

УДК 631.423:631.416.8:546.46

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО МАГНИЯ В ОДНОМОЛЯРНОЙ КСІ-ВЫТЯЖКЕ ИЗ ПОЧВ МОДИФИЦИРОВАННЫМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ТИТАНОВЫМ ЖЕЛТЫМ

© 2020 г. Ю. М. Логинов<sup>1,\*</sup>, Е. В. Газов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Общество с ограниченной ответственностью “КИНЖ-АГРО”  
127550 Москва, ул. Прянишникова, 31а, Россия

\*E-mail: loginov.vniia@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2020 г.

После доработки 24.04.2020 г.

Принята к публикации 10.08.2020 г.

Предложен модифицированный спектрофотометрический метод определения обменного магния с титановым желтым в 1 М КСІ-вытяжке из почв. Суть модификации заключается в том, что для устранения влияния кальция при определении магния в указанной почвенной вытяжке используют сахарозу, которая в щелочной среде связывает кальций, образуя сахараты кальция. Унифицирована технология массовых анализов определения магния для почв, насыщенных и не насыщенных основаниями. Приведены результаты измерений обменного магния в 1 М КСІ-вытяжке из разных типов почв предлагаемым методом и их сравнение с атомно-абсорбционным методом определения.

*Ключевые слова:* магний, химический анализ, почва, почвенная вытяжка, массовый анализ, спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия.

**DOI:** 10.31857/S0002188120110071

### ВВЕДЕНИЕ

Магний является одним из важных элементов для нормального развития растений, он играет ведущую роль в фотосинтезе. Его недостаток в почве снижает урожай и качество продукции растениеводства.

Обеспеченность растений магнием в почве можно определить по количеству магния, вытесняемого из почвенно-поглощающего комплекса (ППК) растворами солей минеральных кислот, например, хлоридом калия. Разработаны градации содержания магния в различных типах почв (табл. 1).

Методы определения подвижного (обменно-го) магния в 1 М КСІ-вытяжке из почв даны в ГОСТ 26487-85 [1]. В нем для определения магния изложены 3 метода анализа магния: атомно-абсорбционный с использованием атомно-абсорбционных спектрофотометров, комплексонометрический с использованием титрования пробы трилоном Б и фотометрический метод с использованием спектрофотометров для фотометрирования растворов, окрашенных титановым желтым.

При использовании атомно-абсорбционных спектрофотометров, работающих на воздушно-ацетиленовом или воздушно-пропановом пламени горелки, для устранения влияния химических элементов, мешающих анализу магния, в анализируемый раствор добавляют избыток стронция, который связывает их в труднорастворимые в пламени соединения. Метод позволяет проводить массовые анализы магния в 1 М КСІ-вытяжке из почв и в настоящее время наиболее широко используется при анализе этого элемента. Недостатком метода является дороговизна оборудования и специальное обустройство лабораторного помещения для работы с взрывоопасными газами.

**Таблица 1.** Градации содержания Mg в различных типах почв, мг Mg/кг воздушно-сухой почвы

Уровень содержания Mg	Типы почв		
	супесчаные	суглинистые	глинистые
Низкий	<25	<35	<70
Средний	25–50	35–70	70–120
Высокий	>50	>70	>120

Комплексонометрическое определение кальция и магния, указанное в вышеприведенном ГОСТ 26487-85, позволяет в одной пробе определять сначала кальций, а затем магний. Анализируемую пробу титруют раствором трилона Б с индикатором хрома кислотного темно-синего при pH 12.5–13.0, затем этот же раствор подкисляют, добавляют хлоридно-аммиачный буферный раствор для получения pH  $\approx$  10 и вновь титруют раствором трилона Б. Метод относительно не дорог, но кропотлив и малопроизводителен для массовых анализов магния. Кроме этого, его нельзя использовать в вытяжках из почв с pH < 4.5.

Фотометрическое определение магния, изложенное в ГОСТ 26487-85, предписывает использование титанового желтого, водорастворимого тиазолового красителя, который образует с гидроокисью магния адсорбционное соединение (лак), окрашенный в красный цвет. Интенсивность окраски, зависящей от концентрации магния в растворе, определяют на спектрофотометре, измеряя оптическую плотность пробы. Для устранения влияния мешающих анализу магния ряда элементов в пробу добавляют триэталонамин. Для восстановления соединений магния в растворе до гидроокиси добавляют гидроксил-амин гидрохлорид. Влияние кальция маскируют добавлением в градуировочные и анализируемые растворы кальция. Метод относительно не сложен, доступен по цене используемого оборудования (колориметры, спектрофотометры) и наиболее производителен при проведении анализа указанного элемента.

