

УДК 631.41

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФРАКЦИОННОГО ФОСФОРА С БЛОКИРОВАНИЕМ КРЕМНИЯ

Рябцова С.А., канд. с.-х. наук,

Государственное научное учреждение Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский институт садоводства и виноградарства Россельхозакадемии (Краснодар)

Чижиков В.Н., канд. с.-х. наук

Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт риса (Краснодар)

Реферат. Показаны погрешности при определении фосфатов в почве по К.Е. Гинзбург и С.А. Лебедевой. Представлен метод С.Ф. Неговелова и других, позволяющий селективно определять P_2O_5 в почвах.

Ключевые слова: методы, фосфаты, почва, молибден, кремний

Summary. The errors of determination of soil phosphates on Ginzburg and Lebedeva are shown. The method of Negovellov S.F. and etc. allows to determine P_2O_5 selectivity.

Key words: methods, phosphates, soil, molybdenum, silicon

Введение. Сергей Федорович Неговелов, 110 лет со дня рождения которого мы отмечаем, был самым квалифицированным аналитиком в г. Краснодаре. Подтверждением тому является эта работа.

С.Ф. Неговелов, мой научный руководитель, дал прочесть мне, аспирантке, докторскую диссертацию П.Носова и спросил моего мнения об изложенных в ней результатах. Это была его практика руководителя: на что обратит внимание «просто ученик»? Я спросила, почему сумма фракций фосфора всегда больше валового состава. Неговелов ответил: «Вот ты и решишь, почему». Я только что поступила в аспирантуру, и вопросов у меня было больше, чем ответов. После аспирантуры, работая в другом институте и не смотря на занятость, эту работу я провела под руководством С.Ф. Неговелова.

В ходе многочисленных экспериментов на различных почвах мною было определено, что молибденовые вытяжки при определении фракционного состава фосфора дают завышенные результаты за счет извлечения молибденом фосфора и кремния. Под руководством Сергея Федоровича была отработана методика блокировки кремния в молибденовой вытяжке. И так как кремний извлекался на разных почвах в разных количествах, то и результаты были «пёстрые».

Автором методики извлечения фосфора молибденовых вытяжек была К.Е. Гинзбург. Эта методика была опубликована в центральной печати, её использовали во всех регионах. Сергей Федорович обратился к К.Е. Гинзбург, чтобы разрешить существующую ошибку в методике извлечения фосфора. В течение 5 лет он вел переписку, ездил лично показать ошибку за лабораторным столом – все без результатов. Понимая значимость результатов исследования почв для народного хозяйства и не видя других путей решения проблемы, С.Ф. Неговелов обратился в отдел науки при ЦК КПСС.

В период описываемых событий Сергей Федорович был тяжело болен. Он передал мне всю переписку, чтоб я продолжила эту работу.

После смерти С.Ф.Неговелова, в период распада и науки и страны, уже не с кем было продолжить дело, начатое Сергеем Федоровичем. При первой же возможности считаю своим долгом опубликовать результаты исследований по определению фракционного состава фосфора. В данной работе предлагается методика блокировки кремния в молибденовой вытяжке с последующими исследованиями в этой области.

Объекты и методы исследований. В последние годы для определения фракционного состава фосфора в почве используется метод Чанга и Джексона [1].

В нашей стране широкое распространение в агрохимических исследованиях нашел метод фракционного определения подвижных фосфатов в почвах, предложенный К.Е. Гинзбург и Л.С. Лебедевой [2]. Метод Гинзбург-Лебедевой детально описан в журнале «Агрохимия» (№ 1, 1971 г.) и в книге «Агрохимические методы исследования почв».

Он заключается в последовательном их извлечении из одной навески почвы все более сильными реагентами. В последней вытяжке для извлечения Са-Р применяется 0,5н H₂SO₄, которая растворяет не только Са, но и AlPO₄ и FePO₄ [3]. В своей основе метод Гинзбург-Лебедевой является модификацией метода Чанга-Джексона по способу извлечения. В литературе приводятся данные Л.Н. Комиссинской, что пятой вытяжкой по Гинзбург-Лебедевой извлекается больше фосфата, чем по Чангу-Джексоу [4]. С позиции химии это различие нельзя обосновать.

