

УДК 631.423.3

## МОДЕРНИЗИРОВАННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА И КАЛИЯ В УГЛЕАММОНИЙНОЙ ВЫТЯЖКЕ ИЗ ПОЧВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ МАССОВЫХ АНАЛИЗОВ

© 2020 г. Ю. М. Логинов

Общество с ограниченной ответственностью “КИНЖ-АГРО” 127550 Москва, ул. Прянишникова, 31а, Россия

E-mail: loginov.vniia@mail.ru

Поступила в редакцию 09.02.2019 г.

После доработки 20.02.2019 г.

Принята к публикации 10.10.2019 г.

Для широкого и открытого использования предложен модернизированный метод массового анализа количественного определения извлекаемых из почв фосфора и калия в углеаммонийной вытяжке (рН 9.0 при  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ , по методу Мачигина), окрашенной гуминовыми соединениями. Суть модернизации заключается в том, что при определении извлеченного фосфора, окрашенную гуминовыми соединениями вытяжку не требуется осветлять марганцовокислым калием с серной кислотой или специально подготовленным активированным углем. В предлагаемом методе после добавления молибденовокислого аммония, образующего с фосфором комплексное соединение синего цвета, окрашенную гуминовыми соединениями вытяжку из почвы прямо спектрофотометрируют на спектральной длине волны 898 нм, в отличие от ранее использовавшейся 710 нм. Для реализации предлагаемой методики разработаны поточно-декадная технология анализа и специальное оборудование для автоматизированного и полуавтоматизированного одновременного определения фосфора и калия в указанной почвенной вытяжке. При этом разработана технология для удаления диоксида углерода, выделяющегося при добавлении молибдата аммония с серной кислотой в углеаммонийную почвенную вытяжку, который мешает спектрофотометрированию при определении фосфора. Модернизированная методика определения фосфора и калия в углеаммонийной вытяжке из почв аттестована ФГУП ВНИИМ им. Д.И. Менделеева (свидетельство об аттестации № 686/242–(01.00250)–2015 от 18.09.2015) и внесена в Реестр Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений (код ФР.1.31.2015.22036). Методика и представленное оборудование внедрены и используются в лабораториях агрохимслужбы России, Казахстана, Украины, аналитической лаборатории Приднестровья. В процессе разработки методики и оборудования были получены патенты на способы измерений и устройства для определения фосфора и калия в углеаммонийной вытяжке, зарегистрированные в России.

**Ключевые слова:** фосфор, калий, химический анализ, щелочные вытяжки, почва, спектрофотометрия, пламенная фотометрия.

**DOI:** 10.31857/S0002188120010068

### ВВЕДЕНИЕ

Количество химических элементов в почве, необходимых для развития растений, определяется их доступностью и способностью растений извлекать их из почвы. Для анализа различных типов почв используют разные почвенные вытяжки, которые условно характеризуют обеспеченность растений тем или иным элементом, необходимым для развития растений.

Среди элементов, играющих важную роль для развития растений, являются фосфор и калий. Из большого количества методик извлечения подвижных соединений фосфора и калия в почвах, описанных К.Е. Гинзбург [1], наиболее целесооб-

разными для массовых анализов в агрохимслужбе в Советском Союзе, а в последующем и в Российской Федерации, были выбраны 3 вытяжки в зависимости от типа почвы: солянокислая, уксуснокислая и углеаммонийная, позволяющие одновременно количественно определять подвижные фосфор и калий: по ГОСТ Р 54650–2011 [2] для одновременного определения подвижных форм фосфора и калия в минеральных горизонтах подзолистых, дерново-подзолистых, серых лесных и других почвах, вскрышных и вмещающих породах лесной зоны используют 0.2 моль/дм<sup>3</sup> (0.2 н.) раствор соляной кислоты, при соотношении почвы к раствору 1 : 5 (вытяжка по Кирсанову) [3]; по ГОСТ 26204-91 [4] для определения подвижных

форм фосфора и калия в некарбонатных черноземах, серых лесных и других почвах, вскрышных и вмещающих породах степной и лесостепной зон используют раствор уксусной кислоты концентрации 0.5 моль/дм<sup>3</sup> (0.5 н.) при соотношении почвы к раствору 1 : 25 (вытяжка по Чирикову) [5]; по ГОСТ 26205-91 [6] для определения подвижных форм фосфора и калия в сероземах, серо-бурых, бурых, каштановых, черноземах и других почвах, вскрышных и вмещающих породах пустынной, полупустынной, сухостепной и степной зон, в карбонатных почвах других зон используют 1%-ный раствор углекислого аммония (10 г/дм<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) при соотношении почвы к раствору 1 : 20 (вытяжка по Мачигину) [7].

В 2000 г. вышел сборник отраслевых стандартов по методам анализа фосфора и калия в указанных почвах с учетом последних аналитических разработок и технологии проведения анализов [8]. Из приведенных методов определения фосфора и калия с использованием указанных экстрагентов наиболее сложным является метод с извлечением фосфора из почвы 1%-ным раствором углекислого аммония.

Цель работы — ознакомить в открытом доступе заинтересованных специалистов с модернизированной методикой массового количественного определения фосфора и калия, извлеченных из почвы 1%-ным раствором углекислого аммония [9].

В процессе разработки методики и оборудования были получены патенты на способы измерений и устройства для определения фосфора и калия в углеаммонийной вытяжке, зарегистрированные в России, один из них приведен в ссылке [10].

Указанная методика аттестована ФГУП ВНИИМ им. Д.И. Менделеева (свидетельство об аттестации № 686/242—(01.00250)-2015 от 18.09.2015) и внесена в Реестр Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений (код ФР.1.31.2015.22036).

В этой методике описаны полуавтоматизированная и автоматизированная технологии определения фосфора и калия в углеаммонийной вытяжке. Полуавтоматизированная технология была опубликована в работе [11], автоматизированный вариант изложен в данной публикации.

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Щелочные вытяжки, полученные из карбонатных черноземных и сероземных почв, как правило, в большей или меньшей степени окрашены гуминовыми соединениями, что не позволяет проводить прямое спектрофотометрирование этих вытяжек для определения количества фос-

фора. Среди широко используемых разнообразных типов таких вытяжек можно отметить вытяжку 1%-ным раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pH 9.0 по Мачигину, вытяжку 0.5 н. раствором NaHCO<sub>3</sub> pH 8.5 по Олсену, вытяжку раствором смеси NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pH 8.7 по Мещерякову ([1], стр. 145). В этих вытяжках соотношение массы почвы к объему экстрагента составляет 1 : 20.

Действующий ГОСТ 26205-91 [6] определения фосфора в углеаммонийной вытяжке, окрашенной гуминовыми соединениями, предписывает обесцвечивать смесью серной кислоты и марганцовокислого калия с последующим 2-минутным кипячением для окисления органической компоненты вытяжки. После добавления в обесцвеченную вытяжку окрашивающего реагента молибдата аммония раствор фотометрируют на спектральной длине волны 710 нм.