Цель работы – исследование фотометрического метода анализа магния в 1 М KCl-вытяжке из почв с использованием титанового желтого и разработка модификации данного метода с улучшенными параметрами и характеристиками.

### ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ И ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ

Определению магния фотометрическим методом в различных сплавах металлов, породах и рудах посвящено большое количество исследований и публикаций. Среди основных индикаторов, используемых в этих исследованиях, можно назвать хинализарин [2], феназо [3], магнезон ИРЕА [4] и титановый желтый [5, 6]. Каждый из них в зависимости от анализируемого объекта и методики анализа имеет свои достоинства и недостатки.

При использовании фотометрического определения магния в 1 М KCl-вытяжке из почв с титановым желтым необходимо учитывать, что та-

кие элементы, как алюминий, железо, марганец и титан образуют с указанным индикатором окрашенные комплексы, которые могут вносить ошибку при определении количества магния в почве. В большинстве случаев уменьшить их влияние можно добавлением триэтанолamina при относительно невысоких концентрациях указанных элементов в растворе. Кроме указанных элементов, определению магния при использовании предлагаемого метода мешают кадмий, кобальт, медь, мышьяк, никель, олово, ртуть, свинец и цинк. Однако в большинстве случаев количество этих элементов в вытяжке из пахотных горизонтов почв мало, и ошибка измерения концентрации магния в их присутствии входит в общую ошибку измерения.

В публикациях об исследовании влияния кальция на измерение содержания магния указано, что сам кальций не реагирует с титановым желтым и не изменяет его окраски. Однако при концентрации кальция до определенного предела он в присутствии магния усиливает окраску раствора. Этот эффект предлагали устранять добавлением кальция в анализируемый раствор в количестве, при котором возникает максимальная окраска раствора. Однако в случае присутствия в растворе фосфатов они могут реагировать с ионами кальция, образуя фосфорнокислый кальций  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Это коллоидное соединение при большом количестве фосфатов выпадет в осадок с помутнением раствора [7]. Указанный прием добавления кальция в анализируемый раствор с магнием дается в ГОСТ 26487-85 [1].

Для стабилизации окрашенного коллоидного раствора магния используют желатин, крахмал, полиакрилаты, гуммиарабик, глицерин и поливиниловый спирт. Последний используют в вышеприведенном ГОСТ 26487-85 и экспериментах, изложенных ниже.

Окрашенное соединение магния с титановым желтым в коллоидном растворе имеет максимум поглощения при 530 нм. Сам щелочной раствор (pH 12.0) титанового желтого имеет максимум поглощения при спектральной длине волны 400 нм. Поливиниловый спирт, добавляемый в анализируемую почвенную вытяжку, имеет максимум поглощения при 490 нм. Исходя из этих величин оптических плотностей, измерение концентрации магния в растворе целесообразней проводить на спектральной длине волны 540 нм. Это уменьшает влияние поливинилового спирта на результаты измерения магния. При использовании других антикоагулянтов необходимо тоже учитывать их спектральные характеристики.

**Таблица 2.** Исходные результаты измерения концентрации магния в градуировочных растворах (оптическая плотность)

Раствор, №	$C_{(1/2Mg^{2+})}$ ммоль/дм <sup>3</sup>	Оптическая плотность, $\lambda$ 540 нм		
		без кальция	с кальцием	разница
1	0.0	0.672	0.522	0.150
2	0.4	0.731	0.574	0.157
3	0.8	0.792	0.649	0.143
4	1.6	0.919	0.774	0.145
5	2.4	1.037	0.896	0.141
6	3.2	1.135	1.024	0.111
7	4.0	1.228	1.151	0.077
8	4.8	1.306	1.279	0.027
9	0.0	0.661	0.523	0.138
10	0.0	0.695	0.500	0.195
11	Дистиллированная вода в начале измерений	0.000	0.000	0.000
12	Дистиллированная вода в конце измерений	0.000	0.000	0.000
13	Среднее нулевых концентраций Mg (растворы № 1, 9, 10)	0.676	0.515	0.161

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В экспериментах, излагаемых в данной публикации, исследовали влияние кальция на определение магния в 1 М КСl-вытяжке из почв с использованием индикатора титанового желтого фирмы “Мерк”.