Последние три извлекающие раствора (0,5н.NH₄F; 0,1н.NaOH и 0,5н. H₂SO₄) должны сгладить различия в действии первых растворителей, и конечный суммарный результат должен быть одинаков. Возникло предположение, что окраска, получающаяся на последнем этапе определения фосфора, обусловлена не только фосфором, а возможно, и кремнием.

После пятой последовательной вытяжки из одной навески более сильными реагентами не должно было бы оставаться фосфора. Однако, применив шестую вытяжку (1 % (NH₄)₂S₂O₈ + 0,25% (NH₄)₂ MoO₄), получили окрашенные растворы за счет кремния почвы (табл. 1)

Таблица 1 – Содержание «подвижного фосфора» в почвах дельты р. Кубани (P₂O₅ на 100г почвы)

Исследуемая почва	Извлекающий раствор по Гинзбург-Лебедевой – 1% (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ + 0,25% (NH ₄) ₂ MoO ₄		
	Первая вытяжка	Шестая вытяжка	Превышение к первой
Лугово-черноземовидная компостированная	31,9	32,5	101,8
Аллювиально-луговая после компостирования	19,3	36,3	188,0
Лугово-болотная после компостирования	9,6	5,1	53,0
<i>Почва рисовых чеков (сентябрь):</i>			
Лугово-черноземовидная	4,0	7,9	197,0
Лугово-черноземовидная (целина)	0,1	6,2	6200,0
Торфяно-глеевая	0,3	12,5	4166,0
Перегнойно-глеевая	Нет	13,3	-
Лугово-болотная	0,3	17,9	5966,6
<i>Почва рисовых чеков после уборки риса (октябрь)</i>			
Перегнойно-глеевая	8,2	14,9	182,0
Лугово-черноземовидная (монокультура риса)	26,4	20,2	76,0
Лугово-черноземовидная (целина) 10-20 см	4,9	16,5	336,0
Лугово-черноземовидная (целина) 20-40 см	6,2	20,9	337,0
Перегнойно-глеевая 20-40 см	6,9	17,6	255,0
	Σ 161,2 ср. 10,07±2,19	Σ 266,3 ср. 16,17±2,14	

Шестая вытяжка извлекает больше «фосфора», чем первая, в 11 случаях из 16 определений. Найдены вполне заметные его количества и в 7 остальных случаях.

Обсуждение результатов. Определение количества фосфора в последовательных вытяжках проводилось путем сравнения со шкалой, построенной по образцовым растворам фосфатов. Окраска, по которой велось определение, и расчет P_2O_5 в шестой вытяжке в основном обусловлены кремнекислотой. Поэтому в заголовке таблицы «подвижные фосфаты» взяты в кавычки, чтобы показать, что расчет условный и сделан по окраске, обусловленной суммой P_2O_5 и SiO_2 .

Установлено, что растворы $(NH_4)_2 MoO_4$, предложенные Гинзбург и Лебедевой, способны извлекать SiO_2 из почвы в форме, мешающей определению P_2O_5 .

Феррари впервые предложил применение молибдатных вытяжек [5]. Он находил сумму P_2O_5 и SiO_2 и определял их по разности.

Установлено, что молибдатные вытяжки по Гинзбург -Лебедевой извлекают из почвы и кремний, и фосфор одновременно, но на этот факт в методике нет указаний.

Применение молибденово-кислого аммония при приготовлении вытяжек имеют важные преимущества. Ион MoO_4^{2-} , образуя с фосфатами комплексные соединения, предупреждает переосаждение фосфатов почвы при их извлечении. В своих работах С.А. Феррари использовал свойства этого иона.

Превышение за счет суммарного определения P_2O_5 и SiO_2 большое и на разных почвах в разной степени. Истинное содержание P_2O_5 не только в 2-4 раза меньше, но и, что более важно, даёт иное представление о фосфатном режиме почвы.

С.Ф. Неговеловым и Н.Г. Пестовой было внесено небольшое, но принципиальное изменение в методику фракционного определения подвижных фосфатов в почвах Гинзбург-Лебедевой. Авторами разработан способ блокирования SiO_2 в процессе анализов, мешающих определению фосфора [6].

