

УДК 631.416.1 : 631.445

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО АЗОТА В ТОРФЯНЫХ ПОЧВАХ РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЙ ЭВОЛЮЦИИ

Н.Н. Семеновко, доктор сельскохозяйственных наук

С.И. Жмачинская, агрохимик

РУП «Институт мелиорации»

Ключевые слова: азот, торфяные почвы, концентрация раствора, рабочая шкала

Введение

Азот входит в состав гумусовых веществ почвы. Накопление его, как и накопление углерода, – характерная черта почвообразовательного процесса, обусловленная биологическим круговоротом веществ в системе «почва-растение». В то же время азот – важнейший элемент питания растений. Поэтому общий его запас в почве считают показателем их потенциального плодородия.

Содержание азота в почвах Беларуси колеблется в широких пределах: от 0,04 до 0,22% в дерново-подзолистых и до 0,5-4,0% (в зависимости от содержания органического вещества) в торфяных и антропогенно-преобразованных торфяных почвах. Азот почвы состоит из различной прочности связи органических и минеральных соединений. Содержание минерального азота в пахотных горизонтах дерново-подзолистых почв составляет 1-3% от общего азота почвы, а содержание нитратного еще меньше – от 2-8 на песчаных и супесчаных до 5-16 мг/кг на суглинистых почвах. Поэтому при определении общего азота в этих почвах содержание его нитратной формы, как правило, не учитывается. Определяют содержание только органических его соединений, принимая за общее его содержание. В торфяных же почвах содержание нитратной формы азота может достигать 250 мг/кг почвы и более. Поэтому при определении содержания общего в этих почвах необходимо учитывать и фракцию нитратного азота.

Общий азот почвы определяют методами Кьельдаля, Тюрина, Голубева, Дюма и микродиффузионным методом Конвея. Наиболее широкое распространение на практике получил метод Кьельдаля, но он дает заниженные результаты, так как этим методом не учитывается азот нитратов и нитритов, а также отличается низкой производительностью труда. При определении содержания общего азота в почвах с высоким содержанием нитратной формы для более точной характеристики этого показателя рекомендуется использовать метод Кьельдаля-Иодльбауэра, в котором для восстановления нитратов и нитритов до аммиака применяется сплав Деварда или цинковая пыль. Результаты наших

исследований показали, что при значительном содержании нитратного азота в торфяной почве восстановление его сплавом Деварда или цинковой пылью происходит не полностью. Модификаций метода определения общего азота в почвах много. Однако в основе всех их лежит проведение двух операций:

– мокрое озоление органического вещества почвы концентрированной серной кислотой (уд. вес 1.84) при кипячении ($t = 388^{\circ}\text{C}$) в присутствии катализаторов. Выделяющийся при разложении органического вещества аммиак, связывается серной кислотой, образуя сернокислый аммоний;

– разложение сернокислого аммония доведением реакции раствора до сильнощелочной, прибавлением едкого натрия. Образующийся при этом аммиак отгоняют в раствор кислоты и определяют его количество объемным методом.

Цель нашей работы – за счет замены отгона азота на аппарате Кьельдаля на фотоколориметрическое определение его концентрации существенно упростить проведение анализа, повысить его точность и производительность труда.

1. Получение минерализата

За основу метода мокрого озоления торфяной почвы принят метод Гинзбург Е.А. и др.[1]. Навеску почвы около 1 г, просеянной через сито с диаметром ячеек 1 мм, помещают в термостойкую мерную колбу емкостью 250см³. Затем в колбу приливают 18см³ серной кислоты и 2-3 капли примерно 50%-ной HClO_4 и оставляют на ночь. Параллельно набирают навески почвы на определение ее влажности. Так же проводят холостое определение на чистоту реактивов.