Для спектрофотометрирования растворов использовали спектрофотометр КФК 3-01 (ЗОМЗ) с проточной гидравлической системой производства ООО “КИНЖ-АГРО”, включающей Z-образную кювету с базой 15 мм и неприжимной перистальтический насос с высокой скоростью вращения ([9], стр. 61–68). Измерения оптической плотности проводили при спектральной длине волны  $\lambda$  540 нм. Исследовали влияние кальция на оптическую плотность при добавлении его в градуировочные растворы для определения магния в почвах с ненасыщенными основаниями.

По ГОСТ 26487-85 в 1 дм<sup>3</sup> окрашивающего реактива содержится 102.2 мг кальция. На объем 2 см<sup>3</sup>, отобранной для анализа пробы, приходится 4.09 мг кальция.

В табл. 2 приведены результаты измерения оптической плотности градуировочных растворов для определения магния в почвах с ненасыщенными основаниями с добавлением и без добавления кальция в окрашивающий раствор. За базовую

величину оптической плотности принимали оптическую плотность дистиллированной воды.

Результаты показали, что добавление кальция в окрашивающий реактив для определения магния приводит к уменьшению оптической плотности раствора. Можно предположить, что в этом случае кальций реагирует с титановым желтым, блокируя реакцию красителя с магнием. Этот эффект отмечен авторами и при анализе магния с добавлением кальция и для других спектральных длин волн.

Результаты измерений оптической плотности растворов градуировочной шкалы магния с учетом нулевой оптической плотности дистиллированной воды и усредненных нулевых концентраций магния представлены в табл. 3. Показано, что несмотря на уменьшение оптической плотности растворов магния при добавлении кальция (табл. 2) оптическая плотность с учетом нулевой концентрации магния больше во всех растворах с добавленным кальцием по сравнению с растворами без кальция.

Не вдаваясь в механизм химической реакции кальция с титановым желтым в щелочной среде, можно сделать следующее заключение. Если анализировать количество обменного магния в почвах, ненасыщенных основаниями, и использовать для этого окрашивающий реактив с добавленным кальцием, то результаты измерения магния в ряде случаев могут оказаться занижен-

**Таблица 3.** Результаты измерения оптической плотности растворов градуировочной шкалы с учетом результатов измерения оптической плотности нулевых концентраций магния в 1 М КСl-вытяжке

№ п/п	Концентрация магния $C_{(1/2Mg^{2+})}$ ммоль/дм <sup>3</sup>	Оптическая плотность растворов, $\lambda$ 540 нм		
		без кальция	с кальцием	разница
1	0.0	0.000	0.000	0.000
2	0.4	0.055	0.059	0.004
3	0.8	0.116	0.134	0.018
4	1.6	0.243	0.259	0.016
5	2.4	0.361	0.381	0.020
6	3.2	0.459	0.509	0.050
7	4.0	0.552	0.636	0.084
8	4.8	0.630	0.764	0.134

**Таблица 4.** Результаты измерения оптической плотности магния в 2-х градуировочных растворах с использованием сахарозы в щелочном реактиве

№ п/п	$C_{(1/2Mg^{2+})}$ ммоль/дм <sup>3</sup>	Оптическая плотность, $\lambda$ 540 нм	
		без сахарозы	с сахарозой
1	0	0.716	0.714
2	4.8	1.483	1.484
3	Дистиллированная вода в начале измерений	0.000	0.000
4		0.000	-0.001
5	Результаты измерения с учетом нулевой пробы	0.767	0.770

ными на 10–20% от его реального содержания в пробе. Это будет проявляться при анализе магния в почвах с небольшим содержанием обменного кальция.

В литературе об анализе содержания магния в породах и рудах [6] упоминается, что кальций при анализе магния можно связывать сахарозой в щелочной среде. Прием связывания сахарозы ионами кальция в известковых растворах с последующим осаждением и отделением кальция в виде карбоната используют при производстве сахара в промышленных масштабах. Исследованию состава и строения сахаратов и реакции их с ионами кальция с использованием методов компьютерной химии посвящена публикация [6]. Авторы указывали, что в растворах с pH > 12.0 может образоваться растворимый прочный сахаратный

комплекс с кальцием с соотношением Са : сахара = 1 : 4. Исходя из этого, авторы данной публикации провели исследование возможности использования сахарозы для устранения влияния кальция при спектрофотометрическом определении магния в 1 М КСl-вытяжке из почв.