Изменения, внесенные в указанную методику, описаны ниже. При проведении анализа фракционного состава фосфора потребуется:

Посуда	Реактивы	Приборы
– емкости на 500 мл (для встряхивания почвенной суспензии); – колбы для фильтрации емкостью на 250 мл; – воронки; – пипетки мерные градуированные 2, 5, 10, 20 мл; – колбы мерные 1 л, 50 или 100 мл; – мерные пипетки, градуированные 5, 10 мл; – склянки для хранения реактивов из темного стекла и пластиковые; – пробирки на 20 мл.	$(NH_4)_2SO_4$ – х.ч. $(NH_4)_2MoO_4$ CH_3COONH_4 CH_3COOH $NaOH$ H_2SO_4 уд.вес 1,84 $SnCl_2$ $NaCl$ KH_2PO_4 ГОСТ 4198-65- х.ч. толуол $NaHCl$ NH_4F H_3BO_3 HCl конц. активированный уголь	– весы технические на 500 г; – весы аналитические; – ротатор; – встряхиватель; – электрофотоколориметр или спектрометр; – электроплита

Ход анализа

Извлечение рыхлосвязанных фосфатов

В анализ берется 0,5 г почвы. При работе с сухой почвой она пропускается через сито 0,25 мм. Навеска почвы помещается в центрифужные пробирки (40-50 мл) приливается 25 мл 1-го извлекающего раствора [1 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,25% $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$; pH 4,8], закрывается пробками, взбалтывается 15 минут и центрифугируется (около 10 минут, 2 -3 тыс. об./мин.). Прозрачный раствор сливается или фильтруется в колбочки (получается 1-й центрифугат).

Почва в пробирке обрабатывается 25 мл насыщенного раствора NaCl и центрифугируется 15 мин, центрифугат сливается и отбрасывается, затем почва в пробирке обрабатывается 2-м раствором [смесь $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONH}_4$ + 0,25% $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$; pH 4,2], так же, как и первым, и получается центрифугат 2.

Почва снова промывается насыщенным раствором NaCl (подробно написано выше) и используется для последующих вытяжек.

I. Определение P_2O_5 первого центрифугата

Берется 5, 10, 20 мл 1-го центрифугата. В колбочки на 50 мл приливается 5 мл 2 н. NaOH, перемешивается, выдерживается полчаса для разрушения щелочью (pH выше 12-13) кремнемолибденовых гетерополикислот. Быстро, при перемешивании, вливается 3 мл молибденовой жидкости. Необходим моментальный переход с pH 12-13 почти до 0,3. Если в мерную колбу на 50 мл отмерено 5 мл центрифугата, берут реактив А, если 10 мл – Б, и если 20 мл – В.

В результате получается, что в колбе содержится 50 мг $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, а концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,4\text{н}$. В этих условиях фосфорно-молибденовые комплексы образуются снова, а кремнемолибденовые образоваться не могут. Приливать молибденовую жидкость нужно или из маленького цилиндрика с делением в 0,1 мл, или специальной пробиркой пробоотборником с дырочкой на боку. Измерители надо проверить по весу выливаемой жидкости, так 3 мл 10н H_2SO_4 (реактив В весит при температуре 20°C – 386 г). Приливать из пипетки или бюретки не рекомендуется, так как из-за медленного приливания может образоваться кремнемолибденовая гетерополикислота.

Далее объем доводится водой до 50 мл, приливается 3 капли раствора SnCl_2 и хорошо перемешивается. Джексон рекомендует перелить раствор в коническую форму и затем вносить раствор олова, так как при этом легче и быстрее можно перемешать. Задержка с перемешиванием ведет к образованию мути – выпадает метооловянная кислота.

