.4.5. Синтез азометину Н

В 1 дм^3 води розчиняють $(18,0 \pm 0,01)$ г мононатрієвої солі Н-кислоти за нагрівання до $45\text{--}50^\circ\text{C}$ і фільтрують розчин через паперовий фільтр в конічну колбу місткістю $2\text{--}3 \text{ дм}^3$. Розчин у колбі нейтралізують розчином гідроксиду калію до рН 7 за універсальним індикаторним папером. Додають по краплях соляну кислоту, безперервно перемішуючи розчин до отримання рН $2\text{--}3$. Потім невеликими порціями ($3\text{--}5 \text{ см}^3$) додають 20 см^3 саліцилальдегіду, колбу з розчином поміщають на водяну баню, нагріту до $60\text{--}65^\circ\text{C}$ і витримують при цій температурі протягом $15\text{--}20$ хв, періодично перемішуючи розчин вручну круговим рухом. Потім колбу з теплим розчином поміщають на механічний збовтувач і збовтують розчин упродовж 1 год. Колбу з розчином залишають на ніч при кімнатній температурі для повного виділення азометину Н. Осад відфільтровують на лійці Бюхнера, промивають п'ять разів етиловим спиртом по $20\text{--}25 \text{ см}^3$ і висушують при температурі $100\text{--}110^\circ\text{C}$ протягом 3 год.

Отриманий продукт оранжевого кольору зберігають у склянці з притертою пробкою до 1 року.

4.4.6. Приготування розчину азометину Н масовою часткою 0,9 %

Азометину Н ($0,90 \pm 0,01$) г і аскорбінової кислоти ($2,0 \pm 0,1$) г розчиняють у воді за нагрівання на водяній бані. Отриманий розчин переносять в мірну колбу місткістю 100 см^3 і доводять до мітки водою.

Зберігають розчин у холодильнику не більше 2 тижнів. Якщо під час зберігання розчин стає каламутним, то його перед аналізом підігрівають на водяній бані до прозорого стану.

4.4.7. Приготування буферного маскувального розчину з рН 5,2

Оцтовокислого амонію ($500,0 \pm 0,1$) г і трилону Б ($10,0 \pm 0,1$) г розчиняють у воді і доводять об'єм до 1 дм^3 . До отриманого розчину доливають сірчану кислоту, розбавлену 1:4, доводять до рН ($5,2 \pm 0,2$).

4.4.8. Приготування буферного маскувального розчину з рН 6,0

Оцтовокислого амонію ($500,0 \pm 0,1$) г і трилону Б ($10,0 \pm 0,1$) г розчиняють у воді і доводять об'єм до 1 дм^3 . До отриманого розчину доливають сірчану кислоту, розбавлену 1:2, доводять до рН ($6,0 \pm 0,2$).

4.4.9. Приготування змішаного фарбувального розчину

Змішують розчин азометину Н і буферний маскувальний розчин з рН 5,2 (для аналізу мінеральних ґрунтів) або з рН 6,0 (для аналізу органічних ґрунтів) у співвідношенні 1:1. Розчин готують у день проведення аналізу.

4.4.10. Приготування окиснювального розчину для аналізу мінеральних ґрунтів

Змішують сірчану кислоту, розбавлену 1:5, і розчин перманганату калію з масовою часткою 1 % відносно 1:1.

Розчин готують в день проведення аналізу.

4.4.11. Приготування окиснювального розчину для аналізу органічних ґрунтів

Змішують сірчану кислоту, розбавлену 1:2, і розчин перманганату калію з масовою часткою 3 % відносно 3:7.

Розчин готують у день проведення аналізу.

4.4.12. Приготування розчину бору масовою концентрацією 1 мг/см³ (розчин А)

Борної кислоти (5,720±0,001) г розчиняють у дистильованій воді, підігривають для кращого розчинення і доводять об'єм розчину водою до 1000 см³ у мірній колбі.

Розчин зберігають не більше 1 року.

4.4.13. Приготування розчину бору масовою концентрацією 10 мкг/см³ (розчин В)

У мірну колбу місткістю 100 см³ поміщають 10 см³ розчину А і доводять до мітки водою.

Розчин зберігають не більше 3 міс.

4.4.14. Приготування розчину бору масовою концентрацією 10 мкг/см³ (розчин В)

У мірну колбу місткістю 100 см³ поміщають 10 см³ розчину В і доводять до мітки розчином сірчаноокислого магнію з масовою часткою 0,1 %. Розчин готують у день проведення аналізу.

4.4.15. Приготування розчинів порівняння для визначення бору з хіналізарином

У мірні колби місткістю 50 см³ з бюретки наливають зазначені в *табл. 4.1* об'єми розчину В, доводять до мітки водою під час аналізу мінеральних ґрунтів або розчином сірчаної кислоти масовою концентрацією 1 моль/см³ під час аналізування органічних ґрунтів.

4.4.16. Приготування розчинів порівняння для визначення бору з азометином Н

У мірні колби місткістю 50 см³ з бюретки наливають зазначені в *табл. 4.2* об'єми розчину В і доводять до мітки розчином сірчаноокислого магнію з масовою часткою 0,1 %. Розчини готують у день проведення аналізу і використовують для градування фотоелектроколориметра або спектрофотометра.

Таблиця 4.1. Приготування розчинів порівняння з хіналізарином

Номер розчину порівняння	Об'єм розчину Б, см ³	Масова концентрація бору в розчині порівняння, мкг/см ³	Масова частка бору в розчині порівняння у перерахунку на масову частку в ґрунті, мг/кг	
			1:5 мінеральний ґрунт	1:10 органігенні зразки (торф)
1	2	0	0	0
2	0,25	0,5	0,25	0,5
3	0,5	1,0	0,5	1,0
4	1,0	2,0	1,0	2,0
5	2,0	4,0	2,0	4,0
6	3,0	6,0	3,0	6,0
7	4,0	8,0	4,0	8,0

Таблиця 4.2. Приготування розчинів порівняння з азометином Н

Номер розчину порівняння	Об'єм розчину В, см ³	Масова концентрація бору в розчині порівняння, мкг/см ³	Масова частка бору в розчині порівняння у перерахунку на масову частку в ґрунті, мг/кг	
			1:5 мінеральний ґрунт	1:10 органігенні зразки (торф)
1	0	0	0	0
2	0,5	0,1	0,5	1,0
3	1,0	0,2	1,0	2,0
4	2,0	0,4	2,0	4,0
5	4,0	0,8	4,0	8,0
6	6,0	1,2	6,0	12,0
7	8,0	1,6	8,0	16,0
8	10,0	2,0	10,0	20,0

4.5. Проведення аналізу

4.5.1. Приготування ґрунтової витяжки

Наважку мінерального ґрунту масою (10,0±0,1) г або органічних ґрунтів масою (5,0±0,1) г поміщають в конічні колби і доливають до них по 50 см³ розчину сірчаноокислого магнію з масовою часткою 0,1 %. Закривають колби лабораторними лійками або порожніми скляними пробками і кип'ять суспензії на електричній плитці протягом 5 хв з моменту закипання, не допускаючи бурхливого кипіння. Після завершення кип'ятіння суспензії перемішують і фільтрують в гарячому стані через паперові фільтри. Перші порції фільтратів відкидають, наступні порції збирають у чисті технологічні ємності. Якщо фільтрати каламутні, їх повертають на фільтри.

У кожній партії аналізів для контролю забруднення посуду, обладнання, фільтрувального паперу, води і реактивів проводять контрольний дослід: технологічну ємність, яка не містить наважку ґрунту, випробують на всіх стадіях аналізу паралельно з пробами, додаючи ту саму кількість тих самих реактивів, що і в проби.