Прежде всего было оценено влияние сахарозы на оптическую плотность, добавленную вместе с гидроокисью натрия в пробу почвенной вытяжки после окрашивающего реактива, не содержащего кальция (табл. 4). Результаты эксперимента показали, что сахароза не влияла на оптическую плотность при спектрофотометрическом измерении концентрации магния в 1 М растворе КСl.

В табл. 5 приведены результаты измерения магния в образцах подзолистой почвы из коллекции лаборатории С.Г. Самохвалова Центрального института агрохимического обслуживания (ЦИ-НАО), ныне – Всероссийского НИИ агрохимии им. Д.Н. Прянишникова. Каждый почвенный образец анализировали в трехкратной повторности в 3-х отобранных пробах. Эксперимент включал следующие варианты: 1 – анализ магния с окрашивающим реактивом без кальция и без сахарозы, 2 – анализ магния с окрашивающим реактивом с сахарозой, но без кальция, 3 – анализ магния с окрашивающим реактивом с кальцием, но без сахарозы. Помимо спектрофотометрических измерений эти же почвенные вытяжки анализировали на атомно-абсорбционном спектрофотометре “Shimadzu” AA-7000 при использовании воздушно-ацетиленового пламени по ГОСТ 26487-85. Для устранения влияния мешающих элементов в почвенные фильтраты добавляли стронций. В 2-х измерениях количества магния атомно-абсорбционным методом, представленных в табл. 5, погрешность определения была довольно высока, но, тем не менее, она приведена в указанной таблице.

Результаты определения магния показали, что в образцах № 2 и № 3 определили меньшие количества магния в почвенной вытяжке при добавлении в окрашивающий реактив кальция по сравнению с результатом в варианте с добавлением в окрашивающий реактив сахарозы. В данном и в последующих экспериментах использовали градуировочные растворы магния, указанные в табл. 2 и 3, как для почв, не насыщенных основаниями, так и для почв, насыщенных основаниями, вне зависимости от уровня насыщенности почвы основаниями. Для почв, насыщенных основаниями, с высоким содержанием обменного магния почвенные вытяжки разводили 1 М КСl в 2 раза или в 10 раз (1 : 1 или 1 : 9 по объему). Полученные результаты с использованием указанной градуи-

**Таблица 5.** Измерение концентрации магния ( $C_{(1/2Mg^{2+})}$  ммоль/дм<sup>3</sup>) с разными добавками в основной окрашивающий реактив с титановым желтым

№ образца	Окрашивающий реактив без кальция и без сахарозы			Окрашивающий реактив с сахарозой без кальция			Окрашивающий реактив с кальцием без сахарозы			Определение магния атомно-абсорбционным методом		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	1.41	0.04	3.1	1.33	0.03	2.0	1.36	0.02	1.7	1.28	$8,7 \times 10^{-4}$	0.07
2	2.68	0.18	6.8	2.58	0.23	9.0	2.31	0.11	4.9	2.84	1.30	45.8
3	4.62	0.20	4.4	4.17	0.01	0.17	3.63	0.07	1.9	4.95	1.40	28.3

Примечания. 1. В графе 1 – среднее, 2 – квадратичное отклонение, 3 – коэффициент вариации ( $\sigma$ , %). То же в табл. 6. 2. Характеристика почвенных образцов: 1 – Республика Беларусь, Гродненская обл., Новогрудский р-н, колхоз Авангард, почва дерново-подзолистый суглинок, pH 4.55; 2 – Республика Беларусь, Витебская обл., дерново-подзолистая легкосуглинистая почва; 3 – Московская обл., хозяйство “Белая дача”, поле 15, открытый грунт, дерново-подзолистая почва.