Многолетние исследования автора данной публикации с коллективом сотрудников показали, что если окрашенную гуминовыми соединениями почвенную вытяжку после добавления окрашивающего реагента на основе молибдата аммония прямо фотометрировать в спектральном диапазоне длин волн 898–900 нм, то гуминовая составляющая существенно не влияет на количественное определение фосфора ([12], стр. 104). Однако в этом случае органически связанный фосфор в гуминовой составляющей не влияет на определение подвижного фосфора и не завышает содержания его после окисления органической составляющей.

Исследования автора показали, что в ряде случаев органически связанный фосфор может завышать содержание подвижного фосфора в 2 раза ([12], стр. 106). На это обращает внимание и К.Е. Гинзбург ([1], стр. 146). Классическое обесцвечивание окрашенных гуминовыми соединениями почвенных вытяжек активированным углем очень трудоемко при массовых анализах подвижного фосфора в почвенных пробах. В этом случае требуется тщательная и кропотливая очистка активированного угля от примесей [13].

В предлагаемой методике для определения подвижного фосфора с прямым спектрофотометрированием почвенной вытяжки после добавления в нее реагента для окрашивания выделяется диоксид углерода, который мешает спектрофотометрированию пробы.

Для решения этой проблемы при использовании полуавтоматической технологии анализа фосфора, выделяющийся диоксид углерода предварительно откачивается с помощью специально разработанного для этой цели оборудования [9, 11].

При автоматическом определении фосфора и калия на специально разработанных автоанализаторах проточного типа удаление диоксида углерода обеспечивается специальной конструкцией гидравлической системы автоанализатора ([10, 12], стр. 107).

В случае полуавтоматического определения фосфора, при очень большом содержании в почвенной вытяжке гуминовой составляющей (оптическая плотность  $>0.060 E$ , база кюветы 10 мм и  $\lambda$  900 нм), которое может внести заметную погрешность при определении подвижного фосфора, полученную почвенную вытяжку анализируют дважды: с добавлением окрашивающего реактива и без его добавления. Первый результат корректируют вычитанием полученного результата без добавления окрашивающего реактива.

Автоанализаторы проточного типа в этом случае имеют 3 канала: 2 канала для определения фосфора (с окрашиванием и без окрашивания пробы) и один канал для определения калия. Обычно при невысоких концентрациях гуминовой составляющей используют 2 канала автоанализатора: один для определения фосфора и один для определения калия.

Уменьшение концентрации гуминовой составляющей можно получить кратным разведением почвенной вытяжки исходным экстрагентом с последующей коррекцией количества фосфора в почвенной вытяжке. В этом случае используют двухканальный анализатор для одновременного определения фосфора и калия.

Наши исследования по определению содержания фосфора в карбонатных почвах показали, что содержание органического вещества в почвенных пробах не коррелирует с содержанием в них подвижного фосфора ([12], стр. 103–106). Проведенные исследования позволили предположить, что данный метод и технология могут быть использованы при анализе подвижного фосфора и в других щелочных вытяжках.

## 1. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПОДВИЖНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ В УГЛЕАММОНИЙНОЙ ВЫТЯЖКЕ ИЗ ПОЧВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОТОЧНО-ДЕКАДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ АНАЛИЗА ПО МВИ–66373620–003-2015. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

### 1.2. Подготовка растворов и реактивов

**1.2.1. Приготовление экстрагирующего раствора углекислого аммония массовой концентрацией  $C = 10 \text{ г/дм}^3$  рН 9.0.** На приготовление 1 дм<sup>3</sup> раствора требуется  $10.0 \pm 0.1$  г измельченной, хорошо

перемешанной соли углекислого аммония, которую переносят в мерную колбу, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до метки. При большом объеме работ используют выверенные стеклянные бутылки на 10 или 20 л или пластиковые, химически стойкие к щелочам и кислотам канистры.

В связи с нестойкостью используемого химического соединения его концентрацию и рН в приготовленном экстрагирующем растворе необходимо предварительно проверить и, если необходимо, довести концентрацию и рН до нужных величин. Вначале измеряют рН исходного раствора экстрагента, а потом определяют концентрацию приготовленного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Для этого в 3 конические колбы отбирают по 5 см<sup>3</sup> приготовленного раствора, прибавляют по 50 см<sup>3</sup> воды, 2 капли метилового оранжевого и титруют раствором соляной кислоты концентрации 0.1 моль/дм<sup>3</sup> до перехода желтой окраски в оранжевую. Для вычисления используют среднее арифметическое результатов 3-х титрований. Точную концентрацию раствора углекислого аммония  $[1/2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$  моль/дм<sup>3</sup> вычисляют по уравнению:

$$C_2 = C_1 V_1 / V_2, \quad (1)$$

где  $C_2$  – концентрация углекислого аммония, моль/дм<sup>3</sup>;  $C_1$  – концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_1$  – объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;  $V_2$  – объем раствора углекислого аммония, отобраный на титрование, см<sup>3</sup>.

Алгоритм приготовления раствора углекислого аммония с необходимыми параметрами (требованиями) дан в ссылке [1, стр. 147–148]. В указанной ссылке расчет концентрации растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  дан в нормальной массе. В настоящей статье, а также в ГОСТ 25-6205-91 данный расчет представлен в молярной массе, т.е. берется 1/2 молярной массы углекислого аммония.

Допустим, было установлено, что исходный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  имеет рН 8.0, а концентрацию  $C_{[1/2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]} = 0.121$  моль/дм<sup>3</sup> при необходимых рН  $(9.0 \pm 0.2)$  и  $C_{[1/2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]} = (0.208 \pm 0.010)$  моль/дм<sup>3</sup>. Тогда поступают следующим образом. В начале доводят раствор крепким аммиаком до рН  $9.0 \pm 0.2$ . Затем титрованием повторно определяют концентрацию полученного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  рН 9.0.

Предположим, что после корректировки рН концентрация экстрагента оказалась  $C_{[1/2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]} = 0.178$  моль/дм<sup>3</sup>. Ее необходимо довести до кон-

центрации  $C_{[1/2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]} = 0.208$  моль/дм<sup>3</sup>, т.е. увеличить на 0.030 моль/дм<sup>3</sup>. Необходимое количество добавляемого углекислого аммония на каждый 1 дм<sup>3</sup> раствора в данном случае рассчитывают по формуле:

$$K = 10 \times 0.030 / 0.121, \quad (2)$$

где  $K$  – масса добавляемого  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  на каждый 1 дм<sup>3</sup> раствора, 10 – масса в г/дм<sup>3</sup> с исходной концентрацией  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в моль/дм<sup>3</sup>, 0.030 – разница между требуемой и исходной концентрацией  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в моль/дм<sup>3</sup>, 0.121 – исходная концентрация  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в моль/дм<sup>3</sup>.