4.5.2. Визначення бору з хіналізарином у витяжці з мінерального ґрунту

У склянки поміщають по 10 см³ ґрунтових витяжок, контрольного розчину, доливають по 2 см³ пероксиду водню і витримують склянки на водяній бані, нагрітій до 60–70 °С протягом 1–2 хв. Потім додають по дві краплі розчину гідроксиду натрію і продовжують нагрівати склянки при цій самій температурі ще 10 хв. Потім підвищують температуру водяної бані до 100 °С і випарюють вміст склянок насухо. У склянки доливають по 1 см³ гіпофосфіту кальцію (натрію) і розчиняють сухі залишки. Одночасно в сухі пробірки поміщають по 1 см³ розчинів порівняння. До аналізованих розчинів і розчинів порівняння доливають по 9 см³ робочого розчину хіналізарину, вміст склянок та пробірок ретельно перемішують. Зі склянок розчини переносять у сухі пробірки. Пробірки закривають пробками і залишають на 30 хв у темному місці за кімнатної температури. Через 30 хв розчини фотометрують в кюветі з довжиною оптичного шляху 20 мм щодо першого розчину порівняння, що не містить бору, при довжині хвилі 620 нм або використо-

вують світлофільтр з максимумом пропускання – 590 – 625 нм. Якщо значення оптичної густини аналізованого розчину перевищує значення оптичної густини останнього розчину порівняння або нижче значення другого розчину порівняння, повторюють визначення, зменшивши або збільшивши відповідно об'єм витяжки.

4.5.3. Визначення бору з хіналізарином у витяжці з органічних ґрунтів

У порцелянові тиглі поміщають по 10 см³ ґрунтових витяжок контрольного розчину, доливають по 1 краплі розчину гідроксиду натрію і випарюють насухо. Сухий залишок прожарюють у муфельній печі при температурі 600 °С протягом 2 год. Після охолодження в тиглі доливають по 1 см³ розчину сірчаної кислоти масової концентрації 1 моль/дм³ і розчиняють сухі залишки. Одночасно в сухі пробірки поміщають по 1 см³ розчинів порівняння. До аналізованих розчинів і розчинів порівняння доливають по 9 см³ робочого розчину хіналізарину та вміст тиглів і пробірок ретельно перемішують. Потім з тиглів розчини переносять в пробірки. Пробірки з аналізованими розчинами й розчинами порівняння закривають пробками і залишають на 30 хв у темному місці. Далі аналіз проводять за п. 4.5.2.

4.5.4. Визначення бору з азометином Н у витяжці з мінерально-го ґрунту

У сухі пробірки, встановлені в штатив, поміщають по 5 см³ ґрунтових екстрактів контрольного розчину й розчинів порівняння. Доливають по 0,5 см³ окиснювального розчину, приготованого за п. 4.4.10. Штатив із пробірками занурюють у киплячу водяну баню і витримують в ній упродовж 10 хв. Рівень води в бані має бути вище рівня вмісту пробірок. Через 10 хв штатив із пробірками виймають з водяної бані й охолоджують розчини до кімнатної температури. Потім доливають по 0,5 см³ розчину аскорбінової кислоти з масовою часткою 10 % і перемішують вміст пробірок до розчинення осаду двоокису марганцю. До прозорих розчинів доливають по 4 см³ змішаного фарбувального розчину, приготованого за п. 4.4.9, і залишають розчини на 2 год. Потім розчини фотометрують у кюветах з довжиною оптичного шляху 10–20 мм відносно першого розчину порівняння, що не містить бор при довжині хвилі 420 нм

або використовують світлофільтр з максимумом пропускання в області 400–440 нм.

Якщо значення оптичної щільності аналізованого розчину перевищує значення оптичної щільності останнього розчину порівняння, витяжку розбавляють 0,1 %-м розчином сірчаноокислого магнію і повторюють визначення.

4.5.5. Визначення бору з азометином H у витяжці з органічних ґрунтів

У сухі пробірки, встановлені в штатив, поміщають по 5 см³ ґрунтових екстрактів, контрольного розчину і розчинів порівняння. Доливають по 1 см³ окиснювального розчину, приготовленого за п. 4.4.11. Штатив із пробірками занурюють у киплячу водяну баню і витримують в ній упродовж 15 хв. Рівень води в бані має бути вище рівня вмісту пробірок. Через 15 хв штатив із пробірками виймають з водяної бані й охолоджують розчини до кімнатної температури. Потім доливають по 0,5 см³ розчину аскорбінової кислоти з масовою часткою 10 % і перемішують вміст пробірок до розчинення осаду двоокису марганцю. До прозорих розчинів доливають по 4 см³ змішаного фарбувального розчину, приготованого за п. 4.4.9, і залишають на 2 год. Далі аналіз проводять за п. 4.5.4.

4.6. Оброблення результатів

За результатами фотометрування розчинів порівняння будують градувальний графік, відкладаючи по осі абсцис масові концентрації бору в розчинах порівняння в перерахунку на масові частки в ґрунті в мільйонних частках, а по осі ординат відповідні їм показання приладу за оптичною густиною. За графіком знаходять масові концентрації бору в витяжках з ґрунтів і контрольному розчині в перерахунку на масову частку в ґрунті.

Масову частку рухомих сполук бору в ґрунті X , млн⁻¹, обчислюють за формулою:

$$X = K(C - C_1),$$

де

K – коефіцієнт, що враховує розведення або зменшення об'єму витяжки (за аналізу нерозбавленої витяжки та використання

зазначеного об'єму витяжки $K = 1$, за розведення або зменшення об'єму витяжки в п'ять разів $K = 5$ і т. д.;

C – масова концентрація бору в ґрунтовій витяжці в перерахунку на масову частку в ґрунті, знайдена за графіком, мг/кг, *табл. 4.2* ;

C_1 – масова концентрація бору в контрольному розчині в перерахунку на масову частку в ґрунті, знайдена за графіком, мг/кг, *табл. 4.2*.

Значення результату контрольного дослідження не повинно перевищувати 1/3 мінімальної концентрації розчинів порівняння.

За результат аналізу приймають результат одиничного визначення. Результат обчислюють до другого десяткового знаку.

4.7. Перевірка точності результатів аналізів

Контроль правильності результатів аналізу заснований на аналізі Державних стандартних зразків (ДСЗ), атестованих за чинними нормативними документами, і галузевих стандартних зразків (ГСЗ), атестованих на основі міжлабораторного аналізу. Результати безповторного аналізу стандартних зразків не мають відрізнятися від атестованих значень більше ніж на величину відхилень, зазначених у *табл. 4.3* (зовнішній контроль).

Таблиця 4.3. Нормативи контролю точності результатів аналізу (P=0,95)

Контроль	Масова частка бору, млн ⁻¹ (мг/кг)			
	менше 0,5	понад 0,5	менше 0,5	понад 0,5
	допустимі відхилення від атестованого значення стандартного зразка, %		допустимі відхилення від середнього арифметичного при вибірковому контролі відтворюваності результатів, %	
Внутрішньо-лабораторний	40	30	30	20
Зовнішній	40	30	–	–

ДОДАТКИ

Додаток 1

(згідно з Директивою ЄС № 2003/2003
від 13 жовтня 2003 р. стосовно добрив)

**Перелік мінеральних добрив, що містять тільки
один поживний мікроелемент – бор (В)**

№ з/п	Позначення типу борного добрива	Дані про спосіб виробництва та основні інгредієнти	Мінімальний вміст поживних речовин (відсоток за масою)	Інші дані про позначення	Декларування вмісту поживних речовин, їх форми та розчинності
1	2	3	4	5	6
1	Борна кислота	Продукт, отриманий під дією кислоти на борати	14 % водорозчинного В	Можуть бути додані звичайні торгові назви	Водорозчинний бор (В)
2	Борат натрію	Отриманий хімічним способом продукт, що містить як основний компонент борат натрію	10 % водорозчинного В	Можуть бути додані звичайні торгові назви	Водорозчинний бор (В)
3	Борат кальцію	Продукт, отриманий з колеманіту або пандерміту, що містить як основний інгредієнт борати кальцію	7 % загально-го В. Розмір частинки: щонайменше 98 %, що проходить через сито 0,063 мм	Можуть бути додані звичайні торгові назви	Загальний бор (В)
4	Бор етанолу амін	Продукт, отриманий взаємодією борної кислоти з аміном етанолу	8 % водорозчинного В	—	Водорозчинний бор (В)

Закінчення додатка 1

1	2	3	4	5	6
5	Бороване добриво в розчині	Продукт, отриманий розчиненням типів 1 та/або 2 та/або 4	2 % водорозчинного В	Позначення має містити назви наявних складових	Водорозчинний бор (В)
6	Бороване добриво в суспензії	Продукт, отриманий суспендуванням типів 1 та/або 2 та/або 4 у воді	2 % водорозчинного В	Позначення має містити назви наявних складових	Водорозчинний бор (В)

Додаток 2

(згідно з Директивою ЄС № 2003/2003
від 13 жовтня 2003 р. стосовно добрив)

Мінімальний вміст бору та мікроелементів у добривах

Мінімальний вміст поживних мікроелементів у твердих або рідких сумішах добрив.