Если метка мерной колбы на 50 мл находится высоко под пробкой, то можно (отличие от варианта Джексона) 3 капли хлористого олова добавлять последними, в порядке добавления окрашивающих P_2O_5 реактивов, и круговым движением встряхивать колбу, а после появления голубого окрашивания быстро довести до метки дистиллированной водой. Колба закрывается пробкой, переворачивается вверх дном и обратно 7-10 раз. После окрашивания, спустя 5 минут и в течение 15-20 минут, просматривается на спектрофотометре при $\lambda \sim 780 - 825$ н.м., так как через 20 минут окраска образцов начинает разрушаться. Если работают 2 оператора, то все окрашивание производится без перерывов, соблюдая вышеуказанные условия определения.

II. Определение второго центрифугата.

Берется 5 или 10 мл центрифугата в колбочки на 50 мл и далее ведется анализ так же, как и первого центрифугата. 20 мл брать нельзя, так как не хватит 5 мл 2н NaOH, щелочность будет низкой, и кремнемолибденовые комплексы полностью не разрушаются.

Если в какой-либо вытяжке интенсивность окраски слишком высокая, то ее можно развести в 2-3 раза фоновым раствором (А или Б). Для этого берется 10 мл сильно окра-

шенного и 10 или 20 мл неокрашенного фона (А или Б), смешиваются в колбочке, добавляется 1-2 капли раствора SnCl_2 и через 5-7 минут, в течение 15-20 минут, просматривается на спектрофотометре (при расчётах не забудьте умножить на разведение вытяжки, если оно производилось).

Реактивы:

Извлекающие растворы рыхлосвязанных фосфатов:

№1. 1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,25% $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$; pH 4,8;

2,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и 10г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ растворяют в 150-200 мл дистиллированной воды (каждая соль растворяется отдельно). Оба раствора вливаются в мерную литровую колбу, объем доводится до 600 мл и устанавливается pH 4,8 добавлением 10% NH_4OH или 10% H_2SO_4 , после чего объем в колбе доводится до 1 л.

№ 2. Смесь а) $\text{CH}_3\text{COOH} \times \text{CH}_3\text{COONH}_4$

30 мл ледяной уксусной кислоты вливают в мерную колбу на 1 л, содержащую около 800 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивают, добавляют 10 мл крепкого раствора аммиака, вновь перемешивают и в небольшом стеклянном стаканчике измеряется pH стеклянным электродом. После измерения pH раствор из стаканчика сливают в ту же мерную колбу. Процедуру повторяют до доведения серной кислотой или аммиаком до нужной величины (pH 4,2). После этого раствор доливают до метки, тщательно 7-10 раз перемешивают. Этот исходный раствор смеси сохраняется длительное время.

Смесь б) $\text{CH}_3\text{COOH} \times \text{CH}_3\text{COONH}_4 + 0,25\% (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ с pH ~4,2 -4,3.

Для приготовления указанной смеси в другую мерную колбу на 1 л сливается примерно 700 мл приготовленного раствора $\text{CH}_3\text{COOH} \times \text{CH}_3\text{COONH}_4$, всыпается 25 г соли $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и взбалтывается до полного растворения навески молибдата аммония. Лучше смесь оставить для растворения на ночь, после чего долить до метки этим же раствором $\text{CH}_3\text{COOH} \times \text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH ~ 4,2) и перемешать 7 - 10 раз. Реактив сохраняется в течение двух недель.

№3. Разрушающие кремнемолибденовые (и фосфорномолибденовые) гетерополи-кислоты:

Приготовление 2н NaOH свободной от соды: 22 мл насыщенного раствора NaOH разводится до 200 мл дистиллированной водой.

Приготовление насыщенного раствора: на 100 мл дистиллированной воды берется 120 г NaOH. Насыщенный раствор готовится в фарфоровой посуде (раствор сильно разогревается, готовить под тягой!).

После растворения щелочи горячий раствор переносится в предварительно нагретую склянку. Горло склянки очищается от щелочи, закрывается пробкой (не стеклянной!) и в таком виде хранится.

Проверяется нормальность насыщенного раствора следующим образом: 1 мл 2н NaOH титруют 0,1 н H_2SO_4 в присутствии фенолфталеина; кислоты должно пойти ориентировочно 20 мл (допускается ошибка до 0,5 мл).