После этого содержимое колб тщательно перемешивают, смачивая частички почвы на стенках колбы, закрывают обратным холодильником или стеклянной воронкой и ставят их на электрические плитки, покрытые асбестом, для сжигания. Постепенно повышая температуру, периодически перемешивая, содержимое колб доводят до кипения. Сжигание ведут под тягой. Его заканчивают, когда охлажденный раствор над осадком будет белесый, сероватый или желтоватый. Если органическое вещество долго не минерализуется, то после охлаждения в колбы осторожно добавляют 2-3 капли хлорной кислоты и продолжают озоление почвы. После сжигания смесь охлаждают и доводят до метки дистиллированной водой. В минерализате наряду с азотом можно определить так же содержание валовых форм и других элементов.

Реактивы: 1. H_2SO_4 концентрированная (уд. вес 1,83-1,84); 2. 30-70%-ная HClO_4 .

2. Определение концентрации АЗОТА АММОНИЯ

Метод основан на фотоколориметрическом определении аммония в виде окрашенного зеленого индофенольного соединения, образующегося в щелочной среде при взаимодействии с гипохлоритом и салицилатом натрия.

2.1. Аппаратура, материалы и реактивы

Фотоэлектроколориметр.

Банки бытовые по ГОСТ 5717-70 или другие емкости из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов.

Кассеты десятипозиционные под технологические емкости.

Дозаторы на 2,5 см³. Погрешность дозирования не более 1%.

Дозатор на 45 см³ для дозирования рабочего окрашивающего реактива. Погрешность дозирования не более 1%.

Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770-74: колбы вместимостью 250, 1000 см³, бюретка вместимостью 50 см³, цилиндры мерные вместимостью 500 и 1000 см³.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72, проверенная на отсутствие загрязнения аммонием.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773-72, х. ч.

Натрия гидрат окиси по ГОСТ 4328-77, ч. д. а.

Натрий салициловокислый по ГОСТ 17628-72, ч.

Калий-натрий виннокислый по ГОСТ 5845-79, ч.

Этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, динатриевая соль, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73, ч. д. а.

Известь хлорная по ГОСТ 1692-85.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83-79, х. ч. или ч. д. а.

Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х. ч. или ч. д. а.

Калий йодистый по ГОСТ 4223-75, х. ч.

Натрий серноватистоокислый, 5-водный (фиксанал) по ГОСТ 4215-66.

Натрий нитропруссидный по ГОСТ 4224-76, х. ч., ч. д. а. или ч.

2.2. Подготовка к анализу

2.2.1. Приготовление запасного окрашивающего раствора:

56,7 г салициловокислого натрия, 16,7 г калия-натрия виннокислого (сегнетова соль) и 30,3 г гидроокиси натрия, взвешенных с погрешностью не более 0,1 г, помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью 1000 см³, растворяют в 700 см³ дистиллированной воды и кипятят в течение 20 мин для удаления аммиака. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 0,4 г нитропруссидного натрия, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, и после полного растворения навески доводят дистиллированной водой объем раствора до метки.

Раствор хранят в холодильнике в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой не более 2 месяцев.

2.2.2. Приготовление рабочего окрашивающего раствора:

Запасной окрашивающий раствор разбавляют дистиллированной водой в соотношении 1:9 и растворяют в нем трилон Б из расчета 2 г на 1000 см³ конечного раствора.

Раствор готовят в день проведения анализа.

2.2.3. *Приготовление раствора серноватистокислого натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) концентрации 0,1 моль/дм³ (0,1 н.):*

Готовят по СТ СЭВ 3675-82 или из стандарт-титра.

2.2.4. *Приготовление запасного раствора гипохлорита натрия:*

150 г хлорной извести взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, помещают в химический стакан вместимостью 1000 см³, прибавляют 250 см³ дистиллированной воды и перемешивают.

105 г углекислого натрия взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, помещают в другой химический стакан вместимостью 500 см³ и растворяют в 250 см³ дистиллированной воды.

