

НОВОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФОСФОРА И КАЛИЯ В ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖКАХ

Ю.М. Логинов, к.б.н., ВНИИА

Рассмотрен новый отечественный автоанализатор проточного типа (проточный автоанализатор), разработанный коллективами нескольких организаций и выпускаемый российскими предприятиями.

Обсуждены некоторые аналитические и технические проблемы, решение которых позволило значительно улучшить параметры прибора и качество анализа при определении фосфора и калия в почвенных вытяжках.

Ключевые слова: автоматический анализ, проточный автоанализатор, почва, химический анализ, фосфор, калий.

Фосфор и калий – одни из важнейших химических элементов, характеризующих плодородие почв и качество продукции растениеводства. Число аналитических работ по определению этих элементов в почве только в агрохимической службе России ежегодно составляет десятки тысяч.

Проблема автоматизации определения в почве указанных элементов возникла практически одновременно с созданием агрохимической службы в нашей стране в конце 60-ых годов прошлого века. Она была решена в середине 70-ых годов прошлого века в результате сотрудничества специалистов Центрального НИИ агрохимического обслуживания сельского хозяйства (ЦИНАО), ПГВ Мединген (ГДР) и Лабор Мим (ВНР).

Автоанализаторы проточного типа для определения химического состава жидкости, разработанные этими коллективами, были поставлены во все лаборатории агрохимической службы и во многие другие организации. Это хорошо известные автоанализаторы “Мединген”, “АДМ-300” и “Контифло”. После распада СССР коллектив ЦИНАО, а впоследствии ВНИИА провёл модернизацию указанного оборудования и разработал уже отечественное (автоанализаторы ЦИАК – анализ фосфора и калия, ПИАК – анализ кислотности, ЦИАГ – анализ гумуса и др.), которое до сих пор работает в лабораториях агрохимслужбы и других учреждениях России и стран СНГ.

Цель данной статьи – рассмотреть новый отечественный автоанализатор проточного типа, разработанный коллективами нескольких организаций и выпускаемый российскими предприятиями. Кроме того, обсудить некоторые аналитические и технические вопросы, решение которых позволит значительно улучшить параметры прибора и качество анализа при определении фосфора и калия в почвенных вытяжках.

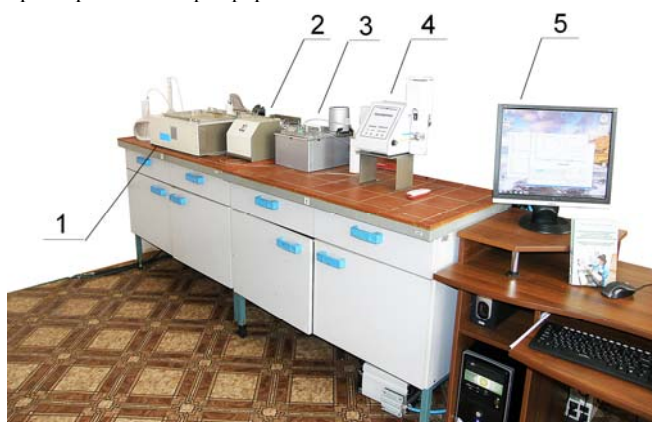


Рис. 1. Автоанализатор проточного типа (проточный автоанализатор) ЦИАК-П2 для одновременного определения концентрации фосфора и калия в почвенных вытяжках (Гомельская областная проектно-исследовательская станция сельского хозяйства) – см. пояснение в тексте

Конструкция автоанализатора. Рассматриваемый автоанализатор проточного типа (проточный автоанализатор) для одновременного определения концентрации фосфора и калия

в почвенных вытяжках (рис. 1) является полной переработкой известного автоанализатора ЦИАК-П. Он состоит из автомата подачи проб (пробоотборника) ПА-2 (1), десятиканального перистальтического насоса прижимного действия НПЛ-4 (2), водяного термостата TW-2.02 (3), гидравлической системы, холодильника, спектрально-аналитического блока (4) и компьютерной системы (5) с программным обеспечением.

Основные технические характеристики нового автоанализатора ЦИАК-П 2 для определения фосфора и калия в почвенных вытяжках приведены ниже.