Растворы, необходимые для окрашивания вытяжек

Определение P_2O_5 ведется по Труогу-Мейеру. Метод этот основан на определении ортофосфата по восстановленной в голубой цвет фосфорномолибденовой кислоте. Аликвоты испытуемых растворов, переносят в мерные колбы на 50 мл, разбавляют водой до 30 - 40 мл и приливают 2 мл кислого раствора молибдата аммония (комплексобразователя), доводят до метки, перемешивают и приливают 3 капли восстановителя – 2,5%-ного раствора SnCl_2 , немедленно вновь перемешивают и, спустя 5-7 минут, в течение 15-20 минут просматривают на спектрофотометре при $\lambda \sim 780 - 825$ нм.

№ 4. Сульфат молибденовые растворы

Реактив А для 5 мл вытяжки. 280 мл концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,84) малыми порциями вливается в 500-550 мл воды мерной колбы на 1 литр (лить кислоту в воду!). Осторожно, круговым движением перемешивается. Кислота с водой сильно разогревается, следует подождать, пока она охладится.

12,53 г $(NH_4)_2 MoO_4$ растворяют в 200-250 мл воды при нагревании, после растворения охлаждают. Охлажденные растворы сливают в мерную колбу, дают остыть и доводят до одного литра. Если партия не превышает 50 определений, то готовят реактив А в 200 мл мерной колбе. Реактивы берутся соответственно: 56 мл конц. H_2SO_4 и 2,506 г $(NH_4)_2 MoO_4$. Приготовление аналогично описанному выше.

Реактив Б для 10 мл вытяжки. Готовится как реактив А, но навеска $(NH_4)_2 MoO_4 = 8,33$ г для одного литра реактива. Для 200 мл соответственно берется 56 мл конц. H_2SO_4 и 1,66 г $(NH_4)_2 MoO_4$.

Реактив В для 20 мл первой вытяжки (второй вытяжки больше 10 мл брать не следует) готовится реактив как А, но $(NH_4)_2 MoO_4$ не вносится.

Получается чистая 10н H_2SO_4 .

№5. Восстановитель

0,25 г $SnCl_2 \times 2H_2O$ растворяют при температуре 100С в 10 мл 10 % HCl и охлаждают. Или 0,1 г металлически чистого олова (ч д а) в виде тонких стружек или пыли помещают в пробирку с пробкой и клапаном Бунзена, растворяют в 2 мл концентрированной HCl , подогревают на водяной кипящей бане. Катализатором служат 2-3 капли 4% раствора $CuSO_4 \times 5H_2O$. После растворения доводят до 10 мл.

Насыщенный раствор NaCl

В мерную колбу на 1 л помещается 370 г $NaCl$, приливается 500-600 мл дистиллированной воды растворяется соль и доводится до метки водой. Раствор тщательно перемешивается.

Стандартный (образцовый) раствор P_2O_5

А) Крепкий (маточный) раствор фосфата. 0,1917 г KH_2PO_4 (ГОСТ 4198 - 65. х.ч.) растворяется в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л, добавляется антисептик (толуол, тимол), несколько капель, доливается до метки, перемешивается, переливается в склянку из темного стекла, где сохраняется длительное время. В 1 мл этого раствора содержится 0,1 мг P_2O_5 .

Б) Рабочий раствор фосфата. 20 мл крепкого (маточного) раствора фосфата в мерной колбе разводится до 200 мл. Полученный раствор содержит 0,01 мг P_2O_5 в 1 мл. Он используется для построения шкалы стандартных растворов.

Приготовление шкалы образцовых растворов

Берется рабочий раствор Б, содержащий 0,01 мг P_2O_5 в 1 мл. Отмеряется в мерные колбочки на 50 мл: в первую – 0,5 мл, а в последующие – 1, 2, 3, 4 мл и контроль без фосфора. Всего серия растворов в 6-ти колбочках. Добавляется в каждую 5, 10 или 20 мл 1-го или 2-го извлекающих растворов, столько, сколько будет отмеряться центрифугата для определения P_2O_5 .

Далее приливается по 5 мл 2н $NaOH$, то есть прodelьваются все операции, как описано для испытуемых растворов. Создаются единые условия при построении шкалы определения P_2O_5 в почве.