Раствор углекислого натрия вливают в раствор хлорной извести при непрерывном перемешивании. Полученную смесь оставляют на 1-2 суток для отстаивания, затем надосадочную жидкость сливают и фильтруют. В полученном растворе гипохлорита натрия определяют концентрацию активного хлора титрованием. Для этого в коническую колбу вместимостью 100 см³ отбирают 1 см³ приготовленного раствора и разбавляют дистиллированной водой до объема 40-50 см³. Прибавляют 2 г йодистого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, и 10 см³ раствора соляной кислоты концентрации 1 моль/дм³. Образовавшийся йод титруют раствором серноватистокислого натрия до исчезновения вишневой окраски.

Массовую долю активного хлора (X) в процентах в запасном растворе гипохлорита натрия вычисляют по формуле:

$$X=0,00355 \cdot V \cdot 100,$$

где 0,00355 – количество хлора, соответствующее 1 см³ раствора серноватистокислого натрия концентрации 0,1 моль/дм³, г;

V – объем раствора серноватистокислого натрия концентрации 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование, см³;

100 – коэффициент пересчета в проценты.

Концентрацию раствора, приготовленного по п. 2.2.4, проверяют не реже одного раза в 3 месяца. Полученный реактив имеет концентрацию активного хлора около 6-10%. Раствор хранят в холодильнике в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой не более 1 года.

2.2.5. *Приготовление рабочего раствора гипохлорита натрия с массовой долей 0,2%*

Запасной раствор гипохлорита натрия, приготовленный по п. 2.2.4., разбавляют дистиллированной водой до заданной концентрации в день проведения анализа. Например, при концентрации хлора в запасном растворе 7,1% для получения 100 см³ 0,2%-го раствора гипохлорита натрия следует взять 2,8 см³ запасного раствора:

$$x = 0,2 \cdot 100 : 7,1 = 2,8 \text{ см}^3$$

2.2.6. *Приготовление образцовых растворов азота аммония*

2.2.6.1. Приготовление исходного образцового раствора

3,82 г хлористого аммония, высушенного при температуре 100-105°C до постоянной массы, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Полученный раствор содержит 1 мг азота в одном см³. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более 1 мес.

2.2.6.2. Приготовление рабочей шкалы образцовых растворов

В мерные колбы вместимостью 250 см³ помещают указанные в таблице 1 объемы раствора, приготовленного по п. 2.2.6.1, и до половины объема колб добавляют дистиллированную воду, затем приливают 18 см³ концентрированной серной кислоты, перемешивают, после охлаждения раствора доводят объемы до меток дистиллированной водой, снова перемешивают.

Таблица 1 – Шкала образцовых растворов

Показатели	Номер раствора сравнения						
	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного образцового раствора, приготовленного по п. 2.2.6.1., см ³ .	1	2,5	5	10	20	30	40
Концентрация азота аммония: в растворе сравнения, мг/дм ³ .	0,4	10	20	40	80	120	160
в пересчете на почву: г/кг.	1	2,5	5	10	20	30	40
в пересчете на почву: %	0,1	0,25	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа. Окрашивание растворов сравнения проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

2.3. Проведение анализа

Для анализа используют минерализаты почвы, приготовленных по п. 1. В технологические емкости или конические колбы отбирают по 0,5 см³ минерализата и раствора сравнения. К пробам прибавляют по 45 см³ рабочего окрашивающего раствора, приготовленного по п. 2.2.2, затем по 2,5 см³ раствора гипохлорита натрия с массовой долей 0,2 % и дистиллированной воды до метки. Растворы перемешивают после каждого добавления реагентов. Окрашенные растворы не ранее, чем через 1 час, и не позже, чем через 2,5 часа после прибавления раствора гипохлорита натрия, фотометрируют в зависимости от интенсивности окраски растворов в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 10-30 мм относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 670 нм. Растворы сравнения фотометрируют в тех же кюветах, что и растворы анализируемых вытяжек. Допускается пропорциональное изменение объемов проб анализируемых вытяжек, растворов сравнения и растворов реагентов при погрешности дозирования не более 1%.

