

О. Б. ГАСПАРЯН

К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТА, ФОСФОРА И КАЛИЯ В ОДНОЙ НАВЕСКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

В основе определения общего азота в органическом веществе при мокром озолении лежит классический метод Кьельдаля с его многочисленными модификациями, целью которых является ускорение процесса озоления путем использования различных катализаторов и окислителей [2, 8, 9, 11—15, 20—22, 25, 27, 30, 33].

В последние годы в качестве окислителя широко применяется пергидроль (30%-ная перекись водорода). Многие исследователи используют его не только для определения общего азота, но и фосфора, калия, натрия и других элементов [5, 17—19, 26]. По данным этих авторов, процесс озоления заканчивается за 2,0—2,5 часа, а в некоторых вариантах—даже за 30 мин.

Смесь хлорной и серной кислот с серноокислой медью рекомендована Мирса-Хуси [9]. В работе Гинзбург и др. [10] показано, что нет необходимости добавлять серноокислую медь. Однако для ускорения процесса сжигания растительного материала они рекомендуют добавлять по каплям хлорную кислоту, благодаря чему полное сжигание заканчивается за 15—25 мин. Таким образом, применяя соответствующие катализаторы и окислители, возможно ускорить процесс сжигания растительного материала с 32 часов до 15—25 мин.

Целью настоящей работы является выбор наиболее подходящих методов определения общего азота, фосфора и калия в одной навеске растительного материала. Испытывались два метода: метод Пиневица с нашей модификацией [5] и метод Гинзбург и др. [10].

Метод Пиневица в его многочисленных модификациях в последнее время нашел широкое применение в агрохимических исследованиях. Недостатком метода является то, что пергидроль в числе примесей содержит P_2O_5 . Поэтому требуется определение фосфора в пергидроле, его точная дозировка и внесение поправки при вычислении. Это осложняет анализ и при массовых определениях может служить источником грубых ошибок. Время полного сжигания для различных культур колеблется от 2,0 до 4,5 час.

В методе Гинзбург и др. в качестве окислителя применяется смесь серной и хлорной кислот. Смесь готовится в отношении 5:0,4 (по объему) и применяется в количестве 5,5 мл на 0,2 г растительного материала, причем для ускорения процесса сжигания рекомендуется добавлять по каплям хлорную кислоту и повышать температуру озоления.

Опыты показали, что в этих условиях имеют место потери азота.

Полнота окисления растительного материала достигается несколько большей продолжительностью в нашей модификации, где соотношение серной кислоты к хлорной составляет 10 : 1 (по объему), а потери азота предупреждаются умеренным нагреванием на асбестовом листе. Производительность анализов повышается не только путем сокращения операций, но и одновременным проведением большой серии их.

Ход анализа. В жаростойкую коническую или плоскодонную длинноторную колбочку емкостью 100—150 мл помещается 0,05—0,2 г хорошо измельченного растительного материала. Проба смачивается дистиллированной водой с целью равномерного обугливания и пипеткой добавляется 5 мл смеси крепкой H_2SO_4 (96%) и HClO_4 (57—60%) в отношении 10 : 1 (по объему). Залитые смесью образцы оставляются на ночь, затем при умеренном нагревании проводится мокрое озоление (рис. 1). После полного обесцвечивания жидкости ее переводят дистиллированной водой в мерную колбу на 100 мл. При наличии в образцах SiO_2 последнюю отделяют фильтрованием через беззольный фильтр (белая лента).