В конкретном случае эта величина равна 2.48 г. Таким образом, на каждый литр приготовленного раствора необходимо добавить дополнительно 2.48 г соли  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Полученную при этом концентрацию проверяют повторным титрованием. Если концентрация приготовленного раствора выше заданной, добавляют дистиллированную воду. Если концентрация ниже заданной, добавляют углекислый аммоний.

Допустимо применять раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  концентрацией  $C_{[1/2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]} = (0.208 \pm 0.010)$  моль/дм<sup>3</sup> и рН =  $9.0 \pm 0.2$ .

### 1.2.2. Приготовление компонентов для окрашивающего раствора. Приготовление реактива А.

Готовят разведенную в воде серную кислоту концентрацией  $C_{[1/2\text{H}_2\text{SO}_4]} = 5$  моль/дм<sup>3</sup> из исходной концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Пример приготовления. Предварительно измеряют плотность исходной серной кислоты ареометром или иным плотномером. Предположим, что измеренная плотность исходной концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляет 1.84 г/см<sup>3</sup>. В 1 дм<sup>3</sup> разведенной серной кислоты концентрацией  $C_{[1/2\text{H}_2\text{SO}_4]} = 5$  моль/дм<sup>3</sup> содержится 245.2 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Такое количество содержится в 133.2 см<sup>3</sup> исходной концентрированной кислоты, указанной плотности. Мерным цилиндром, вместимостью 200 или 250 см<sup>3</sup>, отмеривают 133 см<sup>3</sup> концентрированной кислоты, осторожно приливают ее с перемешиванием в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, заполненную до половины объема дистиллированной водой, и после охлаждения доводят дистиллированной водой до метки. Перемешивают содержимое. Такой же алгоритм и для другой плотности исходной концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Навески молибденовокислого аммония ( $6.0 \pm 0.1$ ) г и сурьмяновиннокислого калия ( $0.15 \pm 0.01$ ) г растворяют, соответственно, в 200 и 100 см<sup>3</sup> воды при слабом нагревании. Охлажден-

ные растворы приливают к 500 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты концентрации  $C_{[1/2\text{H}_2\text{SO}_4]} = 5$  моль/дм<sup>3</sup> и доводят объем водой до 1 дм<sup>3</sup>. Раствор А тщательно перемешивают и хранят в склянке из темного стекла.

### Приготовление окрашивающего реактива Б.

Навеску аскорбиновой кислоты ( $1.20 \pm 0.01$ ) г растворяют в 220 см<sup>3</sup> реактива А, доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup> и тщательно перемешивают. Раствор может храниться в стеклянной посуде из темного стекла несколько дней в холодильнике. Качество реактива определяют тестовыми пробами при окраске градуировочной шкалы.

**1.2.3. Приготовление реактивов без окрашивающего реагента молибдата аммония.** Навеску ( $0.15 \pm 0.01$ ) г сурьмяновиннокислого калия растворяют в 300 см<sup>3</sup> воды при слабом нагревании. Охлажденный раствор приливают к 500 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты концентрации  $C_{[1/2\text{H}_2\text{SO}_4]} = 5$  моль/дм<sup>3</sup> и доводят объем водой до 1 дм<sup>3</sup>. Раствор тщательно перемешивают и хранят в склянке с плотно закрытой пробкой.

Приготовление конечного раствора для холодной пробы на канале без молибдата аммония. Навеску аскорбиновой кислоты ( $1.20 \pm 0.01$ ) г растворяют в 220 см<sup>3</sup> реактива, без молибдата аммония переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в герметично закрытых емкостях.

**1.2.4. Приготовление исходного смешанного раствора массовой концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5 - 0.1$  г/дм<sup>3</sup> и  $\text{K}_2\text{O} - 0.5$  г/дм<sup>3</sup>.** Для приготовления раствора используют либо индивидуальные вещества, либо готовые стандарт-титры (фиксаналы). Стандарт-титры для приготовления градуировочных растворов: Фиксаналы. СТО 66373620-001-2015. Представляются ООО “КИНЖ-АГРО”.

Приготовление из индивидуальных веществ. Навески 0.192 г однозамещенного фосфорнокислого калия и 0.686 г хлористого калия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в экстрагирующем растворе 1%-ного углекислого аммония, доводят объем раствором до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в герметично закрытых емкостях.

Приготовление из стандарт-титров (фиксаналов).

Содержимое пробирок № 1 и № 2 количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, растворяют в экстрагирующем растворе

**Таблица 1.** Концентрации фосфора и калия в градуировочных растворах

№ раствора	Объем исходного раствора, см <sup>3</sup>	Концентрация P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	Концентрация K <sub>2</sub> O, мг/дм <sup>3</sup>
1	0	0	0
2	2.5	0.5	2.5
3	5.0	1.0	5.0
4	10.0	2.0	10.0
5	20.0	4.0	20.0
6	40.0	8.0	40.0

1%-ного углекислого аммония, доводят объем раствором до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в герметично закрытых емкостях.

**1.2.5. Приготовление воды, содержащий этиловый спирт для промывки гидравлической системы автоанализатора.** Раствор готовят из расчета 200 см<sup>3</sup> этилового спирта на 10 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды.

**1.2.6. Приготовление градуировочных растворов.** В мерные колбы вместимостью 500 см<sup>3</sup> помещают указанные в табл. 1 объемы исходного раствора, приготовленного по 1.2.4. Объемы растворов доводят до метки экстрагирующим раствором — 1%-ным (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и перемешивают. Во избежание пузырьков воздуха на внутренних стенках кювет фотометра колориметрического градуировочные растворы следует готовить на прокипяченной воде или на воде непосредственно из-под дистиллятора. Такую же воду используют в автоанализаторах для гидравлического канала фосфора с добавлением этилового спирта из расчета 20 см<sup>3</sup> спирта на 1 дм<sup>3</sup> воды.

**1.2.7. Приготовление градуировочных растворов для анализа почвенных вытяжек.** Для градуировки используют 10-ячеечную аналитическую кассету однорядную или двухрядную (в случае укомплектования приборов этими кассетами), заполненную градуировочными растворами в следующем порядке:

№ ячейки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
№ град. раствора	5	1	1	2	3	4	5	6	1	1

Примечания. 1. В ячейках ряда даны номера градуировочных растворов из табл. 1. 2. Указанное заполнение ячеек кассеты градуировочными растворами используют в 3-канальной схеме автоанализатора (рис. 1) при прямом определении подвижных форм фосфора и калия в почвенных вытяжках, сильно окрашенных гуминовыми со-

единениями. В остальных случаях используют 2-канальную схему автоанализатора (рис. 2) и ту же схему заполнения ячеек градуировочными растворами. В этом случае используют однорядную кассету или один ряд двухрядной кассеты. 3. В случае использования других типов аналитических кассет (с большим количеством ячеек) их ячейки заполняют в том же порядке, а оставшиеся заполняют раствором № 1.