2.4. Обработка результатов

Массовую долю азота аммония в анализируемой почве определяют с помощью персонального компьютера путем расчета зависимости показаний прибора (оптическая

плотность растворов) от концентрации определяемых стандартных растворов азота, описываемой соответствующими уравнениями регрессии. Для этого в программе EXCEL строится точечная диаграмма. В электронную таблицу заносятся данные по оси "х" – показания прибора оптической плотности исследуемых стандартных растворов, из которых предварительно вычитают результат холостого опыта, а по оси "у" – соответствующее им содержание (концентрация) азота в почве, мг/кг (см. табл. 1). Затем к полученной кривой добавляют линию тренда, определяют уравнение регрессии и величину достоверности аппроксимации (R^2).

Типовое уравнение регрессии: $y = a * x \pm v$,

где: у – содержание азота в почве, %;

х – отсчет на приборе при анализе исследуемого раствора.

Для определения содержания азота в почве в полученное уравнение вместо "х" подставляют значения показаний прибора оптической плотности испытуемых растворов, из которых также предварительно вычитают результат холостого опыта.

За результат анализа принимают значение единичного определения азота аммония. Результат анализа выражают в мг на 1 кг почвы с округлением до целого числа или в процентах. Допускаемое отклонение от среднего арифметического при повторных анализах проб почв составляет 10%. Применимость уравнения для определения содержания общего азота в исследуемых почвах в пределах от 1 до 40 г/кг почвы или от 0,1 до 4,0% при (R^2) $\geq 0,8$. Примеры расчета результатов определения содержания общего азота в почвах приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Примеры расчета содержания в почвах общего азота

№ п/п	Почва	Содержание органического вещества в сухой почве, %	Оптическая плотность раствора (отсчет на приборе)	Содержание азота в сухой почве, %
1	Торфяная неосушенная (заповедник)	83,7	1,41	3,73
2	Торфяная осушенная, 50 лет в культуре, пашня (бывший среднемощный торфяник)	82,5	1,35	3,60
3	Торфяно-минеральная, 50 лет в культуре, пашня (бывший маломощный торфяник)	39,8	0,75	1,89
4	Минеральная остаточно-торфяная, пашня, в культуре 48 лет (бывший маломощный торфяник)	19,7	0,37	0,81
5	Минеральная остаточно-торфяная, пашня, в культуре 45 лет (бывшая торфяно-глеевая)	10,8	0,28	0,52
6	Минеральная постторфяная, пашня, в культуре 45 лет (бывшая торфянисто-глеевая)	4,8	0,095	0,11

Дополнительно в торфяных почвах разных стадий эволюции определяют содержание нитратного азота по методу Н.Н. Семененко [3] и др.

Литература

1. Агрохимические методы исследования почв : руководство / А.В. Соколова [и др.] ; под ред. А. В. Соколова. – М. : Наука, 1975.
2. Bremner, J.M. In "Methods of Soil Analysis. 2. Chemical and Microbiological Properties". – C.A. Black et al. (Eds.) Madison, Amer. Soc. Agron., Inc. – 1965. – p. 12-18.
3. Семененко, Н.Н. Методы определения содержания доступных растениям соединений азота, фосфора и калия в деградированных торфяных почвах / Н.Н. Семененко, В.А. Журавлев. – Минск: РУП «Институт мелиорации и луговодства НАН Беларуси», 2005. – 24 с.

Summary

Semenenko N.N., Zhmachinskaya S.I.

PHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINING THE CONTENT OF TOTAL NITROGEN IN PEAT SOILS OF DIFFERENT STAGES OF EVOLUTION

It is presented a methodology for analysis of soil samples for total content of nitrogen in soil, using as an extractant concentrated sulfuric acid. It is also presented the usage of photometry and data processing analysis using a personal computer.

Поступила 19 сентября 2011 г.