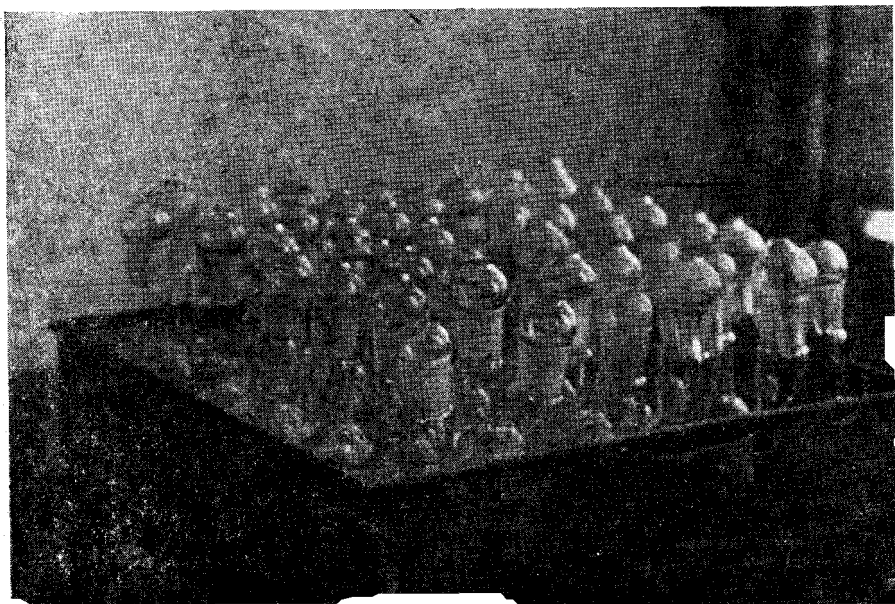


Рис. 1.

В аликвоте фильтрата азот определяется перегонкой. Выделяющийся аммиак поглощается 25 мл 4%-ного раствора H_3BO_3 в присутствии 2 мл индикатора Ташира или колориметрически по фенолят-гипобромитной реакции [7, 16, 20, 22]. Фосфор определяется по Труогу и Мейеру на ФЭК-М, калий—пламенным спектрофотометром [1]*.

* Определение калия выполнено И. Н. Мольгошевой.

Таблица 1

Сравнительные данные азота, фосфора и калия в растениях, определенные двумя методами мокрого озонения

Вид образца		Окислитель	Содержание в %, $M \pm m$			Ошибка воспроизводимости, %			Относительная ошибка, %		
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Кукуруза	Семена	HClO ₄	1,5 ± 0,003	0,47 ± 0,013	0,47 ± 0,009	0,60	2,70	6,50	0,20	2,5	1,90
		H ₂ O ₂	1,46 ± 0,005	0,48 ± 0,005	0,46 ± 0,006	1,09	3,30	4,30	0,34	1,0	1,30
Зеленый корм	Зеленая масса	HClO ₄	4,49 ± 0,006	2,00 ± 0,022	3,45 ± 0,008	0,44	3,60	0,70	0,13	1,1	0,23
		H ₂ O ₂	4,47 ± 0,005	1,94 ± 0,009	3,45 ± 0,003	0,33	1,50	0,30	0,10	0,40	0,08
	Остатки семян Корешки	HClO ₄	1,28 ± 0,003	0,62 ± 0,013	0,23 ± 0,003	0,01	6,60	4,30	0,23	2,00	1,30
		H ₂ O ₂	1,36 ± 0,006	0,65 ± 0,014	0,23 ± 0,003	0,02	7,00	4,30	0,44	2,10	1,30
		HClO ₄	2,98 ± 0,025	2,04 ± 0,013	3,47 ± 0,28	2,60	2,05	0,28	0,83	0,60	0,16
		H ₂ O ₂	2,95 ± 0,017	2,03 ± 0,009	3,46 ± 0,007	1,80	1,80	0,30	0,57	0,40	0,20
Хлорелла		HClO ₄	8,23 ± 0,05	2,38 ± 0,007	1,49 ± 0,005	1,94	0,90	1,07	0,60	0,31	0,30
		H ₂ O ₂	8,03 ± 0,04	2,43 ± 0,016	1,50 ± 0,006	1,48	2,00	1,30	0,46	0,70	0,40
Петрушка	Общая масса	HClO ₄	5,23 ± 0,006	1,33 ± 0,003	6,92 ± 0,039	0,34	0,70	1,10	1,07	0,22	0,50
		H ₂ O ₂	5,24 ± 0,003	1,34 ± 0,003	6,87 ± 0,025	0,18	0,60	0,70	0,06	0,22	0,30
	Листья	HClO ₄	4,10 ± 0,005	1,33 ± 0,005	6,11 ± 0,005	0,41	1,20	0,30	0,13	0,30	0,08
		H ₂ O ₂	4,11 ± 0,003	1,34 ± 0,003	6,12 ± 0,001	0,24	0,70	0,30	0,07	0,22	0,03
	Стебель	HClO ₄	2,64 ± 0,012	1,03 ± 0,003	9,84 ± 0,032	1,43	1,06	0,69	0,45	0,29	0,32
		H ₂ O ₂	2,64 ± 0,005	1,04 ± 0,003	9,85 ± 0,016	0,56	1,50	0,33	0,17	0,48	0,16
Бasilik	Общая масса	HClO ₄	5,86 ± 0,014	1,89 ± 0,005	6,46 ± 0,01	0,80	0,90	0,30	0,24	0,20	0,30
		H ₂ O ₂	5,86 ± 0,004	1,89 ± 0,003	6,48 ± 0,005	0,20	0,60	0,30	0,06	0,10	0,07
	Листья	HClO ₄	5,45 ± 0,013	1,90 ± 0,003	5,05 ± 0,006	0,07	0,63	0,20	0,23	1,50	0,10
		H ₂ O ₂	5,42 ± 0,006	1,90 ± 0,003	5,07 ± 0,006	0,23	0,40	0,20	0,10	1,50	0,80
	Стебель	HClO ₄	2,54 ± 0,003	1,66 ± 0,004	10,6 ± 0,008	0,40	0,90	0,16	0,12	0,20	0,07
		H ₂ O ₂	2,54 ± 0,004	1,66 ± 0,005	10,6 ± 0,026	0,51	0,90	0,50	0,16	0,20	0,24