## 2. ПОТОЧНО-ДЕКАДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА И КАЛИЯ В УГЛЕАММОНИЙНОЙ ВЫТЯЖКЕ ИЗ ПОЧВ ПРИ МАССОВЫХ АНАЛИЗАХ АВТОМАТИЗИРОВАННЫЙ ВАРИАНТ ИЗМЕРЕНИЙ

### 2.1. Подготовка почвенных проб

Образцы почв после удаления растительных и минеральных включений доводят до воздушно-сухого состояния при температуре не выше 35–40°C в проветриваемом помещении или сушильных шкафах. Затем их измельчают с одновременным просеиванием через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм на мельнице для размола почв, например, ИП-1 производства ООО “Вибротехник”.

Размолотые образцы хранят в пластиковых емкостях вместимостью 300–500 см<sup>3</sup>, плотно закрытых крышками, которые устанавливают в металлические пеналы (рис. 3) для доступности их при хранении на складе.

### 2.2. Выполнение технологических операций

В предлагаемой технологии транспортным “челноком” всей аналитической линии являются унифицированные технологические кассеты КБМ, которые содержат 10 емкостей из полиэтилена, емкостью ≈200 см<sup>3</sup>, крепящиеся в каркасе из нержавеющей стали (рис. 4).

Под эти кассеты конструируют все необходимое технологическое оборудование: тележки для транспортировки кассет, устройство для взвешивания пробы с пропорциональным дозированием экстрагента в зависимости от массы взвешенной пробы, взбалтыватели содержимого кассет, центрифугу для осаждения твердой фракции суспензии в емкостях кассеты, и другое оборудование.

Технологический поток анализа начинается с взвешивания размолотой воздушно-сухой почвы, переноса навески в емкость технологической кассеты КБМ, и добавления в нее экстрагента. Эта операция осуществляется на первой позиции ав-

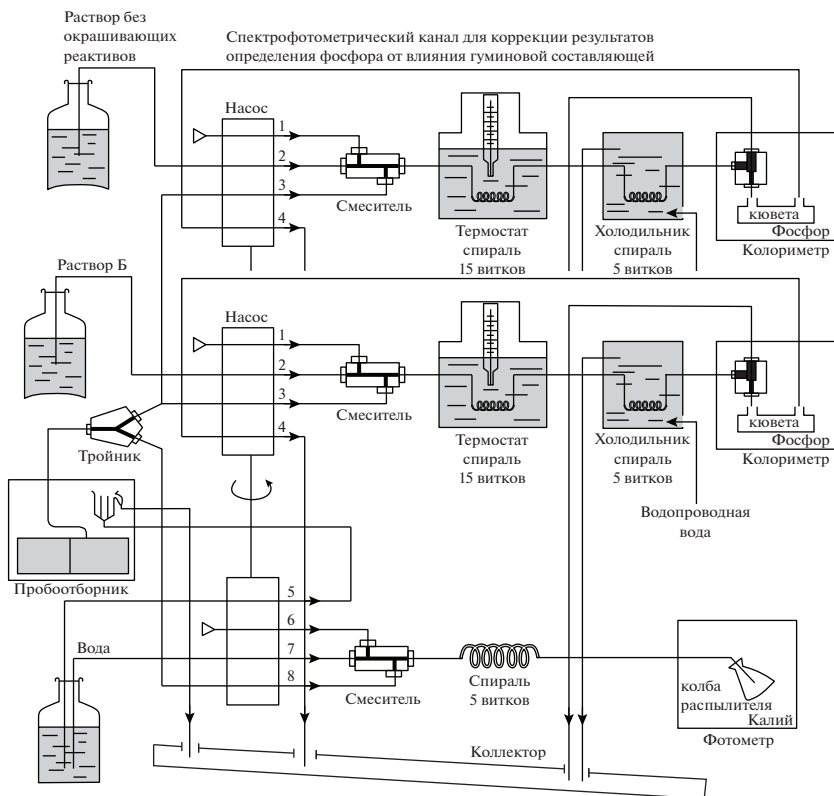


Рис. 1. Трехканальная гидравлическая схема проточного автоанализатора ЦИАК-П.

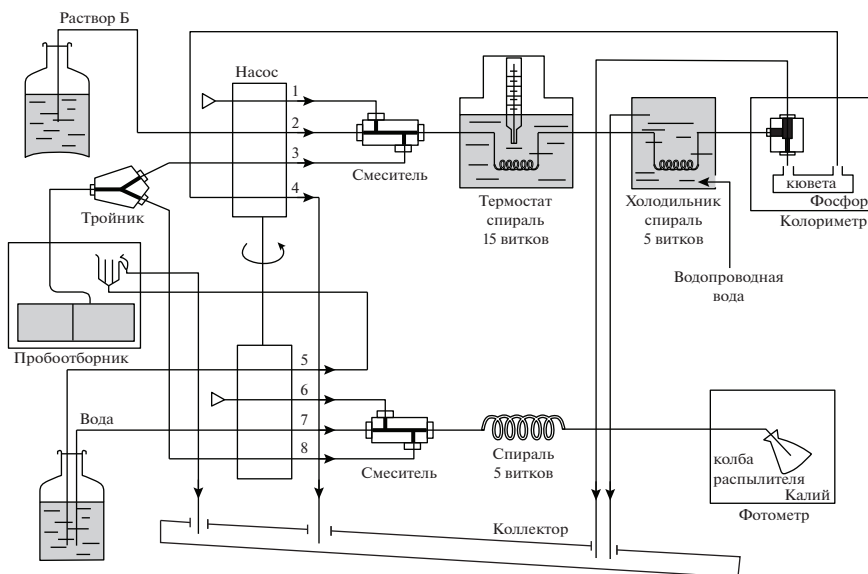


Рис. 2. Двухканальная гидравлическая схема проточного автоанализатора ЦИАК-П.

томатизированным весовым комплексом ВКПД-ЕТ (комплекс разработан специалистами ООО "СКБ "Пробанаучприбор") (рис. 5). Тележку ТТП с кассетами КБМ (рис. 6) и тележку с почвенными образцами (рис. 7) подвозят к весовому

комплексу. Оператор устанавливает кассету на транспортер устройства и специальной выверенной меркой, вмещающей 5 г воздушно-сухой почвы, отбирает почвенную пробу и загружает ее в стакан для взвешивания. Почву предварительно



Рис. 3. Пеналы с емкостями для хранения размолотых воздушно-сухих проб почвы.

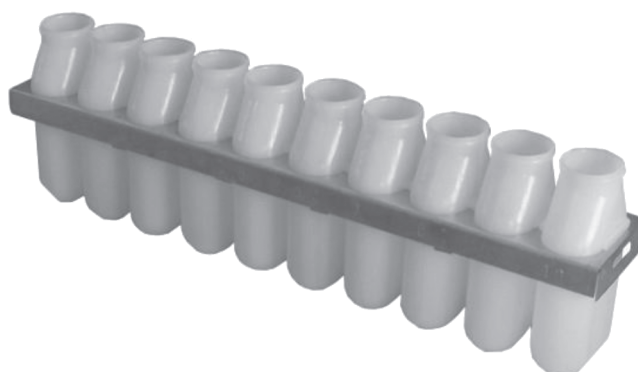


Рис. 4. Технологическая кассета КБМ для помещения навески почвы и добавления экстрагента.