**Таблица 6.** Измерение концентрации обменного магния ( $C_{(1/2Mg^{2+})}$  ммоль/дм<sup>3</sup>) в разных типах почв по модифицированной методике спектрофотометрическим и атомно-абсорбционным методами

№ образца	Окрашивающий реактив без кальция и без сахарозы			Окрашивающий реактив с сахарозой без кальция			Определение магния атомно-абсорбционным методом		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
4	5.65	1.1	19.4	5.12	$3,2 \times 10^{-3}$	0.06	5.02	$7,2 \times 10^{-3}$	0.14
6	18.7	0.62	3.3	14.4	2.0	13.9	13.9	0.32	23.0
7	30.5	7.22	23.7	27.4	2.24	8.2	22.7	2.01	8.85
8	22.0	1.31	6.0	22.5	–	–	20.1	8.64	43.0
9	13.0	7.33	55.5	11.85	0.27	22.8	10.7	0.027	0.25

Примечание. Характеристика почвенных образцов в табл. 6: 4 – Московская обл., опытное хозяйство ВИУА “Барыбино”, дерново-подзолистая почва; 6 – Нижегородская обл., Вадский р-н, хозяйство “Родина”, поле 1, овес, чернозем средне-суглинистый, подпахотный горизонт; 7 – Челябинская обл., чернозем среднетяжелый выщелоченный тяжелосуглинистый; 8 – Крым, Первомайский р-н, хозяйство “Россия”, чернозем обыкновенный; 9 – Таджикская Республика, Кулябская ЗАЛ, колхоз им. Томина Восейского р-на, серозём обыкновенный староорошаемый, лёгкий суглинок (супесь), почвообразующие породы – алювиально-супесчаные отложения. Отбор проб проводили на опытной делянке в контроле без удобрений.

ровочной шкалы умножали на коэффициенты 2 или 10.

Последовательность подготовки почвенных вытяжек к спектрофотометрическим измерениям при массовых анализах обменного магния с использованием поточно-декадной технологии в предлагаемой методике, была следующей: 2 см<sup>3</sup> целого или разведенного фильтрата переносили из емкостей кассеты КСМ [9, стр. 188] в стеклянные емкости кассеты КТМ [10]. Добавляли 5 см<sup>3</sup> гидроксида натрия с сахарозой, перемешивали, дозировали 40 см<sup>3</sup> окрашивающего реактива и вновь перемешивали. Спектрофотометрирование выполняли через 15 мин после стабилизации окраски раствора.

В табл. 6 приведены результаты определения обменного магния в различных типах почв по

предлагаемой модифицированной методике и сравнение их с результатами, полученными атомно-абсорбционным методом. Результаты эксперимента показали, что добавление сахарозы в реактивы для определения обменного магния спектрофотометрическим методом в 1 М КСI-вытяжке из почв с учетом погрешности измерений достаточно близки к результатам измерений, полученных атомно-абсорбционным методом.

Ниже кратко изложено приготовление реактивов и проведение анализов модифицированным спектрофотометрическим методом с титановым желтым для определения обменного магния в 1 М КСI-вытяжке из почв.

#### 1. Приготовление реактивов.

1.1. Раствор 1 М КСI для получения почвенной вытяжки.

Готовится по ГОСТ 26487-85. Реактив хлористый калий квалификации не ниже ч.д.а. взвешивают  $75 \pm 0.1$  г на объем  $1 \text{ дм}^3$ , растворяют в дистиллированной воде и контролируют рН раствора. Важно, чтобы рН раствора была в пределах 5.6–6.0. В случае необходимости раствор подкисляют разведенной соляной кислотой или подщелачивают разведенным раствором гидроокиси калия.

1.2. Приготовление 2 М раствора гидроокиси натрия с сахарозой.

В объеме  $1 \text{ дм}^3$  последовательно растворяют в дистиллированной воде  $80 \pm 0.1$  г гидроокиси натрия и после охлаждения раствора добавляют  $2.5 \pm 0.01$  г сахарозы. Затем доводят воду до метки и перемешивают.

1.3. Приготовление исходных растворов для рабочего окрашивающего реактива при определении магния.

Раствор № 1. Приготовление раствора титанового желтого.

Реактив надо использовать от надежных производителей и поставщиков. Авторы использовали реактив от фирмы “Merck”. Навеску  $2.5 \pm 0.01$  г титанового желтого растворяли в  $1 \text{ дм}^3$  дистиллированной воды и хранили в стеклянной таре из темного стекла в холодильнике при 4–5°C. Испытали активность указанного реактива и выяснили, что он сохраняет активность в течение 1 мес.

Раствор № 2. Приготовление раствора поливинилового спирта массовой концентрации  $20 \text{ г/дм}^3$ . Навеску поливинилового спирта помещали в термостойкую колбу, добавляли  $1 \text{ дм}^3$  дистиллированной воды, закрывали пробкой с клапаном Бунзена или с любым другим клапаном, обеспечивающим отсутствие контакта наружного воздуха с содержимым колбы. Содержимое осторожно нагревали при постоянном помешивании на закрытой электроплитке или водяной бане до полного растворения содержимого. Хранили в герметично закрытой таре в холодильнике.