1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Перец — плоды		HClO ₄ H ₂ O ₂	2,29±0,006 2,29±0,005	0,93±0,005 0,95±0,005	3,93±0,009 3,93±0,009	0,80 0,70	1,80 0,70	0,70 0,70	0,26 0,21	0,50 0,50	0,22 0,22
Табак — листья		HClO ₄ H ₂ O ₂	2,94±0,013 2,91±0,013	0,76±0,004 0,75±0,006	3,03±0,006 3,03±0,006	1,50 1,50	1,80 2,60	0,60 0,60	0,44 0,50	0,50 0,80	0,19 0,19
Картофель	Клубни	HClO ₄ H ₂ O ₂	1,01±0,014 0,98±0,005	0,52±0,007 0,49±0,003	2,75±0,11 2,77±0,003	4,65 1,73	4,40 1,50	1,20 0,40	1,38 0,50	1,50 1,80	3,9 4,0
		HClO ₄ H ₂ O ₂	1,92±0,001 1,94±0,011	0,25±0,004 0,28±0,008	3,19±0,03 3,25±0,07	1,50 1,80	6,00 1,03	3,10 7,00	0,50 0,50	1,60 0,40	0,90 2,10
	Ботва	HClO ₄ H ₂ O ₂	1,01±0,014 0,98±0,005	0,52±0,007 0,49±0,003	2,75±0,11 2,77±0,003	4,65 1,73	4,40 1,50	1,20 0,40	1,38 0,50	1,50 1,80	3,9 4,0
		HClO ₄ H ₂ O ₂	1,92±0,001 1,94±0,011	0,25±0,004 0,28±0,008	3,19±0,03 3,25±0,07	1,50 1,80	6,00 1,03	3,10 7,00	0,50 0,50	1,60 0,40	0,90 2,10
Помидор	Плоды	HClO ₄ H ₂ O ₂	3,23±0,006 3,25±0,010	1,71±0,005 1,70±0,004	5,57±0,03 5,57±0,009	0,63 0,61	0,80 0,80	1,70 0,50	0,18 0,30	0,28 0,23	0,50 0,16
		HClO ₄ H ₂ O ₂	4,15±0,045 4,20±0,011	1,71±0,007 0,73±0,005	4,12±0,03 4,19±0,04	3,46 0,81	3,40 2,20	2,80 3,20	1,08 0,24	0,90 0,60	0,70 0,90
	Стебель	HClO ₄ H ₂ O ₂	2,01±0,015 2,00±0,010	0,51±0,008 0,49±0,005	3,97±0,033 3,92±0,03	2,30 1,85	5,10 3,10	2,60 3,00	0,70 0,50	1,50 1,02	0,80 0,70
		HClO ₄ H ₂ O ₂	2,07±0,03 2,05±0,022	0,49±0,008 0,50±0,006	2,15±0,04 2,28±0,01	5,20 1,40	5,80 4,80	6,50 1,40	4,30 1,07	1,60 1,20	1,80 0,40
	Корни	HClO ₄ H ₂ O ₂	2,07±0,03 2,05±0,022	0,49±0,008 0,50±0,006	2,15±0,04 2,28±0,01	5,20 1,40	5,80 4,80	6,50 1,40	4,30 1,07	1,60 1,20	1,80 0,40
		HClO ₄ H ₂ O ₂	2,07±0,03 2,05±0,022	0,49±0,008 0,50±0,006	2,15±0,04 2,28±0,01	5,20 1,40	5,80 4,80	6,50 1,40	4,30 1,07	1,60 1,20	1,80 0,40
	Контроль	HClO ₄ H ₂ O ₂	1,98±0,012 1,98±0,009	0,45±0,008 0,46±0,006	1,41±0,006 1,41±0,006	2,10 2,80	5,70 2,80	1,40 1,40	0,60 0,44	1,50 0,60	0,40 0,40