Питание приборов от сети переменного тока:	
напряжение, В	220 ± 22
частота, Гц	50 ± 1
Общая потребляемая мощность фотометра (без ПВК), не более, ВА	1600
Общая занимаемая площадь, см ²	240 × 80
Общая масса (без ПВК), кг	35
Число одновременно анализируемых показателей из одной вытяжки почв	2
Производительность, проб в час	120

Автомат подачи проб ПА-2 вмещает 10 десятиканальных двухрядных аналитических кассет КА (рис.2), которые пошагово перемещаются к узлу отбора пробы с полый иглой (канюлей). В случае необходимости можно использовать две иглы для отбора пробы из двух параллельных рядов кассеты. Автомат подачи проб имеет встроенный микропроцессор, шаговые двигатели, зубчато-ремённый передачи с оптопарами и другие устройства, которые обеспечивают кинематику перемещения кассет, подъём и опускание узла отбора пробы. Через интерфейс RS-232 пробоотборник управляется от персонального компьютера и, кроме того, имеются широкие возможности для настройки различных параметров вручную.



Рис. 2. Двухрядная аналитическая кассета КА для автомата подачи проб ПА-2 (объем ячейки 10 см³)

Перистальтический насос НПЛ-4 прижимного действия обеспечивает работу 10 каналов, имеет сепаратор (беличье колесо) с десятью валиками, шаговый двигатель с драйвером и контроллером. Диаметр сепаратора указанного перистальтического насоса одинаков с диаметром сепаратора перистальтического насоса DP2-2 или НПЛ-3, применяемых в прежних моделях автоанализаторов. В отличие от этих насосов электронные устройства насоса НПЛ-4 позволяют изменять скорость вращения сепаратора в большом диапазоне и, тем самым, подбирать оптимальный режим потоков жидкостей в гидравлической системе автоанализатора. В случае необходимости насос НПЛ-4 можно подключить к компьютеру через разъем RS-232.

Гидравлическая система прибора (рис. 3) включает: стеклянный спиралевидный теплообменник в термостате, фторопластовый спиралевидный теплообменник в холодильнике, смесители различных типов, эластичные рабочие и соединительные трубки. Основная часть гидравлической системы монтируется на крышке водяного термостата с теплообменником внутри него.

Спектрально-аналитический блок состоит из малогабаритного пламенно-спектрального анализатора и малогабаритного колориметра со светодиодным источником излучения, проточной кюветы в виде U-образной стеклянной трубки с внутренним диаметром 2 мм и фотодиодным светоприемником. Колориметр крепится к боковой стенке пламенно-спектрального анализатора. В целом спектрально-аналитический блок связан с компьютером через разъем USB.

С помощью компьютерной системы с программным обеспечением "Agrochemist v.55", разработанной на базе Windows, управляют всеми приборами автоанализатора, обрабатывают полученные результаты и выдают их оператору в электронном виде на экране монитора и бумажном носителе принтера.

Экран компьютера при настройке системы показан на рисунке 4.

Методические исследования и результаты. Принцип работы автоанализаторов, их конструкция, особенности и приемы использования подробно рассмотрены в литературе [1].

Испытания нового автоанализатора ЦИАК-П 2 показали, что регистрограммы определения фосфора и калия имеют лучшее разрешение измерений на повышенных скоростях вращения сепаратора насоса НПЛ-4 (25 об/мин в отличие от максимальной скорости - 17 об/мин при использовании перистальтического насоса DP 2-2 или НПЛ-3) (рис 5).

Испытания рабочих трубок из поливинилхлорида (ПВХ) и силикона для прижимных перистальтических насосов выявили, что трубки из силикона средней твердости с внутренним диаметром от 0,5 до 4,0 мм и толщиной стенки 1,2 мм (ТУ 9436-004-18037666-94) показали лучшие результаты по износостойкости и надежности перекачки жидкости по сравнению с трубками из ПВХ. Однако для использования в перистальтических насосах их нарезают в требуемом размере (для насоса НПИМ-5 – 150 мм), а на концах должны быть установлены стоп-упоры, как указано в литературе [1].

Номиналы таких трубок из силикона для каждого канала перистальтического насоса (см. рис. 3) приведены ниже (0,2 М солянокислая вытяжка из почв).

Канал 1 – отбор жидкости из кюветы колориметра - силиконовая трубка с внутренним диаметром 2,0 мм.

Канал 2 – подача воздуха в гидравлическую систему определения фосфора - силиконовая трубка с внутренним диаметром 1,0 мм.

Канал 3 – подача дистиллированной воды для разведения аликвоты пробы в гидравлическую систему определения фосфора - силиконовая трубка с внутренним диаметром 2,5 мм.

Канал 4 – подача аликвоты пробы для определения фосфора - силиконовая трубка с внутренним диаметром 0,5 мм.

Канал 5 – подача воздуха в гидравлическую систему определения калия, - силиконовая трубка с внутренним диаметром 1,0 мм.

Канал 6 – подача дистиллированной воды для разведения аликвоты пробы в гидравлическую систему определения калия - силиконовая трубка с внутренним диаметром 1,5 мм.