Раствор № 3. Приготовление раствора гидроксиламина гидрохлорида. Навеску  $50 \pm 0.1$  г гидроксиламина гидрохлорида растворяли в  $1 \text{ дм}^3$  дистиллированной воды. Реактив ядовит. Все операции проводили в вытяжном шкафу с индивидуальными средствами защиты (резиновые перчатки, респиратор, очки, халат). Хранили в герметично закрытой темной склянке в вытяжном шкафу без попадания солнечного света и близости нагревательных приборов.

Раствор № 4. Приготовление раствора триэталонамина (ТЭА). Триэталонамин представляет вязкую маслянистую жидкость. Его предвари-

тельно разбавляли дистиллированной водой (1 объем ТЭА : 4 объема  $\text{H}_2\text{O}$ ). Цилиндром отмеряли  $200 \text{ см}^3$  разбавленного триэталонамина и переносили в мерную колбу вместимостью  $1 \text{ дм}^3$ , частично заполненную дистиллированной водой. Содержимое предварительно перемешивали, добавляли до метки дистиллированную воду и вновь тщательно перемешивали. Хранили в герметично закрытой склянке при низкой температуре.

1.4. Приготовление рабочего окрашивающего реактива для определения обменного магния в 1М КСl вытяжке и почв. В мерную колбу вместимостью  $1 \text{ дм}^3$  последовательно добавляли с перемешиванием содержимого после каждого добавления:  $\approx 500 \text{ см}^3$  дистиллированной воды,  $12 \text{ см}^3$  раствора гидроксиламина гидрохлорида (раствор № 3),  $25 \text{ см}^3$  триэталонамина (раствор № 4),  $5 \text{ см}^3$  раствора поливинилового спирта (раствор № 2), и  $10 \text{ см}^3$  раствора титанового желтого (раствор № 1). Добавляли дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивали. Реактив хранили в темной стеклянной посуде в холодильнике.

1.5. Приготовление исходного раствора магния концентрации  $C_{(1/2\text{Mg}^{2+})} = 0.05 \text{ моль/дм}^3$  для градуировочной шкалы.

Взвешивали  $1.008 \pm 0.001$  г окиси магния, предварительно прокаленной при температуре  $500^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Навеску переносили через воронку в мерную колбу вместимостью  $1 \text{ дм}^3$ , смывая остатки дистиллированной водой. Добавляли в колбу  $20 \text{ см}^3$  раствора соляной кислоты с массовой долей 25%. После растворения навески приливали  $\approx 500 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и  $75 \pm 0.1$  г хлористого калия, который вносили через воронку, смывая дистиллированной водой. Доводили до метки объем в колбе дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Раствор хранили в герметично закрытой склянке 1 год.

1.6. Приготовление растворов градуировочной шкалы для анализа обменного магния в 1 М КСl-вытяжке почв.

В мерные колбы вместимостью  $250 \text{ см}^3$  помещали указанные в табл. 7 объемы раствора, приготовленного по п. 1.5. В колбы доливали до метки раствор хлористого калия концентрации  $1 \text{ моль/дм}^3$  и тщательно перемешивали.

В приведенных результатах анализа магния по предлагаемой методике средний коэффициент вариации результатов измерений для почв, не насыщенных основаниями, не превысил 4% (табл. 5), для почв, насыщенных основаниями, он не превысил 12% (табл. 6).

**Таблица 7.** Концентрации магния в градуировочных растворах

Концентрация магния	Номер градуировочного раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора, приготовленного по п. 1.5	0	2	4	8	12	16	20	24
$C_{(1/2Mg^{2+})}$ ммоль/дм <sup>3</sup>	0	0.4	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0	4.8
$C_{(Mg^{2+})}$ мг/дм <sup>3</sup>	0	4.9	9.7	19.4	29.2	38.9	48.6	58.3
$C_{(1/2Mg^{2+})}$ ммоль/100 г почвы	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
$C_{(Mg^{2+})}$ мг/дм <sup>3</sup> вытяжки	0	4.9	9.7	19.4	29.2	38.9	48.6	58.3
$C_{(Mg^{2+})}$ мг/кг воздушно-сухой почвы	0	12.3	24.3	48.5	73.0	97.3	121.5	145.8

### ТЕХНОЛОГИЯ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗОВ ОБМЕННОГО МАГНИЯ В 1М КСІ ВЫТЯЖКЕ ИЗ ПОЧВ МОДИФИЦИРОВАННЫМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ТИТАНОВЫМ ЖЕЛТЫМ

Предлагаемый метод определения магния позволяет проводить как единичные анализы с использованием обычной лабораторной посуды, так и массовые анализы с применением поточно-декадной технологии на специализированном оборудовании с производительностью от 200 до 400 и больше анализов в смену [9].