		HClO ₄ H ₂ O ₂	2,08±0,018 2,05±0,006	0,38±0,003 0,39±0,006	1,20±0,006 1,22±0,008	2,70 1,30	2,90 5,30	0,80 2,10	0,86 0,31	0,70 1,50	0,50 0,65
	NP	HClO ₄ H ₂ O ₂	2,38±0,008 2,44±0,029	0,68±0,008 0,69±0,004	1,13±0,002 1,13±0,002	1,09 3,80	3,80 2,10	0,70 0,60	0,34 1,20	1,10 2,10	0,17 0,18
		HClO ₄ H ₂ O ₂	2,14±0,02 2,21±0,031	0,68±0,005 0,71±0,004	2,80±0,007 2,77±0,004	3,08 4,40	2,30 2,10	0,80 0,70	0,93 1,40	0,73 0,50	2,50 1,40
	NPK	HClO ₄ H ₂ O ₂	2,14±0,02 2,21±0,031	0,68±0,005 0,71±0,004	2,80±0,007 2,77±0,004	3,08 4,40	2,30 2,10	0,80 0,70	0,93 1,40	0,73 0,50	2,50 1,40
		HClO ₄ H ₂ O ₂	2,14±0,02 2,21±0,031	0,68±0,005 0,71±0,004	2,80±0,007 2,77±0,004	3,08 4,40	2,30 2,10	0,80 0,70	0,93 1,40	0,73 0,50	2,50 1,40
Люцерна IV укос	Контроль	HClO ₄ H ₂ O ₂	3,43±0,021 3,02±0,04	0,64±0,003 0,68±0,005	3,57±0,02 3,61±0,012	1,98 4,60	1,50 2,50	1,70 1,10	0,61 0,01	0,40 0,70	0,50 0,30
		HClO ₄ H ₂ O ₂	3,42±0,021 3,27±0,009	0,69±0,003 0,68±0,004	4,18±0,005 4,20±0,005	2,01 0,91	1,40 2,20	0,20 0,28	0,61 0,29	0,40 0,50	0,11 0,80
	PK	HClO ₄ H ₂ O ₂	3,42±0,021 3,27±0,009	0,69±0,003 0,68±0,004	4,18±0,005 4,20±0,005	2,01 0,91	1,40 2,20	0,20 0,28	0,61 0,29	0,40 0,50	0,11 0,80
		HClO ₄ H ₂ O ₂	3,42±0,021 3,27±0,009	0,69±0,003 0,68±0,004	4,18±0,005 4,20±0,005	2,01 0,91	1,40 2,20	0,20 0,28	0,61 0,29	0,40 0,50	0,11 0,80
	NPK	HClO ₄ H ₂ O ₂	3,58±0,014 3,54±0,044	0,67±0,004 0,68±0,005	2,47±0,007 2,47±0,004	1,26 0,39	4,40 2,30	0,90 0,70	0,39 1,24	1,30 0,70	2,8 1,6
		HClO ₄ H ₂ O ₂	3,58±0,014 3,54±0,044	0,67±0,004 0,68±0,005	2,47±0,007 2,47±0,004	1,26 0,39	4,40 2,30	0,90 0,70	0,39 1,24	1,30 0,70	2,8 1,6
	NPK	HClO ₄ H ₂ O ₂	3,58±0,014 3,54±0,044	0,67±0,004 0,68±0,005	2,47±0,007 2,47±0,004	1,26 0,39	4,40 2,30	0,90 0,70	0,39 1,24	1,30 0,70	2,8 1,6
		HClO ₄ H ₂ O ₂	3,58±0,014 3,54±0,044	0,67±0,004 0,68±0,005	2,47±0,007 2,47±0,004	1,26 0,39	4,40 2,30	0,90 0,70	0,39 1,24	1,30 0,70	2,8 1,6
	NPK	HClO ₄ H ₂ O ₂	3,58±0,014 3,54±0,044	0,67±0,004 0,68±0,005	2,47±0,007 2,47±0,004	1,26 0,39	4,40 2,30	0,90 0,70	0,39 1,24	1,30 0,70	2,8 1,6