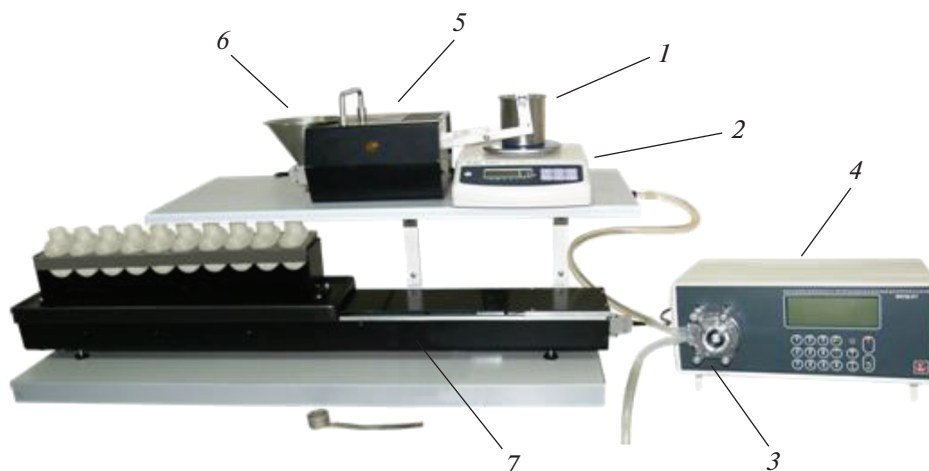


Рис. 5. Весы ВКПД-ЕТ для автоматического взвешивания пробы почвы и дозирования объема экстрагента пропорционально массе навески: 1 – стакан для помещения пробы почвы и взвешивания пробы, 2 – электронные весы, 3 – перистальтический насос прижимного действия для дозирования экстрагента, 4 – электронный блок управления комплексом, 5 – механизм поворота стакана для переноса навески почвы в бункер, 6 – бункер приема навески для загрузки в емкость кассеты, 7 – транспортер перемещения кассеты.

перемешивают ложкой или шпателем на всю глубину коробки.

После автоматического взвешивания и переноса навески в бункер устройства она сыпается в емкость кассеты, в которую добавляется экстра-

гент в объеме, пропорциональном массе навески при соотношении 1 : 20. Эта операция осуществляется с помощью перистальтического насоса с шаговым двигателем. После автоматического перемещения кассеты на один шаг процедура по-



**Рис. 6.** Тележка ТТП для транспортировки кассет КБМ к аналитическим позициям: на нижнем ярусе тележки находятся крышки КК для герметизации кассет КБМ. На крышке тележки производится операция герметизации кассет КБМ.

вторяется для следующего почвенного образца. Загруженная кассета закрывается крышкой и устанавливается на свое место в тележке.

Далее тележка с загруженными кассетами транспортируется на позицию 2, где происходит 5-минутное возвратно-поступательное взбалтывание содержимого кассет для извлечения фосфора и калия с частотой колебаний  $\approx 200$ /мин (рис. 8). При указанной частоте взбалтывания кассеты устанавливаются в вертикальном положении.

На позиции 3 кассеты в тележках отстаиваются в течение 18 ч при температуре  $24^{\circ}\text{C}$  в помещении или в термостате.

На позиции 4, после предварительного встряхивания содержимого технологической кассеты КБМ, производится разделение суспензии на жидкую и твердую фракцию с помощью центрифуги Ц-2000 (рис. 9). Скорость вращения ротора центрифуги  $\approx 1000$  об./мин, экспозиция – 4 мин, экспозиция с полным циклом до остановки рото-

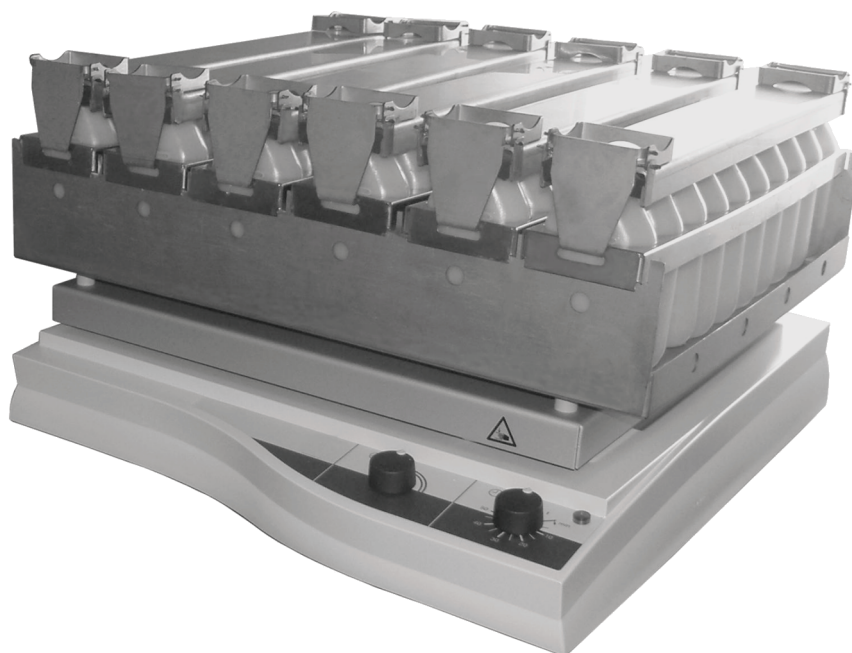


**Рис. 7.** Тележка ТТП для транспортировки пеналов с почвенными пробами к весовому комплексу ВКПД-ЕТ: вскрытие емкостей с образцом почвы и отбор меркой для взвешивания производится на крышке тележки.

ра – 7 мин. В центрифугу помещают 4 кассеты с содержимым без крышки в 2 противоположные люльки. Перед установкой парные кассеты должны быть уравновешены грузиками-балансирами с точностью  $\pm 5$  г (используются торговые или иные подходящие веса).

На позиции 5 с помощью 10-канального переливного устройства ДП-02 (рис. 10) производится одновременный перенос жидкой фракции из десяти емкостей технологической кассеты КБМ в 10 ячеек аналитической кассеты КА (рис. 11). Эту операцию обеспечивает многоканальный перистальтический насос неприжимного действия указанного устройства. Для этого 10 заборных трубок устройства погружают в чистую зону жидкой фракции в емкостях кассеты КБМ (ниже зоны растительных остатков и выше зоны твердой фракции суспензии). Включают перистальтический насос, и первыми порциями почвенной вытяжки промывают силиконовые трубки одновременно всех каналов, сливая в ванночку для удаления в канализацию. Затем устанавливают гребенку со сливными трубками над ячейками аналитиче-





**Рис. 8.** Вибратор кассет КБМ для извлечения фосфора и калия из почвы: вибрирование содержимого 6-ти кассет КБМ, закрытых крышками КК.