Таблиця 1

Показник	Мінімальний вміст, відсоток за масою	
	де поживний мікроелемент наявний у формі	
	виключно мінеральній	хелатній або комплексній
Бор (В)	0,2	0,2
Кобальт (Со)	0,02	0,02
Мідь (Сu)	0,5	0,1
Залізо (Fe)	2,0	0,3
Марганець (Mn)	0,5	0,1
Молібден (Mo)	0,02	–
Цинк (Zn)	0,5	0,1

Мінімальний вміст бору та мікроелементів у добривах, що містять первинні та/або вторинні поживні речовини з мікроелементами, внесеними в ґрунт.

Таблиця 2

Показник	Мінімальний вміст, відсоток за масою	
	для культур або пасовищ	для садівництва
Бор (В)	0,01	0,01
Кобальт (Со)	0,002	–
Мідь (Cu)	0,01	0,002
Залізо (Fe)	0,5	0,02
Марганець (Mn)	0,1	0,01
Молибден (Мо)	0,001	0,001
Цинк (Zn)	0,01	0,002

Мінімальний вміст бору та мікроелементів у добривах, вироблених та в обігу в ЄС, що містять первинні та /або вторинні поживні речовини з мікроелементами для розпилення на листя.

Таблиця 3

Показник	Мінімальний вміст, відсоток за масою
Бор (В)	0,010
Кобальт (Со)	0,002
Мідь (Cu)	0,002
Залізо (Fe)	0,020
Марганець (Mn)	0,010
Молибден (Мо)	0,001
Цинк (Zn)	0,002

Примітка. Якщо поживний мікроелемент наявний у формі хелату, при маркуванні вказують діапазон рН, що гарантує прийнятну стабільність хелатованої фракції.

Додаток 3

(згідно з Директивою ЄС № 2003/2003
від 13 жовтня 2003 р. стосовно добрив)

Маркування твердих або рідких сумішей поживних мікроелементних добрив

№ з/п	Визначення (назва) типу	Дані про спосіб виробництва та основні компоненти	Мінімальний загальний вміст поживних мікроелементів (у % за масою). Дані про вміст поживних речовин. Інші вимоги	Інші дані щодо позначення типу	Необхідне маркування вмісту поживних речовин. Форми та розчинність поживних речовин. Інші критерії
1	Суміш мікроелементів	Продукт, отриманий змішуванням двох або більше добрив	Загальна кількість мікроелементів: 5 % маси добрива. Індивідуальні мікроелементи відповідно до розділу (Додаток 1)	Позначення має включати: 1) назви будь-яких мінеральних аніонів, якщо вони є, 2) найменування будь-яких дозволених хелатуючих агентів, якщо вони наявні	Загальний вміст кожної поживної речовини. Вміст наявної розчинної у воді поживної речовини
2	Рідка суміш мікроелементів	Продукт, отриманий змішуванням двох або більше добрив типу	Загальна кількість мікроелементів: 5 % маси добрива. Індивідуальні мікроелементи відповідно до розділу (Додаток 1)	Позначення має включати: 1) назви будь-яких мінеральних аніонів, якщо вони є, 2) найменування (і) будь-яких дозволених хелатуючих агентів, якщо вони наявні	Загальний вміст кожної поживної речовини. Вміст кожної розчинної у воді поживної речовини, якщо вона є в наявності

Порівняльна характеристика деяких фотометричних методів визначення бору

Реактив	Колір реактиву	Забарвлення сполуки	Визначення кількості, %	Середня похибка вимірювань, %	Іони та елементи, що заважають визначенню
Куркумін	Жовтий $\lambda_{\text{макс}} = 435$ нм	Червоний $\lambda_{\text{макс}} = 535$ нм	$10^{-3} - 10^{-6}$	10 – 50	K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} та ін. Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, F^-
Хіналізарин (1,2,5,8-Тетраоксіантрахінон)	Червоно-фіолетова $\lambda_{\text{макс}} = 515$ нм	Синій $\lambda_{\text{макс}} = 610-615$ нм	$10^{-4} - 10^{-1}$	10 – 20 (залежно від вмісту)	Оксидики, F^- , Ti^{4+} та Zr^{4+} при вмісті понад 0,5 %
Кармінова кислота	Червона	Синій $\lambda_{\text{макс}} = 610$ нм	$5 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-6}$	2 – 20	F^- , NO_3^- , $C_2O_4^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, W^{4+} , V^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+}
1,1-Діантримід	Зеленувато-жовтий	Синій $\lambda_{\text{макс}} = 620$ нм	$10^{-3} - 1$	До 50	Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ge^{4+} , V^{5+} , Br^- , I^- , F^- , PO_4^{3-}
Хромотроп 2В	Зелений	Синій $\lambda_{\text{макс}} = 620-630$ нм	$10^{-3} - 10^{-1}$	До 20	Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ge^{4+} , NO_3^- , PO_4^{3-} , F^- , $C_2O_4^{2-}$, MnO_4^- , V^{5+}
Метиленовий голубий	Зелений	Синій $\lambda_{\text{макс}} = 660$ нм	$10^{-5} - 10^{-2}$	20	ClO_4^- , NCS^- , Cl^- , MnO_4^- , NO_3^-

Порівняння методик визначення вмісту бору в

Порівняння основних

Показник	REGULATION (EC) No 2003/2003 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 13 October 2003 ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ БОРУ В ДОБРИВАХ	
Діапазон вимірювання вмісту бору в добриві	Понад 10% (можливе визначення меншої кількості за умови розведення)	
Спосіб	ТИТРОМЕТРИЯ	
Форма бору, яку визначають	Загальна	Водорозчинна
1	2	3
Принцип методу	Потенціометричне титрування гідроксидом натрію борної кислоти, що утворилася за наявності маніту	Потенціометричне титрування гідроксидом натрію борної кислоти, що утворилася за наявності маніту
Екстракція	Кип'ятіння з розчином соляної кислоти	Екстракція у воді за температури 20°C
Розчин для екстракції бору	c(HCl)=6 моль/дм ³	Бідистильована вода
Наважка добрива	1–2 г	1–2 г
Основний реагент	Маніт	Маніт

добривах за різними нормативними документами

Додаток 5.А

етапів екстракції

ДОБРИВА З МІКРОЕЛЕМЕНТАМИ Методи визначення вмісту бору СТ КЕВ 3363-81		
Від 0,03 до 2,0 %	Від 0,03 до 2,0 %	Від 0,01 до 0,008 %
ТИТРОМЕТРІЯ	ФОТОМЕТРІЯ	ФОТОМЕТРІЯ
Загальна	Загальна	Загальна
4	5	6
Потенціометричне титрування гідроксидом натрію борної кислоти, що утворилася за наявності маніту	Утворення забарвленого комплексу бору з карміною кислотою і вимірюванням оптичної густини на довжині хвилі 625 нм	Утворення забарвленого комплексу бору з азометином Н при рН 5,2±0,2 і вимірюванням оптичної густини на довжині хвилі 410 нм
Кип'ятіння з гідроксидом натрію для видалення з проби амонійних солей і подальшим додаванням розчину соляної кислоти	Кип'ятіння з гідроксидом натрію для видалення з проби амонійних солей і подальшим додаванням розчину соляної кислоти	Кип'ятіння з розчином соляної кислоти
$c(\text{HCl})=6$ моль/дм ³	$c(\text{HCl})=6$ моль/дм ³	$c(\text{HCl})=7$ моль/дм ³
2 г (якщо вміст бору >0,1 %) 5 г (якщо вміст бору <0,1 %)	2 г (якщо вміст бору >0,1 %) 5 г (якщо вміст бору <0,1 %)	10 г
Маніт	Кармінова кислота	Азометин Н