Канал 7 – подача аликвоты пробы для определения калия - силиконовая трубка с внутренним диаметром 1,0 мм.

Канал 8 – подача дистиллированной воды в промывной сосуд автомата подачи проб - силиконовая трубка с внутренним диаметром 2,0мм.

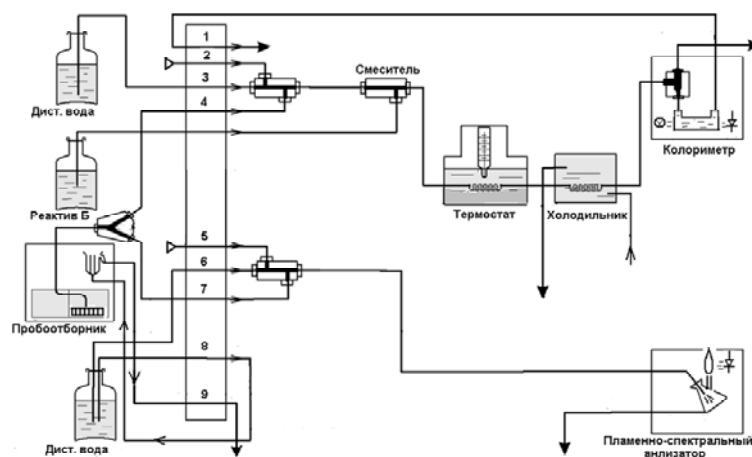


Рис. 3. Гидравлическая схема проточного автоанализатора ЦИАК-П2 (номиналы рабочих шлангов из силикона приведены в тексте)

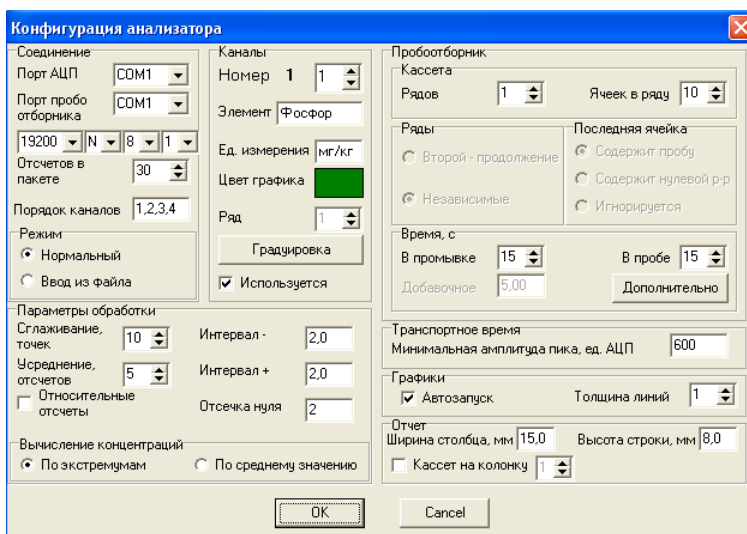


Рис. 4. Экран настройки работы автоанализатора ЦИАК - П2 (программа "Agrochemist v.55")

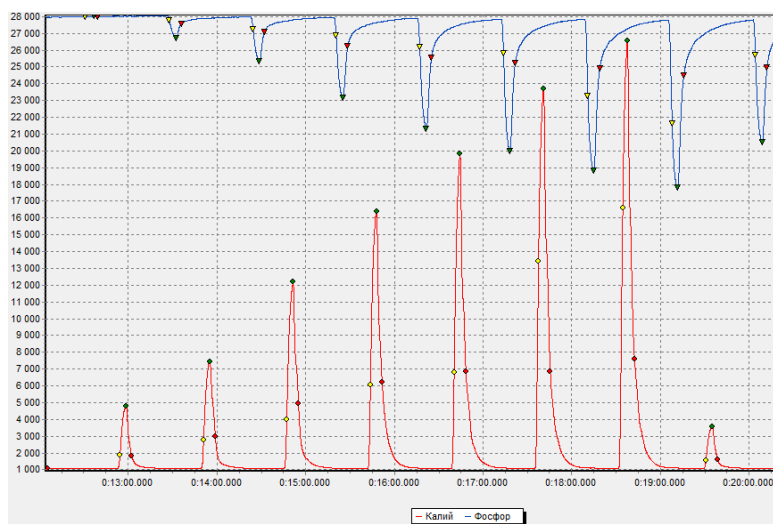


Рис. 5. Регистрограмма градуировочных растворов для определения фосфора (вверху рисунка) и калия (внизу рисунка) при скорости вращения сепаратора насоса НПИМ-5 25 оборотов в минуту.