По результатам образцовых растворов строится калибровочный график, по которому проводятся расчеты анализов в день определения. Первая колбочка без P_2O_5 характеризует фон: она должна быть бесцветной, в крайнем случае, очень бледно-голубой.

Описанная методика (в модификации С.Ф. Неговелова и Н.Г. Пестовой) проверена на химически чистых солях [7, 8].

По горизонтали калибровочного графика откладывается содержание P_2O_5 , по вертикали – показания колориметра или спектрофотометра. На пересечении координат плоскости графика находятся точки, отвечающие содержанию P_2O_5 в стандартных (калибровочных) растворах и соответствующие им показатели прибора.

По точкам строится калибровочный график, в виде кривой. По калибровочному графику находится содержание P_2O_5 , в испытуемом растворе.

Расчет содержания P_2O_5 :

Расчет проводится по формуле:

$$X = \frac{ac \cdot 100}{BH}, \quad (1)$$

где: X – мг P_2O_5 на 100 г сухой почвы;
 a – отсчет по графику мг P_2O_5 ;
 H – навеска почвы (при работе с сырой почвой расчет навески см. в п. 5.3);
 c – количество экстрагирующего раствора, мл;
 B – количество вытяжки, взятое в колбу для колориметрирования, мл.

Указанную формулу (1) можно упростить для удобства расчетов:

$$X = a \cdot X^1 \cdot 100, \quad (2)$$

где $X^1 = c / B \cdot H$
 (обозначения c, B, H см. выше)

Пример расчета:

Пусть на анализ взято 0,75 г сырой почвы (H), экстракцию проводили 25 мл раствора (c), для колориметрирования взяли 5 мл (B), количество P_2O_5 , найденное по калибровочному графику, равнялось 0,025 (a)

$$X = (0,025 \cdot 25 \cdot 100) / (5 \cdot 0,75) = 16,66 \text{ мг } P_2O_5 / 100 \text{ г}$$

Если в анализе использована влажная почва, то коэффициент K_{H_2O} умножают на $X_{(1)}$ или $X^1_{(2)}$.

$$K_{H_2O} = (100+b) / 100,$$

где b – полевая влажность почвы (в %).

Например,

если b = 50%, то $K_{H_2O} = 1,5 ((100+50)/100)$, соответственно

$$X \cdot K_{H_2O} = 16,66 \times 1,5 = 25,00 \text{ мг } P_2O_5 \text{ на } 100 \text{ г сухой почвы.}$$

Количество P_2O_5 , определенное в двух вытяжках, суммируется. Полученные данные и будут отвечать содержанию подвижных соединений P_2O_5 в почве.

Последующие фракции фосфора выделяются по методу Чанга и Джексона:

III. Приготовление 0,5н. NH_4F вытяжки (фракция Al-P)

К остатку почвы в центрифужной пробирке приливают 25 мл 0,5н раствора NH_4F с рН 8,5. Пробирки закрывают пробками, взбалтывают один час и центрифугируют. Про-

зрачный центрифугат сливают в плоскодонные колбочки на 50 мл, сюда же добавляют для обесцвечивания вытяжки активированный уголь (0,15-0,25 г), перемешивают и оставляют стоять 15-20 мин. Если раствор над остатком полностью не обесцветился, то добавляют еще порцию угля (~ 0,1 г), настаивают дополнительно 10 мин. Фильтруют через плотный фильтр (белая, синяя лента) в полиэтиленовую или пропарафинированную посуду.

Хранить в стеклянной посуде фтораммонийную вытяжку не рекомендуется, так как NH_4F способен выщелачивать из стекла кремневую кислоту, которая может повысить результаты колориметрического определения фосфора в вытяжке.

5-20 мл обесцвеченной вытяжки сливают в мерные колбы на 50 мл, разбавляют водой примерно до 30 мл и добавляют 10 мл 0,8 м раствора H_3BO_3 для связывания иона фтора в боратный комплекс $\text{NH}_4 [\text{BF}_4]^*$. После этого приливают реактивы для окрашивания фосфора по Труогу-Мейеру**.