1	2	3
Реактиви	<p>Соляна кислота (HCl), 6 моль/дм³; 0,5 моль/дм³.</p> <p>Гідроксид амонію, (NH₄OH), 0,9 г /см³.</p> <p>Гідроксид натрію, (NaOH), 0,5 моль/дм³; 0,0025 моль/дм³.</p> <p>Метилловий червоний 0,2 %.</p> <p>Стандарт розчину бору, 100 мкг/см³.</p> <p>Маніт.</p> <p>Хлористий натрій</p>	<p>Вода дистильована.</p> <p>Соляна кислота (HCl), 6 моль/дм³; 0,5 моль/дм³.</p> <p>Гідроксид натрію, (NaOH), 0,5 моль/дм³; 0,0025 моль/дм³.</p> <p>Метилловий червоний 0,2 %.</p> <p>Стандарт розчину бору, 100 мкг/см³.</p> <p>Маніт.</p> <p>Хлористий натрій</p>
Сполуки, що перешкоджають визначенню	Метод не підходить для добрив з концентрацією Fe у понад двадцять разів більшою, ніж концентрація бору	Метод не підходить для добрив з концентрацією Fe у понад двадцять разів більшою, ніж концентрація бору
Основні етапи екстракції	<p>1. Зважують 1 г або 2 г добрива з точністю до 1 мг залежно від заявленого вмісту бору в продукті.</p> <p>2. За необхідності зволожують зразок невеликою кількістю води, обережно додають розведену соляну кислоту з розрахунку 10 см³ на 1 г добрива, а потім додають близько 50 см³ води.</p> <p>3. Накривають склянку годинниковим склом і перемішують.</p>	<p>1. Зважують 1 г або 2 г добрива з точністю до 1 мг залежно від заявленого вмісту бору у продукті. Поміщають досліджуваний зразок у колбу об'ємом 500 см³.</p> <p>2. Додають до колби з досліджуваним зразком близько 400 см³ води. Ретельно закупорюють.</p> <p>3. Енергійно вручну струшують для рівномірного розподілу зразка, потім ставлять колбу на шейкер</p>

4	5	6
<p>Соляна кислота (HCl), 0,5 моль/дм³. Гідроксид натрію, (NaOH), 0,05 моль/дм³; 2 моль/дм³. Фенолфталеїн, 0,1 % спиртовий розчин. Оксид кальцію (CaO). Свинець азотнокислий, 10 % розчин. Маніт</p>	<p>Соляна кислота (HCl) конц. Кислота сірчана (H₂SO₄). Кислота фосфатна (H₃PO₄). Кармінова кислота. Стандарт розчину бору, 1 мг/см³. Порівняльний розчин бору, 0,01 мг/см³</p>	<p>Азотометин Н. Кислота аскорбінова. Альдегід саліциловий (97 %). Спирт етиловий (96 %). Соляна кислота (HCl) =7 моль/дм³. Гідроксид калію (KOH) розчин 10 %. Ацетат амонію розчин 50 %. Кислота сірчана (H₂SO₄), Ди-Na-ЕДТА. Стандарт розчину бору, 1 мг/см³. Порівняльний розчин бору, 0,01 мг/см³</p>
<p>Амонійні солі (видаляють кип'ятінням з NaOH), органічні речовини (видаляють спалюванням), фосфати, залізо</p>	<p>Залізо (видаляють сірчано-кислим гідразином)</p>	<p>Метод не підходить для добрив з концентрацією Fe у понад двадцять разів більшою, ніж концентрація бору</p>
<p>(Містить етап видалення амонійних солей) 1. Пробу масою 50–100 г розтирають у ступці і просіюють через сито. Відбирають і зважують з похибкою не більше 0,001 г наважку масою близько 2 г – при вмісті бору понад 0,1 % і близько 5 г – при вмісті бору менше 0,1 %. 2. За відсутності в добриві органічних речовин підготовлену наважку</p>	<p>(Містить етап видалення амонійних солей) 1. Пробу масою 50–100 г розтирають у ступці і просіюють через сито. Відбирають і зважують з похибкою не більше 0,001 г наважку масою близько 2 г – при вмісті бору понад 0,1 % і близько 5 г – при вмісті бору менше 0,1 %. 2. За відсутності в добриві органічних речовин підготовлену наважку</p>	<p>1. 10 г проби зважують з похибкою не більше 0,1 г, переносять у склянку місткістю 400 см³, додають близько 100 см³ води, 10 см³ розчину соляної кислоти концентрацією 7 моль/дм³. 2. Нагрівають до кипіння і кип'ятять близько 5 хв. Розчин охолоджують, кількісно переносять у мірну колбу місткістю 250 см³, доводять об'єм водою до мітки,</p>

1	2	3
	<p>Доводять до кипіння на плитці і кип'ячать 30 хв. Дають охолонути періодично помішуючи.</p> <p>4. Кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 500 см³. Доливають водою до риски і ретельно перемішують.</p> <p>5. Фільтрують через сухий фільтр у суху ємність. Відкидають першу порцію. Екстракт має бути абсолютно прозорим</p>	<p>і струшують упродовж 30 хв.</p> <p>Доливають водою до мітки і ретельно перемішують</p>

4	5	6
<p>проби поміщають у склянку місткістю 400 см³, розчиняють в 200 см³ води, додають кілька крапель розчину фенолфталеїну, підлужують розчином гідроксиду натрію концентрацією 2 моль/дм³ і кип'ятять до повного видалення амонійних солей (повноту видалення перевіряють універсальним індикаторним папером, розміщеним над киплячим розчином). Якщо червоне забарвлення розчину зникло, то знову додають розчин гідроксиду натрію до отримання лужної реакції і кип'ятять далі до повного видалення амонійних солей, підтримуючи постійний об'єм розчину додаванням води.</p> <p>3. Після повного видалення амонійних солей розчин охолоджують, додають 12 см³ розчину соляної кислоти 6 моль/дм³ і перемішують</p>	<p>проби поміщають у склянку місткістю 400 см³, розчиняють у 200 см³ води, додають кілька крапель розчину фенолфталеїну, підлужують розчином гідроксиду натрію концентрацією 2 моль/дм³ і кип'ятять до повного видалення амонійних солей (повноту видалення перевіряють універсальним індикаторним папером, розміщеним над киплячим розчином). Якщо червоне забарвлення розчину зникло, то знову додають розчин гідроксиду натрію до отримання лужної реакції і кип'ятять далі до повного видалення амонійних солей, підтримуючи постійний об'єм розчину додаванням води.</p> <p>3. Після повного видалення амонійних солей розчин охолоджують, додають 12 см³ розчину соляної кислоти 6 моль/дм³ і перемішують</p>	<p>перемішують і фільтрують через сухий фільтрувальний папір середньої щільності в суху посудину</p>

Порівняння етапів видалення

Видалення з проби Метод також використовується при аналізі		
Показник	REGULATION (EC) No 2003/2003 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 13 October 2003 ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ БОРУ В ДОБРИВАХ	
Спосіб видалення органічних сполук	Окиснення	
Форма бору, яку визначають	Загальна	Водорозчинна
1	2	3
Основний реагент	Маніт	Маніт
Реактиви	Перекис водню, 30 %	Соляна кислота, 0,5 моль/дм ³ , перекис водню, 30 %
Методика визначення (покроково)	<p>1. Відбирають 25 см³ отриманого екстракту і поміщають у склянку об'ємом 100 см³.</p> <p>2. Додають 5 см³ розчину 30 % перекису водню.</p> <p>3. Накривають склянку годинниковим склом. Дають відбутися окисненню за кімнатної температури упродовж однієї години. Потім поступово доводять розчин до кипіння і кип'ятять упродовж 30 хв.</p>	<p>1. Відбирають 25 см³ отриманого екстракту і поміщають у склянку об'ємом 100 см³.</p> <p>2. Додають 5 см³ розчину соляної кислоти 0,5 моль/дм³.</p> <p>3. Додають 5 см³ розчину 30-го % перекису водню.</p> <p>4. Накривають склянку годинниковим склом. Дають відбутися окисненню за кімнатної температури упродовж однієї години.</p>