Слева направо значение точек градуировочной шкалы, мг/кг, для P_2O_5 : 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600; для K_2O : 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200.

Следующий пик - начало измерения анализируемых проб

Канал 9 - отбор дистиллированной воды из промывного сосуда автомата подачи проб - силиконовая трубка с внутренним диаметром 2,5мм.

Содержание фосфора в солянокислой вытяжке (0,2 М НСl) из почв часто намного превышает максимальное значение градуировочной шкалы, указанное в ОСТ 10 257-2000 – 300 мг/кг P_2O_5 [2]. Такие явления наблюдаются, например, в почвах Московской и Брянской областей и в Гомельской области Белоруссии. В этом случае растворы для градуировки проточных автоанализаторов при определении фосфора должны иметь максимальную концентрацию – 600 мг/кг P_2O_5 с соответствующими промежуточными точками. Гидравлическая схема при этом должна обеспечивать разведение пробы почвенной солянокислой вытяжки так, чтобы соотношение объёмов проба : реактив Б было не меньше 1 : 9 (наилучшее соотношение 1 : 19). Исследования автора показали [1], что при узком соотношении объёмов проба : реактив Б, несмотря на хороший градуировочный график, определение фосфора в стандартных почвенных образцах (ГСО) выявило значительное завышение содержания этого элемента.

Очень часто при высоком содержании фосфора в солянокислой вытяжке содержание калия невысокое или составляет средний уровень концентрации этого элемента. В этом случае при приготовлении смешанной шкалы для определения фосфора и калия в градуировочных растворах нецелесообразно повышать концентрацию калия (1200 мг/кг K_2O в почве или 240 мг/дм³ K_2O в вытяжке из почвы). Насыщение излучения пламени в спектральном диапазоне 768 нм начинается примерно при 40 мг/дм³ K_2O в вытяжке из почвы.

Поэтому можно рекомендовать следующее приготовление исходного раствора с массовыми концентрациями P_2O_5 и K_2O по 1 г/дм³ для последующего приготовления рабочих смешанных градуировочных растворов. Навески 1,918 г однозамещенного фосфата калия и 0,531 г хлорида калия с погрешностью взвешивания не более 0,001 г помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в экстрагирующем растворе (0,2 моль/дм³ НСl), доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в герметично закрытых емкостях.

Для приготовления рабочих градуировочных растворов при анализе солянокислых хлоридных почвенных вытяжек из минеральных горизонтов почв в мерные колбы вместимостью 500 см³ помещают указанные в таблице объемы исходного раствора. Объемы растворов доводят до метки экстрагирующим раствором (0,2 моль/дм³ НСl) и тщательно перемешивают.

Градуировочный график, полученный при определении широких диапазонов концентраций фосфора в солянокислой хлоридной вытяжке из почв показан на рисунке 6. При этом при построении графика в программе применяли принцип “кусочно-линейной аппроксимации” без использования логарифмической зависимости оптической плотности раствора от концентрации вещества в растворе. На рисунке 7 приведены результаты измерения градуировочных растворов и анализ почвенных вытяжек на содержание фосфора и калия.

Выводы. Разработанный автоанализатор проточного типа для определения фосфора и калия в почвенных вытяжках показал хорошие технические и аналитические характеристики и может быть предложен для оснащения лабораторий, проводящих массовые анализы почв на указанные показатели.

Шкала градуировочных растворов для определения фосфора и калия

№ раствора	Объем исходного раствора, см ³	P_2O_5		K_2O	
		концентрация, мг/дм ³	содержание, мг/кг почвы	концентрация, мг/дм ³	содержание, мг/кг почвы
1	0,2 н НСl	0	0	0	0
2	2,5	5	25	5	25
3	5	10	50	10	50
4	10	20	100	20	100
5	20	40	200	40	200
6	30	60	300	60	300
7	40	80	400	80	400
8	50	100	500	100	500
9	60	120	600	120	600

