

НОВЫЕ СПОСОБ И МЕТОДИКА ПРЯМОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ В УГЛЕАММОНИЙНОЙ ВЫТЯЖКЕ ИЗ КАРБОНАТНЫХ ПОЧВ

Ю.М. Логинов, к.б.н., ВНИИА

Предложены новые способ и методика прямого определения подвижных форм фосфора и калия в углеаммонийной вытяжке из карбонатных почв. Способ не требует осветления окрашенной органическими соединениями почвенной вытяжки при определении фосфора. Диоксид углерода, выделяющийся при взаимодействии окрашивающего реактива (молибдат аммония) с почвенной вытяжкой, и, мешающий спектрофотометрированию при определении фосфора, удаляют вакуумированием. После вакуумирования спектрофотометрирование окрашенных в синий цвет растворов при определении фосфора проводят в спектральном диапазоне 898-900 нм. Почвенную вытяжку, оставшуюся после отбора аликвоты для определения фосфора, анализируют на содержание калия пламенно-фотометрическим методом в спектральном диапазоне 768 нм. Предложенный способ может с успехом применяться при проведении массовых анализов почв на указанные показатели.

Ключевые слова: почва, химический анализ, фосфор, калий, спектрофотометрия, пламенная фотометрия, вакуумирование, углеаммонийная вытяжка из почв.

Извлечение подвижных форм фосфора и калия 1%-ной углеаммонийной вытяжкой из карбонатных почв [1] сопровождается извлечением гуминовых соединений, окрашивающих почвенную вытяжку в коричневые цвета. Это мешает спектрофотометрированию при определении фосфора в спектральном диапазоне 710 нм, предписываемом при анализе указанного элемента по ГОСТ 26205-91 [1]. Поэтому предварительно вытяжку обесцвечивают перманганатом калия с серной кислотой при нагревании [2]. Однако в органической компоненте вытяжки содержится органически связанный фосфор, который при обесцвечивании вытяжки переходит в минеральную форму, завышая тем самым показатель обеспеченности растений этим элементом [3, 4]. Правильнее обесцвечивание указанной почвенной вытяжки проводить активированным углём, специально очищенным от примесей [5]. Однако процедура очистки длительна и кропотлива.

В середине 90-х годов прошлого века в ЦИНАО исследовали и установили [3], что окраска гуминовых соединений практически не мешает определению фосфора при спектрофотометрировании фосфорно-молибденовой сини в спектральном диапазоне 898-900 нм. На основании этих работ был разработан и утверждён ОСТ 10 256-2000 [7], в котором описано измерение концентраций подвижных минеральных форм фосфора прямым способом без окисления органической компоненты углеаммонийной вытяжки из почв с использованием автоанализаторов проточного типа. Однако, применение предложенного способа при ручном или механизированном варианте определения фосфора не совсем удобно, так как при смешивании окрашивающего реактива, содержащего кислоту, с карбонатом аммония почвенной вытяжки выделяются пузырьки диоксида углерода, которые осаждаются на стенках оптической кюветы, искажая измерение оптической плотности раствора. В автоматизированном варианте определения фосфора эти пузырьки воз-

духа автоматически удаляются перед поступлением в проточную кювету спектрофотометра [4].

Цель исследования – разработать новый метод прямого определения подвижных форм фосфора и калия в карбонатных почвах.

Предложенные ниже способ и методика прямого определения подвижных форм фосфора и калия в углеаммонийной вытяжке из карбонатных почв в ручном варианте устраняют указанный недостаток.

Методика. Для устранения эффекта осаждения пузырьков диоксида углерода на стенках оптической кюветы при неавтоматизированном варианте анализа фосфора был предложен способ предварительного вакуумирования окрашенных фосфорно-молибденовой синью растворов и измерению их оптической плотности в спектральном диапазоне 898-900 нм.

Для этого была сконструирована новая технологическая кассета КТМ, совместимая с комплектом оборудования для поточных линий агрохиманализов (КОПЛА). Кассета (рис. 1) содержит 10 термостойких стаканов объёмом 100 см³ с шагом 45 мм.