органічних речовин з проб добрив

органічних речовин елементів, присутніх у хелатній або складній формі			
ДОБРИВА З МІКРОЕЛЕМЕНТАМИ Методи визначення вмісту бору СТ КЕВ 3363-81			Вилучення водорозчинних мікроелементів з добрив та видалення органічних сполук з екстрактів добрив EN 16962:2018
Спалювання	Спалювання	Окиснення	Окиснення
Загальна	Загальна	Загальна	Водорозчинна
4	5	6	7
Маніт	Кармінова кислота	Азотин Н	–
Соляна кислота, 6 моль/дм ³ , фенолфталеїн, 0,1% спиртовий, окис кальцію		Соляна кислота, 7 моль/дм ³	Перекис водню, 30 %, соляна кислота, 12 моль/дм ³
<p>1. Пробу масою 50–100 г розтирають у ступці і просіюють через сито. Відбирають і зважують з похибкою не більше 0,001 г наважку масою близько 2 г – при вмісті бору понад 0,1 % і близько 5 г – при вмісті бору менше 0,1 %.</p> <p>2. Пробу поміщають в чашку для випарювання, додають 0,2 г окису кальцію на грам проби, змочують водою, ретельно перемішують, випарюють насухо.</p>		<p>1. 10 г проби зважують з похибкою не більше 0,1 г, переносять у склянку місткістю 400 см³, додають близько 100 см³ води, 10 см³ розчину соляної кислоти концентрацією 7 моль/дм³.</p> <p>2. Нагрівають до кипіння і кип'ять близько 5 хв. Розчин охолоджують, кількісно переносять в мірну колбу місткістю 250 см³, доводять</p>	<p>1. Відбирають 25 см³ отриманого екстракту і поміщають у склянку об'ємом 100 см³.</p> <p>2. Додають 5 см³ розчину 30 % перекису водню.</p> <p>3. Накривають склянку годинниковим склом. Дають відбутися окисненню за кімнатної температури упродовж однієї години. Потім поступово доводять розчин до кипіння і кип'ять протягом 30 хв.</p>

1	2	3
	<p>4. Якщо необхідно, додають до розчину ще 5 см³ перекису водню, як тільки він охолоне. Потім кип'ятять, щоб видалити надлишок перекису водню.</p> <p>5. Дають охолонути і кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 50 см³ і доводять об'єм розчину до мітки. Фільтрують, якщо необхідно</p>	<p>Потім поступово доводять розчин до кипіння і кип'ятять протягом 30 хв.</p> <p>5. Якщо необхідно, додають до розчину ще 5 см³ перекису водню, як тільки він охолоне. Потім кип'ятять, щоб видалити надлишок перекису водню.</p> <p>6. Дають охолонути і кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 50 см³ і доводять об'єм розчину до мітки. Фільтрують, якщо необхідно</p>

Закінчення додатка 5.Б

4	5	6	7
<p>3. Обережно прожарюють за температури 450°C упродовж 3 год.</p> <p>4. Залишок охолоджують, додають 10 см³ 6 моль/дм³ розчину HCl.</p> <p>5. Нагрівають на водяній бані під годинниковим склом упродовж 15 хв, переносять у склянку місткістю 400 см³, додають кілька крапель розчину фенолфталеїну, розбавляють водою до об'єму 100 см³ і перемішують</p>		<p>об'єм водою до мітки, перемішують і фільтрують через сухий фільтрувальний папір середньої щільності в суху посудину</p>	<p>4. Якщо екстракт все ще помітно забарвлений завдяки наявним органічним речовинам, після охолодження до нього додають ще 5 см³ розчину перекису водню. Потім кип'ятять, щоб видалити надлишок перекису водню.</p> <p>5. Дають охолонути і кількісно переносять в мірну колбу об'ємом 50 см³, додають 2,5 см³ розведеної азотної кислоти, доводять до мітки</p>

Порівняння основних

Показник	REGULATION (EC) No 2003/2003 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 13 October 2003 ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ БОРУ В ДОБРИВАХ	
Вміст бору в добриві	Понад 10% (можливе визначення меншої кількості за умови розведення)	
Спосіб	ТИТРОМЕТРИЯ	ТИТРОМЕТРИЯ
Форма бору, яку визначають	Загальна	Водорозчинна
1	2	3
Методика визначення (покроково)	<p>1. У склянку місткістю 400 см³ поміщають аліквоту екстракту, що містить від 2 до 4 мг бору. Додають 150 см³ води. Додають кілька крапель розчину індикатора метилового червоного. (У разі екстракції бору методом 2 розчин підкислюють додаванням 0,5 моль/дм³ соляної кислоти до точки зміни кольору індикатора.) Додають ще 0,5 см³ розчину 0,5 моль/дм³ соляної кислоти. Додають 3 г хлориду натрію.</p> <p>2. Розчин доводять до кипіння, щоб вилучити вуглекислий газ. Дають охолонути.</p> <p>3. Встановлюють склянку з розчином на магнітну мішалку, опускають у розчин попередньо відкалібровані електроди рН-метра та магнітні стержні, вкриті ПТФЕ. Титрування проводять точно до рН 6,3 спочатку розчином 0,5 моль/дм³ гідроксиду натрію, а потім розчином концентрацією 0,025 моль/дм³. Додають 20 г D-маніту, повністю розчиняють і ретельно перемішують. Титрують 0,025 моль/дм³ розчином гідроксиду натрію до рН 6,3 (стабільність забарвлення близько 1 хв).</p>	

етапів визначення бору

ДОБРИВА З МІКРОЕЛЕМЕНТАМИ Методи визначення вмісту бору СТ КЕВ 3363-81		
Від 0,03 до 2,0 % Від 0,03 до 2,0 %		Від 0,01 до 0,008 %
ТИТРОМЕТРИЯ	ФОТОМЕТРИЯ	ФОТОМЕТРИЯ
Загальна	Загальна	Загальна
4	5	6
<p>1. Розчин нагрівають до кипіння, нейтралізують розчином гідроксиду натрію концентрацією 2 моль/дм³, залишають на киплячій водяній бані на 5 хв, охолоджують, переносять в мірну колбу місткістю 250 см³, доводять об'єм водою до мітки, перемішують і фільтрують через фільтр середньої щільності в сухий посуд, відкидаючи перші 10–20 см³ фільтрату.</p> <p>2. 100 см³ фільтрату відбирають у склянку місткістю 250 см³, додають кілька крапель розчину метилового червоного, підкислюють розчином соляної кислоти концентрацією 0,5 моль/дм³, і додають розчин гідроксиду натрію концентрацією</p>	<p>1. У кварцовий тигель відбирають таку кількість фільтрату випробуваного розчину, щоб у ньому містилося не більше 0,1 мг бору, додають 1 см³ розчину фосфорної кислоти, випарюють насухо при температурі 150–180°C.</p> <p>2. Охолоджують, додають одну краплю соляної кислоти, 5 см³ розчину 1 сірчаної кислоти і після закінчення 5 хв 5 см³ розчину кармінової кислоти, а потім залишають на 1 год в ексікаторі з розчином 2 сірчаної кислоти.</p> <p>3. Після закінчення часу вимірюють оптичну щільність досліджуваного розчину по відношенню до води і за градувальним графіком визначають вміст бору в міліграмах</p>	<p>1. Для приготування випробуваного розчину 10 г проби зважують з похибкою не більше 0,1 г, переносять у склянку місткістю 400 см³, додають близько 100 см³ води, 10 см³ розчину соляної кислоти концентрацією 7 моль/дм³, нагрівають до кипіння і кип'ятять близько 5 хв.</p> <p>2. Розчин охолоджують, кількісно переносять в мірну колбу місткістю 250 см³, доводять об'єм водою до мітки, перемішують і фільтрують через сухий фільтрувальний папір середньої щільності в сухий посуд.</p> <p>3. У мірну колбу місткістю 100 см³ відбирають 5 см³ випробуваного розчину, розбавляють водою до об'єму 40 см³.</p>