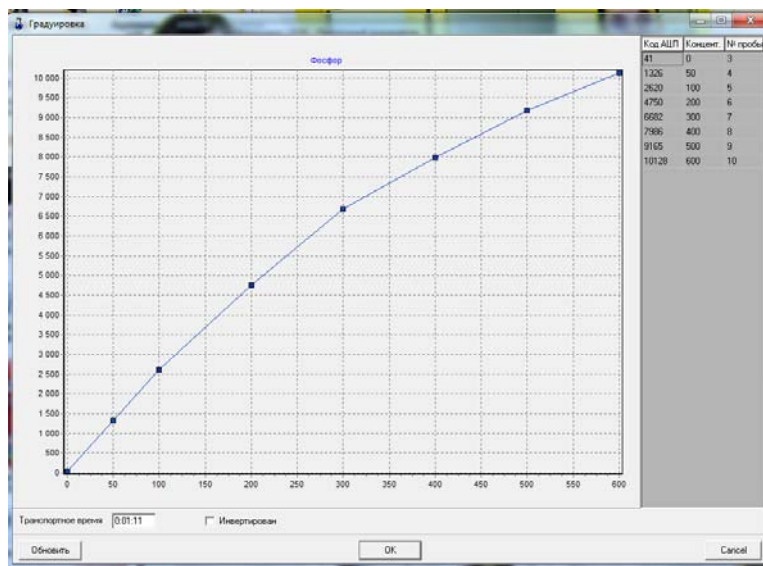


Рис. 6. Градуировочный график определения фосфора до максимальной концентрации 600 мг/кг почвы P_2O_5 (120 мг/дм³ P_2O_5)

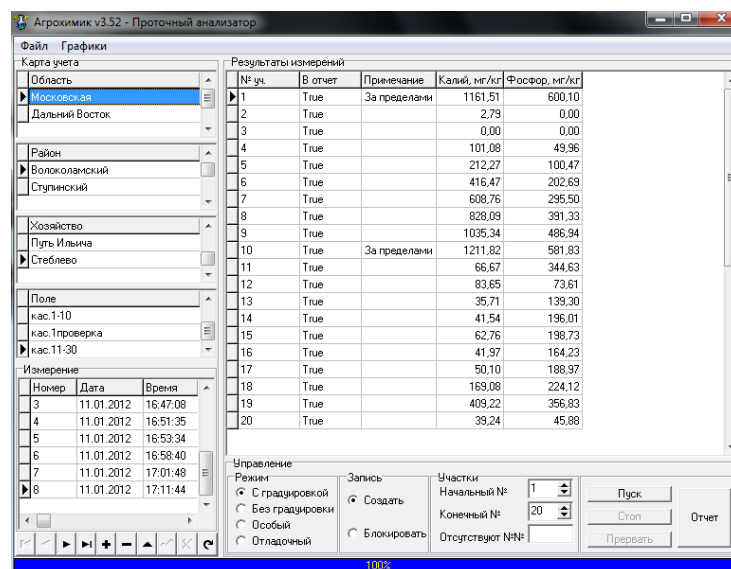


Рис. 7. Экран монитора с измерением градуировочных растворов (с № 1 по № 10) и текущих измерений почвенных вытяжек (с № 11 по № 20)

Представленная работа выполнена коллективом специалистов: ВНИИА им. Д.Н. Прянишникова (г. Москва) – Ю.М. Логиновым (руководитель разработки), Л.П. Похлёбкиной, А.Н. Стрельцовым, Ю.В. Фроловым; ИБП РАН (г. Пушкино) – Б.Я. Ицковым, Ю.А. Лепёхиным; ООО СКБ “Пробана-учприбор” (г. С.-Петербург) Ю.И. Брацлавским; ООО “Агросеть” (г. Сергиев-Посад) В.В. Кузнецовым, Я.Г. Матвеевым; ООО “Кинж-М” (г. Москва) В.А. Газовым. Производственные испытания оборудования проведены коллективами специалистов ЦАС “Московский” (Россия) и Коммунального унитарного предприятия “Гомельская ОПИСХ” (Республика Беларусь).

Литература:

1. Ю.М. Логинов, А.Н. Стрельцов. Кн. “Автоматизация аналитических работ и приборное обеспечение мониторинга плодородия почв и качества продукции растение-

водства”. М: Агробизнесцентр, 2010.- С. 14 – 94, 118.2. Сборник отраслевых стандартов. Почвы. Методы анализа. Методики выполнения измерений концентраций фосфора и калия. ОСТ 257-2000.

New equipment for the automatic determination of phosphorus and potassium in soil extracts

Yu.M. Loginov, Pryanishnikov All-Russian Scientific Research Institute of Agrochemistry, Russian Academy of Agricultural Sciences, ul. Pryanishnikova 31a, Moscow, 127550 Russia E-mail: loginov.vniia@mail.ru

A new domestic flow autoanalyzer developed by a team of specialists from several organizations and produced by Russian companies was considered. Some analytical and technical problems were discussed, the solution of which significantly improved the instrument's parameters and quality analysis in determining phosphorus and potassium in soil extracts.

Keywords: automatic analysis, flow autoanalyzer, soil, chemical analysis, phosphorus, potassium.