Сравнение двух методов проводилось на 34 образцах растительного материала. Анализовались различные части растения. Для исследования были взяты кукуруза, зеленый корм, выращенный в искусственно регулируемых условиях, хлорелла, петрушка, базилика, помидоры, выращенные в условиях открытой гидропоники, перец, табак, картофель, травы альпийских лугов и люцерна IV укоса по вариантам опыта с удобрениями.

Результаты обработки средних арифметических из 10 повторностей, полученных двумя методами, приведены в табл. 1. На основании полученных результатов обработки цифрового материала методом вариационной статистики устанавливаются малые среднеквадратичные отклонения или дисперсия единичных определений (σ), а ошибка воспроизводимости (v) незначительна. Максимальная ошибка воспроизводимости при определении азота колеблется от 0,01 до 5,2, а для фосфора и калия—от 0,4 до 7,0%.

Коэффициент корреляции r (0,89—1,00) говорит о весьма близких результатах, полученных двумя методами определения общего азота, фосфора, калия в одной навеске растительного материала. При ускоренном режиме озоления без добавления окислителя при умеренном нагревании полное сжигание (навески 0,1—0,05 г) зеленого корма, хлореллы, прямой зелени заканчивается в течение 7—10 мин., а для образцов с грубоволокнистой структурой (стебли, корни) длится иногда более часа*.

Итак, настоящая работа представляет собой результат сравнения двух методов определения азота, фосфора и калия в одной навеске мокрого озоления растительного материала. Установлено, что оба метода имеют одинаковую точность. Метод К. Е. Гинзбург и др. по нашей модификации является более производительным и надежным при массовых определениях.

Институт агрохимических проблем
и гидропоники АН АрмССР

Поступило 15.VII 1968 г.

Օ. Բ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

ԲՈՒՅՍԻ ՄԻԵՎՆՈՒՅՆ ԿՇՈՒՆՅՈՒԹԻՅ ԱԶՈՏԻ, ՖՈՍՖՈՐԻ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՄԵԹՈԴԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. լ. մ.