1	2	3

Закінчення додатка 5.В

4	5	6
<p>0,05 моль/дм³, доводячи рН розчину до 6,3 за рН-метром.</p> <p>3. Потім додають 5 г маніта і титрують розчином гідроксиду натрію концентрацією 0,05 моль/дм³ до отримання рН розчину 6,3. Подальше додавання маніта не має змінювати рН розчину</p>		<p>4. Додають 10 см³ буферного розчину, 5 см³ розчину ди-На-ЕДТА перемішують, додають 20 см³ розчину азотину Н, доводять об'єм водою до мітки і перемішують.</p> <p>5. Розчин витримують упродовж не менше 3 год в темному місці при температурі (20 ± 2)°С і вимірюють оптичну щільність розчинів порівняння по відношенню до розчину, приготовленого тим самим способом, але такого, що не містить бору</p>

Порівняння основних етапів екстракції бору

Показник	REGULATION (EC) № 2003/2003 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 13 October 2003 ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ БОРУ В ДОБРИВАХ	
Вміст бору у добриві	Понад 10 % (можливе визначення меншої кількості за умови розведення)	
Форма бору, яку визначають	Загальна	Водорозчинна
1	2	3
Екстракція	Кип'ятіння з розчином соляної кислоти	Екстракція у воді за температури 20°C
Розчин для екстракції бору	$c(\text{HCl})=6 \text{ моль/дм}^3$	Бідистильована вода
Наважка добрива	1 – 2 г	1 – 2 г
Реактиви	Соляна кислота (HCl), 6 моль/дм ³ ; 0,5 моль/дм ³ . Розчин гідроксиду амонію (NH ₄ OH, ρ ₂₀ = 0,9 г/см ³)	Вода дистильована. Соляна кислота (HCl), 6 моль/дм ³ ; 0,5 моль/дм ³ .
Основні етапи екстракції	1. Зважують 1 г або 2 г добрива з точністю до 1 мг залежно від заявленого вмісту бору в продукті. 2. За необхідності зволожують зразок невеликою кількістю води, обережно додають розведену соляну кислоту з розрахунку 10 см ³ на 1 г добрива, а потім додають близько 50 см ³ води.	1. Зважують 1 г або 2 г добрива з точністю до 1 мг залежно від заявленого вмісту бору в продукті. Поміщають досліджуваний зразок у колбу об'ємом 500 см ³ .

за європейськими стандартами

EN 16962:2018 Вилучення водорозчинних мікроелементів з добрив та видалення органічних сполук з екстрактів добрив	EN 16964:2018 Вилучення загальних мікроелементів з добрив за допомогою «царської горілки»
Вміст мікроелементів $\leq 10\%$ ($5 \pm 0,005$) г, вміст мікроелементів $> 10\%$ ($2 \pm 0,002$) г	Вміст мікроелементів $\leq 10\%$ ($3 \pm 0,003$) г, вміст мікроелементів $> 10\%$ ($1 \pm 0,001$) г
Водорозчинна	Загальна
4	5
Екстракція у воді за температури 20°C. Екстракти підкислюють після екстракції, щоб уникнути гідролізу. Органічні речовини при необхідності видаляють кип'ятінням після додавання перекису водню	Екстракція в суміші азотної та соляної кислоти при нагріванні
Вода дистильована	с(HCl)=12 моль/дм ³ с(HNO ₃)= 14,3 моль/дм ³
2 ± 0,002 г	2 ± 0,002 г
Вода дистильована. Азотна кислота (HNO₃), с=14,3 моль/дм ³ .	Вода дистильована. Соляна кислота (HCl) с=12 моль/дм³. Азотна кислота (HNO₃), с=14,3 моль/ дм ³
1. Зважують (2 ± 0,002) г добрива. Поміщають досліджуваний зразок у колбу об'ємом 1000 см ³ . 2. Додають до колби з досліджуваним зразком (500 ± 0,5) см ³ води. Або 1. Зважують (5 ± 0,005) г добрива. Поміщають досліджуваний зразок у колбу об'ємом 500 см ³ .	1. У колбу з досліджувальним зразком додають 0,5 – 1 см ³ води та 21 см ³ соляної кислоти, після чого обережно, по краплях, додають 7 см ³ азотної кислоти, уникаючи спінювання суміші. 2. До колби приєднують зворотний холодильник і залишають стояти при кімнатній температурі доки не завершиться кипіння.

1	2	3
<p>Основні етапи екстракції</p>	<p>3. Накривають склянку годинниковим склом і перемішують. Доводять до кипіння на плитці і кип'яють 30 хв. Дають охолонути, періодично помішуючи.</p> <p>4. Кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 500 см³. Доливають водою до риски і ретельно перемішують.</p> <p>5. Фільтрують через сухий фільтр у суху ємність. Відкидають першу порцію. Екстракт має бути абсолютно прозорим</p>	<p>2. Додають до колби з досліджуваним зразком близько 400 см³ води. Ретельно закупають.</p> <p>3. Енергійно вручну струшують для рівномірного розподілу зразка, потім ставлять колбу на шейкер і струшують упродовж 30 хв. Доливають водою до риски і ретельно перемішують</p>

4	5
<p>2. Додають до колби з досліджуваним зразком ($250 \pm 0,2$) см³ води. Далі процедура проводиться для двох зразків однаково.</p> <p>3. Щільно закривають колбу та енергійно вручну струшують для рівномірного розподілу зразка. Потім ставлять колбу на шейкер і струшують упродовж 60 хв. Доливають водою до мітки і ретельно перемішують.</p> <p>4. Відфільтровують екстракт, і відкидають першу порцію фільтрату (приблизно 20 см³). 20 см³ екстракту поміщають у мірну колбу об'ємом 25 см³, додають 2,5 см³ розведеного розчину азотної кислоти, заливають водою і добре перемішують</p>	<p>3. Після завершення кипіння від температури реакції. Переносять установку на нагрівальний прилад, регулюючи його температуру так, щоб конденсаційна зона займала не більше третини довжини зворотного холодильника. І продовжують нагрівання протягом 2 год.</p> <p>4. Після проведення реакції суміш охолоджують і вливають через холодильник 10 см³ води.</p> <p>Для зразків із вмістом бору <10 % суміш переносять в колбу 150 см³ і розбавляють водою до мітки. Тестовий розчин відповідає 50-кратному розведенню зразка.</p> <p>Для зразків із вмістом бору > 10 % суміш переносять кількісно в колбу 500 см³ і розбавляють водою до мітки. Випробуваний розчин відповідає 500-кратному розведенню зразка.</p>

**ВИЗНАЧЕННЯ БОРУ В СУПЕРФОСФАТАХ
ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ КАРМІНУ****Реактиви:**

- 1) кармінова кислота, 0,1 % розчин в сірчаній кислоті $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$;
- 2) сірчана кислота, 20 % розчин;
- 3) стандартний розчин борної кислоти, 25 мкг/см^3 бору (0,1425 г H_3BO_3 розчиняють в 1 дм^3 20% H_2SO_4);
- 4) хлорне залізо, 10 % розчин;
- 5) вуглекислий кальцій.

Проведення аналізу

5 г проби поміщають в колбу місткістю 500 см^3 , додають 250 см^3 дистильованої води та збовтують протягом 30 хв. Потім додають 60 см^3 10 % розчину хлористого заліза, 5 г вуглекислого кальцію і знову збовтують протягом 10 хв.

Розчин фільтрують у мірну колбу місткістю 500 см^3 і доводять до мітки дистильованою водою. Із отриманого розчину відбирають в колбу ємністю 100 см^3 піпеткою: а) 20 см^3 – для проби з вмістом бору 2 %; б) 10 см^3 – для проби з вмістом бору 4 %; в) 1,5 см^3 – для проби з вмістом бору 6 %. Доводять до мітки сірчаною кислотою і добре перемішують.

У циліндр місткістю 50 см^3 вносять 20 см^3 0,01 % розчину кармінової кислоти і розбавлений розчин проби в кількості: а) 2,5 см^3 – для проби, що містить 2 % бору; б) 3 см^3 – для проби, що містить 4 % бору; в) 2 см^3 – для проби, що містить 6 % бору. Доливають піпеткою 20 % сірчаною кислотою до об'єму 23 см^3 , перемішують протягом 1 хв і залишають стояти на 1 год. Розчин фотометрирують у кюветі з довжиною оптичного шляху 2 см. Як розчин порівняння застосовують розчин, що складається з 20 см^3 кармінової кислоти і 3 см^3 20% сірчаної кислоти. Вміст бору вираховують за попередньо побудованим калібрувальним графіком.