ской кассеты КА и заполняют их анализируемыми пробами.

На последней позиции 6 выполняют определение фосфора и калия в полученных вытяжках на отечественном автоанализаторе проточного типа ЦИАК-П (рис. 12).

Принцип работы многоканальных автоанализаторов проточного типа в случае спектрофотометрических измерений заключается в непрерыв-

ном измерении и регистрации поглощения светового потока протекающей жидкостью через проточную кювету при требуемой спектральной длине волны. В случае пламенно-фотометрических измерений работа указанных автоанализаторов заключается в непрерывном измерении и регистрации эмиссии пламени на выбранной спектральной длине волны при постоянном поступлении жидкости в распылитель горелки. Часто эти 2 принципа работы автоанализаторов объединены, как и в нашем случае, в одном приборе (спектрально-аналитический комплекс описываемого анализатора разработан В.В. Кузнецовым).

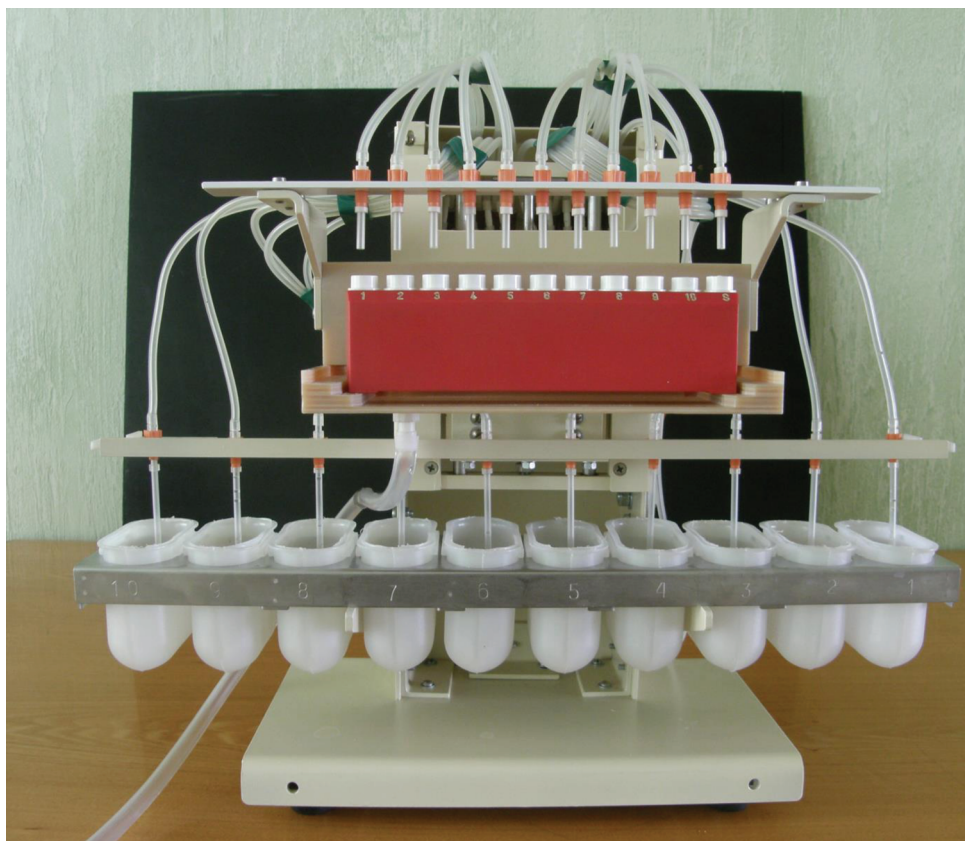
Многоканальный перистальтический насос прижимного действия, непрерывно сдвигая эластичные трубки вращающимися валиками, одновременно прокачивает жидкость по нескольким каналам (рис. 1, 2). Это позволяет вводить в гидравлический поток зоны анализируемых проб, которые отделяются друг от друга зонами дистиллированной воды.

При количественном определении 2-х показателей – содержания фосфора и калия – отбираемая проба делится на 2 части с помощью тройника и отдельных гидравлических каналов.

В случае спектрофотометрических измерений фосфора при поступлении зоны пробы в смеситель она смешивается с реактивом Б, который туда непрерывно поступает. Далее зона пробы с реактивом Б поступает в спираль термостата и по-



**Рис. 9.** Центрифуга Ц-2000 для разделения твердой и жидкой фракций суспензий почвы.



**Рис. 10.** Десятиканальное переливное устройство ДП-02 для переноса жидкости из технологических кассет в кассеты аналитические КА: из технологической кассеты (устанавливается внизу) перекачивается жидкость в аналитическую кассету (устанавливается вверху).

сле нагревания в нем окрашивается в синий цвет. Затем она охлаждается в холодильнике и поступает в проточную кювету колориметра с предварительным удалением пузырьков воздуха через пузырькоотделитель.

Поглощение светового потока при прохождении зоны пробы через проточную кювету спектрофотометра регистрируется и обрабатывается для получения требуемых результатов программой компьютера, которая задает циклы работы узлов автоанализатора (программа для работы автоанализатора ЦИАК-П разработана Я.Г. Матвеевым).

В случае пламенно-фотометрических измерений калия при поступлении зоны пробы в смеситель она смешивается с дистиллированной водой и после прохождения через стеклянную спираль поступает в распылитель пламенного фотометра для количественного измерения калия.

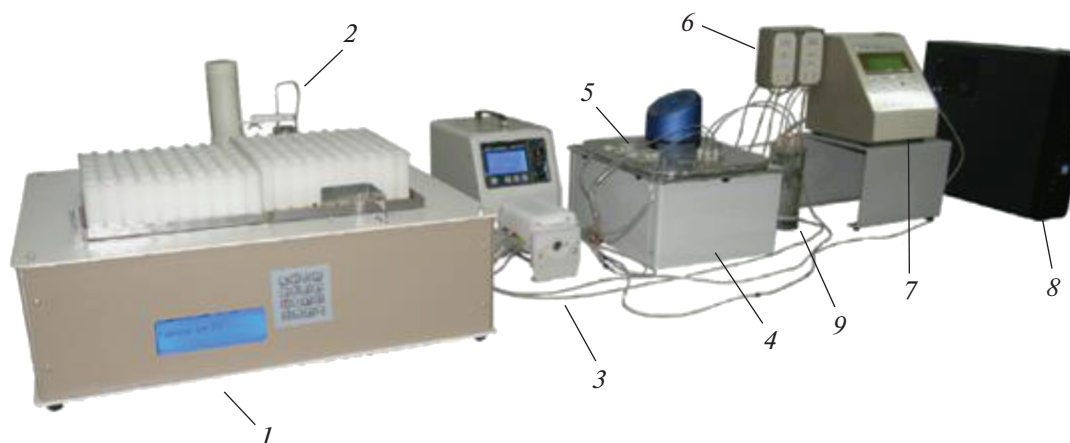
На монитор выводятся градуировочные графики, регистрограммы (рис. 13) и табличные результаты измерений содержания фосфора и калия. Последние распечатываются на принтере.