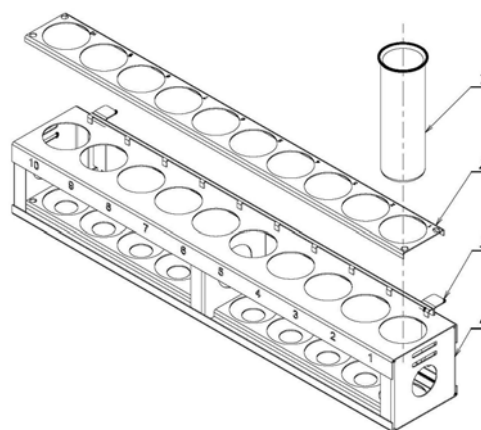


Рис. 1. Кассета КТМ: 1 – термостойкий стакан; 2 – планка для подъёма стаканов; 3 – ручка гребёнки для фиксации стаканов; 4 – каркас кассеты

Она приспособлена для работы с десятипозиционным дозатором ДЖ-10 и десятипозиционным дозатором-отборником ДОАЖ-10. Ёмкости кассеты закрывают общей вакуумной крышкой ККВ (рис. 2), герметично уплотняющей каждую отдельную ёмкость. У крышки есть общий коллектор, имеющий вакуумное соединение с каждой отдельной ёмкостью, а также соединение с вакуумным насосом. Ёмкости кассеты легко вынимаются из гнезд общей планкой, а при выливании жидкости жёстко фиксируются общей гребёнкой.

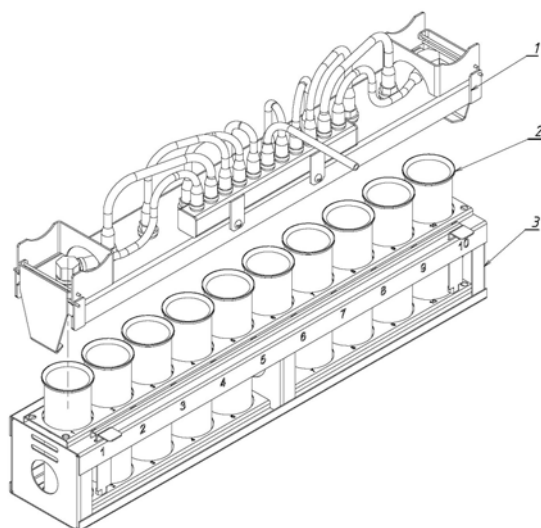


Рис. 2. Кассета КТМ и крышка ККВ в сборе:
1 – крышка; 2 – термостойкий стакан; 3 – кассета

Технология и методика прямого измерения концентраций подвижных минеральных форм фосфора и калия в углеаммонийной вытяжке из почв (не автоматизированный вариант). Получение вытяжки из почвы. На весах ВН-512 или аналогичных отвешивают пробы почвы массой 5 г с погрешностью взвешивания 0,1 г, пересыпают в емкости кассет КММ или КБМ и дозатором ДЖ-10 или аналогичным приливают 100 см³ экстрагирующего раствора (1 %-ный карбонат аммония с рН 9,0), приготовленного по ОСТ 10 256-2000, п. 9.2.1. [6].

Для экономии реактивов массу навесок пробы почвы и объем экстрагирующего раствора можно пропорционально уменьшить.

Содержимое кассет закрывают крышками ККМ (при этом на резиновую ленту предварительно накладывают полиэтиленовую пленку) и взбалтывают в течение 5 мин. на взбалтывателе БЭ-1 или ВВ-1. Затем кассеты с содержимым оставляют в вертикальном положении на 18-20 ч. При невозможности обеспечения в лабораторном помещении температуры, указанной в ОСТ 10 256-2000, технологические кассеты с содержимым помещают на указанное время в термостат с автоматическим поддержанием температуры $24^{\circ}\text{C} \pm 0,12^{\circ}\text{C}$.

После этого их встряхивают вручную, и содержимое емкостей кассеты КММ или КБМ фильтруют через бумажные фильтры в технологические кассеты КСМ с использованием блока фильтрования БФМ-2.

Измерение концентраций фосфора. Для определения фосфора в емкости технологической кассеты КТМ дозатором Ключникова заливают 35 см³ реактива Б, приготовленного по ОСТ 10 256-2000, п. 9.2.2.2.