Побудова калібрувального графіка

У циліндри місткістю 50 см³ вносять 20 см³ 0,01 % розчину кармінової кислоти і стандартні розчини бору, що містять 0; 5; 10; 15; 20; 25 мкг. Доливають у циліндри піпеткою 20 % сірчану кислоту до об'єму 25 см³, добре перемішують, залишають стояти на 1 год і потім фотометриують.

Точність методу ± 10 % (відн.).

ВИЗНАЧЕННЯ БОРУ У ФОСФАТНИХ І КОМПЛЕКСНИХ ДОБРИВАХ

Цей метод використовують при вмісті бору понад 0,1 %.

Реактиви:

- 1) метанол чистий;
- 2) сірчана кислота, яка не містить бору;
- 3) гідроксид натрію, 0,01; 0,02 і 0,5 н. розчини;
- 4) суспензія гідроксиду кальцію;
- 5) фенолфталеїн, 0,1% метанольний розчин;
- 6) бромкрезоловий пурпуровий, 0,1% метанольний розчин.

Проведення аналізу

Пробу фосфатного добрива дрібно розтирають в агатовій ступці. Наважку 1–2 г поміщають в реакційну колбу і додають 4 см³ води та 45 см³ метанолу. Для аналізу мінеральних добрив наважку 1–2 г змішують в платиновій чашці з такою самою кількістю гідроксиду кальцію та нагрівають 30 хв у муфельній печі за температури 600 °С. Охолоджений залишок змивають 4 см³ води і 45 см³ метанолу в реакційну колбу.

Для відгонки борнометилового ефіру використовують установку, зображену на рис. 1.

Закривають кран з'єднувальної трубки, що веде до випаровувача метанолу 1, пропускають холодну воду у зворотний холодильник 3 і після встановлення термометра та лійки обережно через останню в реакційну колбу 2 по краплях додають 4 см³ сірчаної кислоти (1,84 кг/м³). Для уникнення перегріву в місці капання кислоти, колбу одночасно злегка струшують. Якщо температура підвищиться понад 50 °С, то додавання сірчаної кислоти зупиняють і продовжують лише після охолодження розчину. Потім підставляють під змійовиковий холодильник 4 мірну колбу ємністю 50 см³, в якій міститься 10 см³ 0,5 н. розчину гідроксиду натрію для омилення борнометилового ефіру, куди додають дві-три краплі фенолфталеїну, після чого пропускають через установку випаровування

метанолу; одночасно із зворотного холодильника спускають холодну воду. Нагрів бані випаровувача метанолу регулюють так, щоб суміш борнометилевої ефір – метанол надходила із холодильника швидкими краплями. Температура при цьому не має підніматися вище 75°C . Під час дистиляції струшують колбу. Після 10-хвилинної дистиляції охолоджений до кімнатної температури розчин доводять до мітки дистилюваною водою, що необхідно в тому випадку, коли бор має визначатися в аліквотних частинах дистиляту.

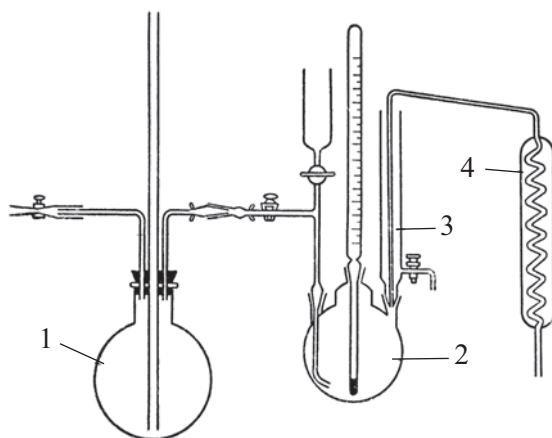


Рис. 1. Прилад для дистиляції борнометилового ефіру:

1 – випарювач метанолу; 2 – реакційна колба із кварцу;
3 – зворотний холодильник; 4 – змійовиковий холодильник

Для титрування використовують весь дистилят, що переливають у дві колби Ерленмейера об'ємом 100 см^3 , та випарюють на водяній бані метанол при пропусканні очищеного повітря. Після додавання $5\text{--}10\text{ см}^3$ води титрують спочатку луг до нейтральної реакції по метиловому червоному $0,5\text{ н.}$ розчином соляної кислоти, потім підкислюють суміш $0,5\text{ н.}$ соляною кислотою (приблизно $0,3\text{ см}^3$), кип'ятять 30 хв для видалення вуглекислого газу і дуже точно нейтралізують ще гарячий розчин $0,02$ або $0,01\text{ н.}$ розчином гідроксиду натрію.

Колбу з розчином для титрування закривають пробкою з трубкою з натронним вапном, розчин охолоджують під струменем холодної води та додають до нього 3 см³ холодного насиченого розчину маніту. Відстоюють три хвилини та додають чотири краплі індикатора бромкрезолового пурпурового та титрують 0,02 або 0,01 н. розчином гідроксиду натрію до переходу забарвлення в червоно-фіолетовий колір. Один кубічний сантиметр 0,01 н. розчину гідроксиду натрію відповідає 0,1081 мг бору.

Для аналізу проб, що містять велику кількість бору (концентрати та мінерали бору), варто брати меншу наважку або концентрованіший луг (1 н.) та із 100 см³ дистилату відбирати аліквотну частину.

КОЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ БОРУ У ФОСФАТНИХ І КОМПЛЕКСНИХ ДОБРИВАХ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ АНТРИМІДУ

Визначення бору з антримідом проводять при вмісті бору не менше 0,1 %. Борна кислота з антримідом утворює сполуку блакитного кольору.

Реактиви:

- 1) метанол;
- 2) сірчана кислота, яка не містить бору;
- 3) гідроксид натрію, 0,01; 0,02 і 0,5 н. розчини;
- 4) суспензія гідроксиду кальцію, 0,1 н. розчин;
- 5) фенолфталеїн, 0,1 % метанольний розчин;
- 6) бромкрезоловий пурпурний, 0,1 % метанольний розчин;
- 7) антримід, стандартний розчин.

Проведення аналізу

Пробу обробляють згідно з додатком 7, та проводять дистиляцію борнометилового ефіру. Для колориметричного визначення використовують аліквотну частину дистиляту. При наважці проби 1 г, вміст бору в якій більше 0,01 %, дистилят (50 см³) переносять у мірну колбу ємністю 100 см³ і доливають до мітки метанолом. Для аналізу відбирають відповідну кількість.

Для омилення борнометилового ефіру використовують 10 см³ 0,1 н. суспензії гідроксиду кальцію. На відміну від об'ємного методу розчин індикатора не застосовують. Кінець дистиляції визначають по індикаторному паперу. Якщо середовище все ще лужне, то додають трохи твердого гідроксиду кальцію (це буває нечасто, наприклад, у випадку неповного видалення вуглекислого газу).

Для колориметричного визначення відбирають відповідну кількість дистиляту (2, 3, 5 або 10 см³ розчину) та поміщають його в реакційний кварцовий посуд ємністю 15–20 см³. Розчин випарюють на водяній бані насухо. Після цього ґрунтові солі розчиняють у 2 см³ сірчаної кислоти, яку повільно приливають по стінках за

обертання реакційної склянки, додають 2 см³ розчину антриміду та перемішують вміст склянки (найкраще способом пропускання повітря через капіляр з тонким вістря). Для інтенсифікації забарвлення переносять склянку з розчином у сушильну шафу на 3 год, після охолодження розчин переливають в мірну колбу місткістю 10 см³, обмивають склянку концентрованою сірчаною кислотою та доводять цією кислотою розчин до мітки. Стандартним розчином слугує розчин, який вміщує 5 см³ 0,01% розчину антриміду в сірчаній кислоті і 2 см³ концентрованої сірчаної кислоти, який обробляється однаково з аналізованим розчином. Вимірювання проводять на фотоколориметрі в кюветі з довжиною оптичного шляху 10 мм.