В случае необходимости количественного определения фосфора в вытяжках из почв, сильно окрашенных гуминовыми соединениями, используют 3-канальную схему автоанализатора (рис. 1).

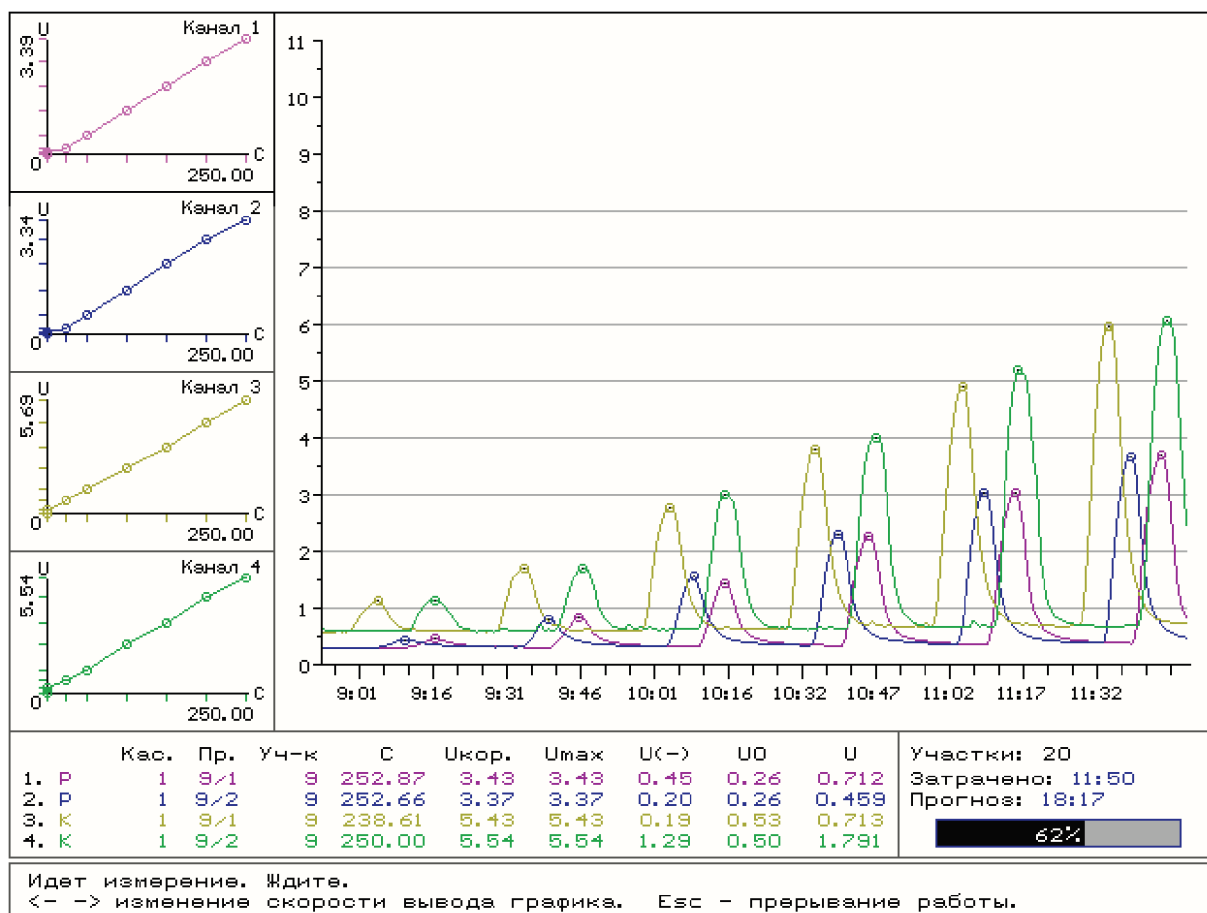
В этом случае корректирующий канал фосфора без использования окрашивающих реактивов вначале градуируют с использованием градуиро-



**Рис. 11.** Аналитическая кассета КА для автомата подачи проб автоанализатора ЦИАК-П.



**Рис. 12.** Автоанализатор проточного типа ЦИАК-П: 1 – автомат подачи проб ПА-1 с аналитическими кассетами КА, 2 – канюля (полая игла) с циклом работы (отбор пробы из ячейки кюветы – промывка дистиллированной водой из промывной склянки (на рисунке не показана)), 3 – многоканальный перистальтический насос прижимного действия, 4 – водяной термостат с автоматической регулировкой температуры воды, 5 – смесители на крышке термостата, 6 – 2 спектрофотометра (колориметра) на корпусе пламенного фотометра для определения фосфора с окрашивающим реагентом и без него, 7 – пламенный фотометр для определения калия, 8 – компьютер для управления узлами комплекса и регистрации результатов анализа, 9 – холодильник между водяным термостатом и пламенным фотометром в виде стакана с вертикальной спиралью внутри.



**Рис. 13.** Одна из регистрограмм определения фосфора и калия на экране монитора автоанализатора проточного типа (4-канальный вариант измерений фосфора и калия).

вочной шкалы по 1.2.7 с окрашивающими реактивами по 1.2.2. Затем окрашивающий реактив заменяют на конечный раствор без окрашивающего компонента по 1.2.3, предварительно промыв канал дистиллированной водой. При измерении гуминовой составляющей необходимо контролировать величину показателя холостой пробы экстрагирующего раствора на канале без молибдата аммония по п. 1.2.3. Для этого в процессе измерения анализа почвенных вытяжек в одну из ячеек кассеты заливают холостую пробу. Если полученный результат будет превышать величину сигнала базовой линии, то его надо вычитать из данных, полученных при измерении гуминовой составляющей.

При использовании автоанализаторов проточного типа для определения фосфорных соединений по реакции фосфорномолибденовой сини необходимо соблюдать определенные соотношения между количеством анализируемого фосфора, извлеченного из почвы, и количеством реактивов: молибденовокислого аммония, серной кислоты, аскорбиновой кислоты (эту зависимость подробно рассматривает К.Е. Гинзбург в [1], С. 110. Там же даны ссылки на первоисточники). В противном случае можно получить хороший градуировочный график, который не будет соответствовать реальному содержанию фосфора в почвенной вытяжке.

Показанный на рис. 12 автоанализатор проточного типа включает автомат подачи проб, в который загружают аналитические кассеты (рис. 11) с градуировочными растворами и с анализируемыми вытяжками из почв. Кинематика иглы (канюли) с механизмом поворота на  $180^\circ$  обеспечивает автоматический отбор пробы из ячейки кюветы и последующую промывку канала дистиллированной водой.