Десятипозиционным дозатором-отборником ДОАЖ-10 отбирают из емкостей технологической кассеты КСМ по 15 см³ почвенных фильтратов и заранее залитых в такие же кассеты КСМ градуировочных растворов, приготовленных по ОСТ 10 256-2000, п. 9.2.6. Отобранные дозы переносят в емкости технологической кассеты КТМ, содержащие реактив Б.

Далее кассету КТМ закрывают вакуумной крышкой ККВ и откачивают выделяющийся диоксид углерода мембранным вакуумным насосом МВНК 2×2 в течение 5 мин.

Окрашенные растворы фотометрируют в спектральном диапазоне 900 нм не раньше чем через 15 мин и не позднее чем через 60 мин после добавления реактива Б, используя кювету с базой не менее 20 мм.

Если необходимо измерять концентрацию фосфора в почвенных вытяжках, сильно окрашенных гуминовыми соединениями, оптическая плотность которых превышает 0,200 Е (база кюветы 10 мм, $\lambda = 710$ нм), вначале проводят фотометрирование раствора как указано выше, затем отбирают 15 см³ той же вытяжки и к отобранной пробе добавляют 35 см³ реактива, приготовленного по ОСТ 10 256-2000, п. 9.2.3.2. Этот реактив не содержит молибдат аммония и сурьмяно-виннокислый калий.

Фотометрирование второго раствора проводят так же, как и первого.

Разность между измерениями, полученными в первом и втором случаях, определит содержание подвижного минерального фосфора в исходной почвенной вытяжке.

Для экономии реактивов объемы отбираемого на анализ фильтрата почвенной вытяжки и реактива Б можно пропорционально уменьшить.

Определение фосфора удобно проводить на фотоэлектрическом фотометре КФК-3-01-“ЗОМЗ” с проточной гидравлической системой и перистальтическим насосом НПСМ-4, разработанными во ВНИИА (рис. 3). Градуировку прибора осуществляют по градуировочным растворам, приготовленным по ОСТ 10 256-2000, п. 9.2.6



Рис. 3. Фотоэлектрический фотометр КФК-3-01-“ЗОМЗ” (слева) с проточной гидравлической системой и перистальтическим насосом НПСМ-4 (справа)

Измерение концентраций калия. Остаток фильтрата в технологических кассетах КСМ после отбора аликвоты для определения фосфора используют для определения калия пламенно-фотометрическим методом.

Для определения калия градуируют прибор с помощью градуировочных растворов, приготовленных по ОСТ 10 256-2000, п. 9.2.6, которые предварительно залиты в емкости кассет КСМ.

В исходных почвенных вытяжках измеряют концентрацию калия согласно инструкции по работе прибора на спектральной длине $\lambda = 768$ нм. Измерение калия удобно проводить на эмиссионном анализаторе “Плазматрон”.

Результаты и их обсуждение. Производственные испытания предлагаемого способа и методики прямого определения подвижных форм фосфора и калия в углеаммонийной вытяжке из карбонатных почв были проведены в агрохимической лаборатории ТОО “AgroComplexExpert” в Республике Казахстан (Акмолинская область, Жаксынський район, с. Жаксы) с 27 апреля по 11 мая 2010 г.

Результаты этих испытаний приведены в таблице.

Определения подвижных форм фосфора и калия в углеаммонийной вытяжке из карбонатных почв способом вакуумирования, мг/кг

Наименование стандартных образцов	Аттестованные значения по фосфору	Оптическая плотность	Концентрации по фосфору	Среднее значение	Аттестованные значения по калию	Полученные данные по калию	Среднее значение
САЧюжП – 01/1 ГСО 9119-2008	14,8	0,078	12,10	12,35	450	433	441,3
		0,082	12,20			444	
		0,084	13,00			447	
	11,1-18,5	0,078	12,10		377-511	441	
		0,088	13,50			347	
САЧкП – 06/4 ОСО № 39002	16	0,081	12,60	12,55	334	340	341,5
		0,078	12,00			338	
		0,079	12,10			341	
	12,0-20,0	0,079	12,10		284-384	407	
		0,081	12,60			407	
САЧкП – 05/3 ОСО № 39102	12,6	0,086	13,00	12,55	398	396	403,3
		0,080	12,50			403	
		0,805	122,5			151	
	9,45-15,75	0,748	111,0		156	142	
		0,719	106,0			143	
САСлП – 05/1 ОСО № 39103	90	0,672	95,0	83,6	125-187	145	145,3
		0,142	20,05			452	
		0,140	20,00			456	
	76,5-125	0,143	20,08		468	477	
		0,130	18,50			462	
САЧкП – 06/2 ОСО 38602	21	0,143	20,08	19,7	368-538	477	461,8
		0,130	18,50			462	
		0,143	20,08			477	
	15,75-26,25	0,143	20,08			477	
		0,130	18,50			462	

Результаты градуировки спектрофотометра для определения фосфора приведены ниже.