Вміст бору в пробі визначають за калібрувальним графіком для стандартних розчинів у координатах інтенсивність забарвлення – концентрація (рис. 1).

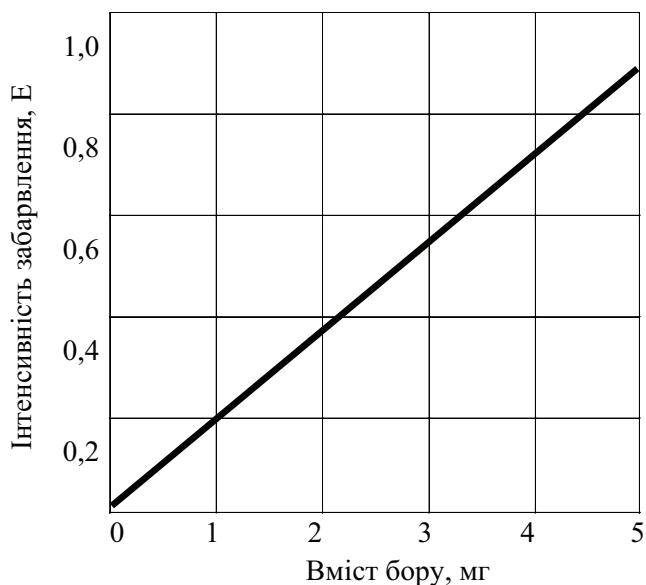


Рис. 1. Інтенсивність забарвлення розчину комплексу борна кислота – антримід залежно від вмісту бору

Список використаних джерел

1. *Regulation (EC) N° 2003/2003* of the European Parliament and of the council of 13 October 2003 relating to fertilisers.
2. *Regulation (EU) 2019/1009* of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 laying down rules on the making available on the market of EU fertilising products and amending Regulations (EC) No 1069/2009 and (EC) No 1107/2009 and repealing Regulation (EC) No 2003/2003.
3. *EN 16962:2018 Fertilizers - Extraction of water soluble micronutrients in fertilizers and removal of organic compounds from fertilizer extracts.*
4. *EN 16964:2018 Fertilizers - Extraction of total micro-nutrients in fertilizers using aqua regia.*
5. *EN 17041:2018 Fertilizers - Determination of boron in concentrations ≤ 10 % using spectrometry with azomethine-H.*
6. *EN 17042:2018 Fertilizers - Determination of boron in concentrations > 10 % using acidimetric titration.*
7. *EN ISO 14820-2:2019 Fertilizers and liming materials – Sampling and sample preparation - Part 2: Sample preparation.*
8. *Miwa, K., Fujiwara, T. (2010). Boron transport in plants: coordinated regulation of transporters. Annals of Botany. 105: 1103–1108. doi: 10.1093/aob/mcq044.*
9. *Shireen, F., Nawaz, M., Chen, C., Zhang, Q., Zheng, Z., Sohail, H., Sun, J., Cao, H., Huang, Y., Biel, Z. (2018). Boron: Functions and Approaches to Enhance Its Availability in Plants for Sustainable Agriculture. Int. J. Mol. Sci. 19(7): 1856–1876. doi: 10.3390/ijms19071856.*
10. *Brdar-Jokanović, M. (2020). Boron Toxicity and Deficiency in Agricultural Plants. Int. J. Mol. Sci. 21(4): 1424–1244. doi: 10.3390/ijms21041424.*
11. *Atique-ur-Rehman, Muhammad Farooq, Abdul Rashid, Faisal Nadeem, Sabine Stuerz, Folkard Asch, Richard, W. Bell, Kadambot, H. M. (2018). Boron nutrition of rice in different production systems. A review. Agronomy for Sustainable Development. 38: 25–45.*
12. *Zehirov, G.T., Georgiev, G.I. (2003). Effects of boron starvation on the apoplastic and total solute concentrations influencing nodule growth and acetylene reduction rate. Bulg J. Plant Physiol. 29: 367–373.*
13. *Rerkasem, B., Jamjod, S. (2004). Boron deficiency in wheat. A review. Field Crops Research. 89: 173–186.*

14. Diana, G. (2006). Boron in the soil, from deficit to toxicity. *Informatore Agrario*. 62: 54–58.
15. Evans, L. J. (1987). Retention of boron by agricultural soils from Ontario. *Canadian Journal of Soil Science*. 67: 33–42.
16. US Borax Inc. Functions of boron in plant nutrition (2009). [Online] Available: <http://www.borax.com/agriculture/files/an203.pdf> [August 15 2010].
17. Волошин М. Д., Черненко Я. М., Іванченко А. В., Олійник М. А. Технологія неорганічних речовин. Частина 3. Мінеральні добрива : навчальний посібник. Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2016. 354 с.
18. Wu, M. (1986). A study on boron deficiency in soybean. *Soybean Science*. 5: 167–174.
19. Ogner, G. (1980). Automatic determination of boron in water samples and soil extracts. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 11: 1209–1219.
20. Parker, D. R., Gardner, E. H. (1981). The determination of hotwater-soluble boron in some acid Oregon soils using a modified azomethine-H procedure. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 12: 1311–1322.
21. Kaplan, D. I., Burkman, W., Adriano, D. C., Mills, G. L., Sajwan, K. S. (1990). Determination of boron in soils containing inorganic and organic boron sources. *Soil Science Society of America Journal*. 54: 708–714.
22. Offiah, O., Axley, J. H. (1988). Improvement of boron soil test. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 19: 1527–1542.
23. McGeehan, S. L., Topper, K. & Naylor, D. V. (1989). Sources of variation in hot water extraction and colorimetric determination of soil boron. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 20: 1777–1786.
24. Sah, R. N., Brown, P. H. (1997). Techniques for boron determination and their application to the analysis of plant and soil samples. *Plant and Soil*. 193: 15–33.
25. Evans, S., Krahenbuhl, U. (1994). Boron analysis in biological material – microwave digestion procedure and determination by different methods. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 349: 454–459.
26. Spiers, G. A., Evans, L. J., McGeorge, S. W., Moak, H. W., Su, C. (1990). Boron analysis of soil solutions and plant digests using a photodiode-array equipped ICP spectrometer. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 21: 1645–1661.
27. Kavipurapu, C. S., Gupta, K. K., Dasgupta, P., Chatterjee, N., Pandey, L. P. (1993). Determination of boron in steels by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Analysis*. 21: 21–25.

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ЗОСИМОВ Володимир Дмитрович
ЖУКОВА Ярослава Фрідріхівна
ДМИТРЕНКО Ольга Василівна
КОВАЛЬОВА Світлана Петрівна
СОБКО Володимир Іванович
КОЖЕВНІКОВА Валентина Леонідівна
БЕРЕЗЮК Людмила Костянтинівна
ЛИТВИНЕНКО Надія Михайлівна
ПЕТРИЩЕНКО Сергій Станіславович
КИРИЛЬЧУК Анжела Миколаївна
ДЗЮБАН Микола Віталійович
МОЛДАВАН Ліля Павлівна

ВИЗНАЧЕННЯ БОРУ

В ДОБРИВАХ ТА ОРГАНОГЕННИХ ҐРУНТАХ.

МЕТОДИ ТА ЇХ ПОРІВНЯННЯ

Редактор
І.М. Баланчук

Комп'ютерна верстка
Л.О. Гордієнко

Підписано до друку 05.08.2021. Формат
Папір офс. Гарнітура «Таймс». Друк офс.
Ум. друк. арк. 4,65. Обл.-вид. арк. 5,5.
Наклад 100 пр. Зам. № 2021-15.

Державне видавництво «Аграрна наука» НААН
Свідоцтво про державну реєстрацію № 4116 від 21.07.2011 р.
вул. Васильківська, 37, м. Київ, 03022
Тел. (044) 257-85-27
E-mail: agrarnanauka@ukr.net

Віддруковано у друкарні ТОВ «Видавництво «Барми»
вул. Кирилівська, буд. 86, м. Київ, 04080
Тел. (067) 219-36-49