Шкалу образцовых растворов фосфатов готовят с добавлением к ней 0,5н NH_4F в таком же количестве, какое берется для определения испытуемого раствора; затем также приливают 10 мл H_3BO_3 и реактивы для окрашивания фосфора (см. метод Труога-Мейера).

Для удаления механически задержанного раствора фторидной вытяжки к остатку почвы в центрифужной пробирке приливают 25 мл насыщенного раствора NaCl , взбалтывают 15 минут, центрифугируют и раствор выбрасывают. Почву используют для приготовления щелочной вытяжки.

К промытому остатку почвы приливают 25 мл 0,1 н. раствора NaOH , взбалтывают 2 часа, настаивают 18-20 часов, центрифугируют. Прозрачный центрифугат сливают в плоскодонные колбочки, приливают 10 капель (~ 0,5 мл) концентрированной H_2SO_4 для коагуляции гуминовой кислоты и активированный уголь (~ 0,15-0,25 г) для поглощения окраски фульвокислот. Смесь перемешивают, настаивают 10-20 минут, фильтруют через плотный фильтр.

5-20 мл фильтрата сливают в мерные колбы на 50-100 мл, разбавляют водой, нейтрализуют и определяют фосфор колориметрически (см. выше, окрашивание P_2O_5 по Труогу-Мейеру, III - фракция AI-P). Остаток почвы в пробирке промывают 25 мл NaCl , как описано выше во фторидной вытяжке.

IV. Приготовление 0,1н. NaOH вытяжки (фракции Fe - P)

К промытому остатку почвы приливают 25 мл 0,1 н. раствора NaOH , взбалтывают 2 часа, настаивают 18-20 часов, центрифугируют. Прозрачный центрифугат сливают в плоскодонные колбочки, приливают 10 капель (~ 0,5 мл) концентрированной H_2SO_4 для

* Это необходимо, так как F может образовывать с молибденом соединения различного состава (оксифториды MoOF , MoO_2F_2 ; триоксофтормолибдаты $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ и др.) и мешать образованию фосфорномолибденовой кислоты, а следовательно, и колориметрическому определению фосфора.

** Окрашивание по Труогу-Мейеру в модификации С.А.Рябцовой. В мерную колбу на 50 мл к уже прилитым реактивам добавляют 2 мл кислого раствора молибдата аммония (комплексобразования), доводят до метки, перемешивают и приливают 3 капли восстановителя – 2,5%-ного раствора SnCl_2 , закрывают колбу пробкой и встряхивают 7-10 раз. Если метка мерной колбы на 50 мл находится высоко под пробкой, то можно 3 капли хлористого олова добавить последним, в порядке добавления окрашивающих P_2O_5 реактивов, и круговым движением встряхнуть колбу, а после появления голубого окрашивания довести до метки дистиллированной водой. Закрывают колбу пробкой, переворачивая её верх дном и обратно 7-10 раз. После окрашивания, спустя 5-7 мин, и в течение 15-20 минут просматривают окрашенные растворы на спектрофотометре при $L = 780-825$ нм.

каогуляции гуминовой кислоты и активированный уголь (~ 0,15-0,25 г) для поглощения окраски фульвокислот. Смесь перемешивают, настаивают 10-20 минут, фильтруют через плотный фильтр.

5-20 мл фильтрата сливают в мерные колбы на 50 - 100 мл, разбавляют водой, нейтрализуют и определяют фосфор колориметрически (см. выше, окрашивание P_2O_5 по Трюогу-Мейеру, III - фракция AI-P). Остаток почвы в пробирке промывают 25 мл NaCl, как описано выше во фторидной вытяжке.

V. Приготовление 0,5н. H_2SO_4 вытяжки (фракция Ca - P)

К промытому остатку почвы приливают 25 мл 0,5н. H_2SO_4 , взбалтывают 1 час, центрифугируют и раствор сливают в плоскодонные колбочки. 5-20 мл прозрачного центрифугата сливают в мерные колбы на 50-100 мл, нейтрализуют и определяют фосфор колориметрически (см. выше, окрашивание P_2O_5 по Трюогу-Мейеру, III - фракция AI-P).