Перистальтический насос прижимного действия обеспечивает непрерывную подачу в гидравлическую систему всех требуемых растворов: дистиллированной воды, окрашивающего экстрагента и пробы. Тройник, крепящийся на корпусе автомата подачи проб, разделяет отобранную пробу на 2 гидравлических канала для определения фосфора и калия. На верхней панели водяной бани крепятся смесители, обеспечивающие смешивание реактивов для определения фосфора и калия. Водяной термостат со стеклянной спиралью обеспечивает быстрое развитие окраски фосфорномолибденовой сини. Холодильник охлаждает поток жидкости после термостата. Окрашенная жидкость поступает в проточную кювету спектрофотометра (колориметра), который связан с компьютером для обработки полученных результатов в анализа содержания фосфора. В кана-

ле калия после спирали для смешивания жидкость поступает в распылитель пламенного фотометра для определения калия. Пламенный фотометр также связан с компьютером, обрабатывающим полученную информацию.

Производительность автоанализатора составляет 120 проб/ч одновременно для 2-х показателей.

Описываемая методика и представленное оборудование внедрены и используются в лабораториях агрохимслужбы России, Казахстана, Украины, аналитической лаборатории Приднестровья.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный метод и аналитическое оборудование для определения фосфора и калия в углеаммонийной вытяжке из почв в настоящее время используют в лабораториях агрохимслужбы и странах ближнего зарубежья.

Метрологические характеристики методики, рассчитанные специалистами ВНИИМ им. Д.И. Менделеева на основании статистической обработки большого объема аналитического материала, приведены ниже.

Относительная расширенная неопределенность измерений по данной методике (при коэффициенте охвата  $k = 2$ ) составляет: 15% – для фосфора ( $P_2O_5$ ), 13% – для калия ( $K_2O$ ).

Величины относительной расширенной неопределенности измерений соответствуют границам относительной суммарной погрешности при доверительной вероятности  $P = 0.95$ .

Представленная в данном материале поточно-декадная технология массовых анализов не только фосфора и калия, но и других агрохимических показателей была изначально разработана В.М. Клычниковым, возглавлявшим в 1960-е гг. лабораторию массовых анализов почв Всесоюзного института удобрений и агропочвоведения им Д.Н. Прянишникова. Несколько позднее эта технология и методы анализа были усовершенствованы А.Н. Орловой, С.Г. Самохваловым и автором данной публикации с их коллективами, работавшими в Центральном институте агрохимического обслуживания – впоследствии ВНИИА им. Д.Н. Прянишникова.

Для внедрения указанной технологии в лаборатории агрохимслужбы СССР были привлечены коллективы предприятий ТНПО “Аналитприбор” (г. Тбилиси), ВНИИНаучприбор, завода “Госметр”, НПО “Буревестник” (г. Ленинград), НПО “Агроприбор” (г. Москва) и 16 заводов Министрства приборостроения, средств управления и систем автоматизации СССР, а также ряд предприятий ГДР и ВНР.

В результате все 200 агрохимических лабораторий страны были оснащены первоклассным по тому времени аналитическим оборудованием. Некоторое из этого оборудования до сих пор работает в лабораториях Агрохимслужбы РФ.

В настоящее время в лаборатории Агрохимслужбы России, Казахстана и Белоруссии поступает новое отечественное аналитическое оборудование, не уступающее по параметрам лучшим зарубежным образцам. Некоторое из этого оборудования описано в данной статье.

Автор выражает благодарность С.М. Кривенкову за подготовленные рисунки к статье.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинзбург К.Е. Методы определения фосфора в почве // Агрохимические методы исследования почв. М.: Наука, 1975. 656 с.
2. ГОСТ Р 54650–2011 Почвы. Определение подвижных форм фосфора и калия по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО.
3. Кирсанов А.Т. Методы определения потребности почв в фосфорных удобрениях // Тр. Почв. ин-та. 1935. Т. 12. С. 11–23.
4. ГОСТ 26204-91. Почвы. Определение подвижных форм фосфора и калия по методу Чирикова в модификации ЦИНАО.
5. Чириков Ф.В. Инструкция по учету форм фосфатов в почве // Программно-методические указания по географической сети опытов с удобрениями. М.: Сельхозгиз, 1947.
6. ГОСТ 26205-91 Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Мачигина в модификации ЦИНАО.
7. Мачигин Б.П. Методы агрохимических, агрофизических и микробиологических исследований в поливных и хлопковых районах. Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1952. 440 с.
8. ОСТ 256-2000, ОСТ 257-2000, ОСТ 258-2000. Сборник отраслевых стандартов. Почвы. Методы анализа. Методики выполнения измерений концентраций фосфора и калия. М., 2000.
9. Методика измерений массовой концентрации подвижных минеральных форм фосфора и калия в углеаммонийной вытяжке из почв с использованием поточно-декадной технологии анализа. МВИ–66373620–003–2015. М., 2015.
10. Способ автоматизированного прямого определения доступного растениям фосфора в углеаммонийной почвенной вытяжке, окрашенной гуминовыми соединениями, и устройства для осуществления способа. Пат. на изобр. № 2578955. Приоритет изобр. 02 сентября 2014 г.
11. Логинов Ю.М. Новые способ и методика прямого определения подвижных форм фосфора и калия в углеаммонийной вытяжке из карбонатных почв // Плодородие. 2012. № 4 (66). С. 45–47.
12. Логинов Ю.М., Стрельцов А.Н. Автоматизация аналитических работ и приборное обеспечение мониторинга плодородия почв и качества продукции растениеводства. М.: Агробизнесцентр, 2010. 324 с.
13. Глазунова Н.М., Похлебкина Л.П., Кривицкая Е.Ф. Сравнение методов определения подвижных фосфатов в почвах // Химия в сел. хоз-ве. 1968. № 12. С. 19–24.

## Modernized Method for Determination of Phosphorus and Potassium in Carbon Ammonium Extract from Soils Using Mass Analysis Technology

Yu. M. Loginov

Limited Liability Company "KINZH-AGRO"  
ul. Pryanishnikova 31a, Moscow 127550, Russia  
E-mail: loginov.vniia@mail.ru

A modernized method of mass analysis of determination of phosphorus and potassium extracted from soils by alkaline extraction, stained with humic compounds is proposed. The extract painted with humic compounds does not need to be clarified with potassium permanganate with sulfuric acid or specially prepared activated carbon. The extract from the soil is directly spectrophotometric at a spectral wavelength of 898 nm, in contrast to the previously used 710 nm. The proposed technology for removing carbon dioxide released by the addition of ammonium molybdate with sulphuric acid ammonium in soil extract, which interfere with the spectrophotometry in the determination of phosphorus. The flow-decade technology of the analysis and the equipment providing simultaneous determination of phosphorus and potassium with productivity of 120 samples per hour is developed. In the process of developing methods and equipment, a number of patents were obtained for measuring methods and devices for determining phosphorus and potassium in carbon-ammonium extraction, registered in Russia.

*Key words:* phosphorus, potassium, chemical analysis, flow technology, alkaline extracts, soil, spectrophotometry, flame photometry.