Общая схема анализа обменного магния в почвенной вытяжке включает следующее. Вытяжку из почв, ненасыщенных основаниями, сразу анализируют или разбавляют в 2 раза экстрагентом 1 М КСІ в зависимости от количества обменного магния в пробе. Вытяжку из почв, насыщенных основаниями, предварительно разбавляют в 10 раз экстрагентом 1 М КСІ. Отбирают 2 см<sup>3</sup> вытяжки, переносят в другую емкость, добавляют 5 см<sup>3</sup> щелочи с сахарозой, перемешивают, добавляют 40 см<sup>3</sup> окрашивающего экстрагента, перемешивают, и через 15 мин фотометрируют при спектральной длине волны 540 нм.

Ниже изложен один из вариантов поточно-декадной технологии анализа магния с использованием оборудования, разработанного специалистами ООО «КИНЖ-АГРО» и описанного в предыдущих публикациях [11, 12].

Предлагается следующая последовательность технологических операций при необходимости массовых анализов обменного магния в почвах. Тележки ТТП, загруженные размолотой воздушно-сухой почвой в пластиковых коробках, отобранных на складе, поступают на первую позицию технологического потока. Эта

позиция включает автоматизированный дозатор ДЖ-10М, связанный с весовым комплексом (рис. 1). Дозатор обеспечивает автоматическое добавление объема экстрагента, соответствующего массе навески, помещенной в емкость технологической кассеты КБМ, с отношением почва : экстрагент = 1 : 2.5. Для отбора пробы почвы из коробок при взвешивании используют мерку с регулируемым объемом, обеспечивающим массу пробы ≈ 30 г.

Вместо дозатора ДЖ-10М с весовым комплексом можно использовать весы ВМ 313М-II или аналогичные для взвешивания 30 г пробы почвы и дозатор Клычникова для дозирования 75 см<sup>3</sup> экстрагента с погрешностью дозирования 1%. В комплект дозатора должна входить бутылка Вульфа вместимостью 10 или 20 дм<sup>3</sup>.

Далее содержимое кассет КБМ закрывают крышкой и взбалтывают в течение 1 мин на взбалтывателе ВВ-1 (позиция 2).

Позиция 3 обеспечивает отстаивание содержимого кассет КБМ в тележках ТТП в течение 21 ч при температуре 19 ± 2°С. Допускается вместо отстаивания суспензии содержимое кассет КБМ взбалтывать в течение 1 ч.

После отстаивания почвенной суспензии содержимое кассет КБМ вновь взбалтывают и фильтруют на блоках фильтрования БФМ-2 в технологические кассеты КСМ (позиция 4). Фильтры рекомендуется предварительно промыть раствором 0.1 М НСІ и отмыть дистиллированной водой. Отбор 2 см<sup>3</sup> фильтрата из кассет КСМ и перенос в технологические кассеты КТМ осуществляется с помощью дозатора-отборника ДОАЖ-10 (позиция 5). Далее в кассеты КТМ с содержимым дозируют 5 см<sup>3</sup> гидроокиси натрия с сахарозой с помощью 10-позиционного дозатора ДЖ-10 или однопозиционного поршневого дозатора для дозирования щелочей (по-



**Рис. 1.** Дозатор ДЖ-10М с кассетами КБМ, компьютером с программой управления комплексом и весами. Внизу – емкость для забора экстрагента (раствор 1 М КСl).



**Рис. 2.** Фотометрический комплекс, включающий фотометр КФК 3-1-01 с не прижимным перистальтическим насосом, компьютером с программой для обработки аналитических результатов, печатающим устройством и кассетой КТМ.