Расчет содержания P_2O_5 (в каждой вытяжке: AlP, FeP, CaP) см. в разделе «Извлечение и определение рыхлосвязанных фосфатов».

Реактивы

1н. раствор NH_4Cl – 53,5 г соли растворяют в дистиллированной воде, доливают до 1 л, перемешивают.

0,5н. раствор NH_4F – 18,5 г соли растворяют в дистиллированной воде, доливают до 1 л, перемешивают.

0,5н. раствор H_2SO_4 – 14мл H_2SO_4 в/л воды (удельный вес 1,84) осторожно приливают в 200 мл воды, охлаждают, доливают до 1 л, перемешивают.

Насыщенный раствор NaCl – 400 г растворяют в 1 л воды.

0,8 м раствор H_3B_3 – 50 г в 1 л горячей воды.

0,1н. раствор NaOH – 4г NaOH в 1 л.

0,25% $(NH_4)_2MoO_4$ – 2,5г соли $(NH_4)_2 MoO_4$ растворяют в 1 л воды

2,5% $SnCl_2$ – 2,5 г $SnCl_2$ растворяют в 24 мл конц. HCl и доводят водой до 100 мл.

Активированный уголь.

Примерно 30-40 мл фильтрата сливают в другие колбочки емкостью 50-100 мл, всыпают 0,1-0,3 г угля (берут меркой), перемешивают и настаивают 10-20 минут (если раствор не обесцветился, добавляют еще 0,1 г угля), затем фильтруют. В аликвоте бесцветного фильтра определяют фосфор колориметрически.

Выводы. Определение количества фосфора в последовательных вытяжках проводилось путем сравнения со шкалой, построенной по образцовым растворам фосфатов. Установлено, что растворы $(NH_4)_2MoO_4$, предложенные Гинзбург и Лебедевой, способны извлекать SiO_2 из почвы в форме, мешающей определению P_2O_5 . Молибдатные вытяжки по Гинзбург-Лебедевой извлекают из почвы и кремний, и фосфор одновременно.

Вместе с тем, применение молибденово-кислого аммония при приготовлении вытяжек имеет важные преимущества. Ион MoO_4^{2-} , образуя с фосфатами комплексные соединения, предупреждает переосаждение фосфатов почвы при их извлечении. Истинное содержание P_2O_5 не только в 2-4 раза меньше, но и, что весьма важно, даёт иное представление о фосфатном режиме почвы. Предложенный авторами метод блокирования SiO_2 позволяет получить более точные результаты фракционного определения подвижных фосфатов в почвах.

Литература

1. Агрохимические методы исследования почв. Под ред. Соколова А.В.– М.: Наука, 1975.– 106 с.
2. Аскинази, Д.П. Определение рыхлосвязанных фосфатов / Д.П. Аскинази, К.Е. Гинзбург, Л.С. Лебедева // Почвоведение.– №5.– 1964.– С. 27-32.
3. Справочник химика.– Т.11.– Госхимиздат, 1951.– 433 с.
4. Комиссинская, Л.Н. К вопросу об оценке методов фракционирования фосфатов почвы / Л.Н. Комиссинская // Агрохимия.– №10.– 1976.– С. 18-19.
5. Ferrari C.A. A new chemical procedure for the determination of the soluble phosphates of soil. «Intern. Soc. Soil Sci», 1952, vol 2 com.2. P 99-102.
6. Неговелов, С.Ф. О фракционном методе определения минеральных фосфатов почвы по Гинзбург-Лебедевой / С.Ф. Неговелов, Н.Г. Пестова // Почвоведение.– №3.– 1978.– С. 140-146.
7. Неговелов, С.Ф. К определению минеральных фосфатов почвы в молибдатных вытяжках / С.Ф. Неговелов, Н.Г. Пестова, С.А. Рябцова // Химия в сельском хозяйстве.– №8.– 1978.– С. 47-51.
8. Неговелов, С.Ф. Уточнение определения минеральных фосфатов при извлечении их из почвы по схеме Гинзбург-Лебедевой / С.Ф. Неговелов, Н.Г. Пестова, С.А. Рябцова // Информ. листок №173-77.– Краснодар.– ЦНТИ.