Концентрация P_2O_5 , мг/кг	Оптическая плотность, E
8,0	0,054
16	0,116
24	0,181
40	0,271
80	0,597
160	0,946

Приведённые результаты показывают хорошую сходимость с данными ГСО по фосфору и калию.

Предложенные способ и методика прямого определения подвижных форм фосфора и калия в карбонатных почвах значительно упрощают проведение химического анализа на указанные показатели. Организация поточной технологии для массового определения фосфора и калия предложенным способом позволяет выполнять анализ 200 проб почвы за рабочую смену.

Выводы. Предложены новый способ и методика прямого определения подвижных форм фосфора и калия в углеаммонийной вытяжке из карбонатных почв. Производственные

испытания показали хорошие метрологические показатели и производительность предложенного способа.

Представленная работа была выполнена коллективами специалистов ВНИИА им. Д.Н. Прянишникова (г. Москва), ИБП РАН (г. Пущино), ТОО “AgroComplexExpert” (Республика Казахстан).

Литература

1. *Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Мачигина в модификации ЦИНАО*. Почвы, ГОСТ 26205-91. 2. *Пособие по проведению анализов почв и составлению агрохимических картограмм*. – М.: Россельхозиздат, – 1965.-С. 92. 3. Ю.М. Логинов, Л.П. Похлёбкина, А.Н. Стрельцов, Ю.В. Фролов. Новая технология определения фосфора и калия// Агрохимический вестник.- 2001.-№ 3. 4. Ю.М. Логинов, А.Н. Стрельцов. Автоматизация аналитических работ и приборное обеспечение мониторинга плодородия почв и качества продукции растениеводства.- М.: Агробизнесцентр, 2010.- С. 102 – 108. 5. Н.М. Глазунова, Л.П. Похлёбкина, Е.Ф. Кривицкая. Сравнение методов определения подвижных фосфатов в почвах. Химия в сельском хозяйстве.- 1968.-№ 12. 6. *Методика выполнения измерений концентраций подвижных минеральных форм фосфора и калия по технологии ЦИНАО в углеаммонийной вытяжке из почв по Мачигину*. ОСТ 10 256-2000// Сборник отраслевых стандартов. “Почвы. Методы анализа. Методики выполнения измерений концентраций фосфора и калия”.

NEW METHOD AND TECHNIQUE FOR THE DIRECT DETERMINATION OF MOBILE PHOSPHORUS AND POTASSIUM FORMS IN AN AMMONIUM CARBONATE EXTRACT FROM CALCAREOUS SOILS

Yu.M. Loginov

**Pryanishnikov All-Russian Research Institute of Agricultural Chemistry, Russian Academy of Agricultural Sciences,
ul. Pryanishnikova 31a, Moscow, 127550 Russia E-mail: loginov.vniia@mail.ru.**

A new method and technique were proposed for the direct determination of mobile phosphorus and potassium forms in an ammonium carbonate extract from calcareous soils. The method does not require the clarification of soil extract colored with organic compounds in the test for phosphorus. Carbon dioxide, which is released during the interaction of the coloring agent (ammonium molybdate) with the soil extract and interferes with the determination of phosphorus at the spectrophotometric stage, is evacuated under vacuum. After vacuumization, the blue solutions are analyzed photometrically in the spectral range 898–900 nm. The soil extract remaining after removing the aliquot for phosphorus determination is tested for potassium by flame photometry at 768 nm. The proposed method can be successfully used in routine soil analyses for these parameters.

Keywords: soil, chemical analysis, phosphorus, potassium, spectrometry, flame photometry, vacuumization, ammonium carbonate extract from soil.