зиция 6). Добавление в кассеты КТМ окрашивающего реактива в объеме 40 см<sup>3</sup> осуществляется вторым 10-позиционным дозатором ДЖ-10 или вторым однопозиционным поршневым бутылочным дозатором (позиция 7). Перемешивание содержимого кассеты КТМ после добавления красителя осуществляется 10-позиционным барботе-

ром с компрессором производства ООО “КИНЖ-АГРО” (позиция 8). Через 15 мин после окраски почвенной вытяжки осуществляют фотометрирование растворов на фотометре КФК-3-01-ЗОМЗ” с проточной системой и компьютерной обработкой данных по программе, разработанной специалистами ООО “КИНЖ-АГРО” (позиция 9) (рис. 2).



На позиции 10 осуществляется механизированная мойка всех технологических кассет.

### ВЫВОДЫ

1. Предложен модифицированный метод определения обменного магния в 1 М КСl-вытяжке из почв. Показано влияние кальция на оптическую плотность при использовании титанового желтого в анализах магния. Для устранения влияния кальция использована сахароза, которая в щелочной среде реагирует с кальцием, связывая его в виде сахаратов кальция.

2. Предложена единая шкала градуировочных растворов при анализе магния в почвах, насыщенных и ненасыщенных основаниями.

3. Описана поточно-декадная технология для массовых анализов обменного магния в 1 М КСl-вытяжке из почв.

Авторы выражают благодарность сотруднику ООО «КИНЖ-АГРО» С.М. Кривенкову за подготовку рисунков к статье и наладке аналитического оборудования для выполнения экспериментов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Определение обменного кальция и обменного (подвижного) магния методами ЦИНАО. Почвы ГОСТ 26487-85. Переиздание. Сентябрь 1987 г.
2. Сендел Е.Б. Колориметрическое определение следов металлов. Перевод с англ. / Под ред Комаровского А.С. М.—Л.: Гос. научн.-тех. изд-во хим. литры, 1964. 902 с.
3. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения магния. ГОСТ 11739.11-82 (разд. 5).
4. Методы получения химических реактивов и препаратов. Метод. указ. (ИРЕА). Вып. 24. М.: НИИТЭХИМ, 1972. 116 с.
5. Буданова Л.М., Володарская Р.С., Канаев Н.А. Анализ алюминиевых и магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1966. 360 с.
6. Фотометрическое определение магния с титановым желтым в породах и рудах. Хим. методы. Инструкция № 145-Х. Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС). М., 1980.
7. Большая энциклопедия нефти и газа. Электр. библиотека "Нефть-Газ". Ссылка 41.
8. Бобровник Л.Д., Логвин В.М., Выговский В.Ю. Сахараты кальция: состав и строение // Сахар. 2009. № 10. С. 56–60.
9. Логинов Ю.М., Стрельцов А.Н. Автоматизация аналитических работ и приборное обеспечение мониторинга плодородия почв и качества продукции растениеводства. М.: Агробизнесцентр, 2010. 323 с.
10. Логинов Ю.М. Новые способ и методика прямого определения подвижных форм фосфора и калия в углеаммонийной вытяжке из карбонатных почв // Плодородие. 2012. № 4. С. 45–47.
11. Логинов Ю.М., Кузнецов В.В. Новый метод количественного определения сульфат-ионов в водных средах и водных вытяжках из почв и аналитическое оборудование для его реализации // Агрохимия. 2019. № 10. С. 85–96.
12. Логинов Ю.М. Модернизированный метод определения фосфора и калия в углеаммонийной вытяжке из почв с использованием технологии массовых анализов // Агрохимия. 2020. № 1. С. 81–93.

## Determination of Exchange Magnesium in Unipolar KCl Extract from Soil by Modified Spectrophotometric Method with Titanium Yellow

Yu. M. Loginov<sup>a,#</sup> and E. V. Gazov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Limited liability company "KINZH-AGRO"  
ul. Pryanishnikova 31a, Moscow 127550, Russia

<sup>#</sup>E-mail: loginov.vniia@mail.ru

A modified spectrophotometric method for determining the exchange of magnesium with titanium yellow in a single molar KCl extract from soils is proposed. The essence of the modification is that to eliminate the influence of calcium when determining magnesium in the specified soil extract, sucrose is used, which binds calcium in an alkaline environment, forming calcium saccharates. Unified technology for mass analysis of magnesium determination for soils with saturated and unsaturated bases. The results of measurements of exchange magnesium in 1 M KCl extract from different types of soils, proposed by the method, and their comparison with the atomic absorption method of determination are presented.

*Key words:* magnesium, chemical analysis, soil, soil extraction, mass analysis, spectrophotometry, atomic absorption spectrometry.