Համեմատվել է թաց մոխրացման բույսի միենուլն կշռանյութից ազոտի, ֆոսֆորի և կալիումի որոշման երկու մեթոդ՝ ծծմբաթթվով—պերհիդրոլի ներգործությամբ և ծծմբաթթվի ու քլորաթթվի խառնուրդով:

* Один аналитик может одновременно работать на двух плитках и сжигать от 80 до 100 проб.

Կ. Ե. Գինզբուրգը, Գ. Մ. Շչեգլովան և Ե. Վ. Վուլֆիուսը բույսի թաց մոխրացման ընթացքը արագացնելու համար առաջարկում են բարձրացնել ալրվող զանգվածի ջերմաստիճանը, ինչպես նաև անհրաժեշտության դեպքում ավելացնել մի քանի կաթիլ բլորաթթու:

Սակայն, մեր աշխատանքներից պարզվել է, որ նշված պայմաններում տեղի է ունենում ազոտի կորուստ, որի կանխման համար անհրաժեշտ է այրումը տանել առանց ջերմաստիճանի բարձրացման, օգտագործելով ծծմբաթրթվի և բլորաթթվի խառնուրդ՝ 10:1 հարաբերությամբ (ըստ ծավալի):

Բազմաթիվ անալիզների արդյունքների վերլուծությունից պարզվում է, որ այս մեթոդը առավել հուսալի է և բարձր արտադրողական:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Агрохимические методы исследования почв. М., 1966.
2. Айзенштаат Е. И. Заводская лаборатория, 2, 233, 1940.
3. Бурунгулова М. Н. Сельское хозяйство Башкирии, 9, Уфа, 1958.
4. Бурунгулова М. Н. Сборник по почвам Башкирии, Уфа, 1959.
5. Гаспарян О. Б., Дарбинян О. А. Сообщения Лаб. агрохимии АН АрмССР, 4, 1961.
6. Гаспарян О. Б. Изв. АН АрмССР, т. XIV, 2, 1961.
7. Гаспарян О. Б., Григорян О. В. Сообщения ИАПиг АН АрмССР, 9, 1968.
8. Гедройц К. К. Избранные сочинения, т. 2, 1955.
9. Гиллербанд В. Ф. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу, М., 1960.
10. Гинзбург К. Е., Щеглова Г. М., Вульфийус Е. В. Почвоведение, 5, 1963.
11. Голубев И. В. Почвоведение, 10, 1937.
12. Грабаров И. Г., Вишневская Б. Н. Изв. АН КазССР, вып. 2(5), 1959.
13. Грабаров И. Г., Вишневская Б. Н. Изв. АН КазССР, вып. 2(8), 1960.
14. Есафов В. И. Заводская лаборатория, 10, 1955.
15. Каплин В. Т., Семенов А. Д., Дацко В. Г. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 9, 1959.
16. Кудеяров В. И. Агрохимия, 6, 1965.
17. Куркаев В. Т. Почвоведение, 9, 1959.
18. Майборода Н. М. Агрохимия, 2, 1966.
19. Мещеряков А. М. Научн. зап. Тадж. с.-х. ин-та, 1963.
20. Мякина Н. Б. Почвоведение, 1, 1958.
21. Надарейшвили Ш. А. Бюлл. Всес. н.-и. Ин-та чая и субтроп. культур, 1, 1947.
22. Петербургский В. А. Практикум по агрономической химии, М., 1968.
23. Пиневич В. В. Вестник Ленинградского ун-та, 1, 1957.
24. Подолич Т. Я., Баринаев О. Я. Лабораторный практикум по агрохимической химии. Киев, 1962.
25. Талмуд Б. А., Афанасьев П. В. Прикл. биох. и микробиология, т. I, вып. 2, 1965.
26. Троицкий В. М. Хим. сод. земледелия, 9, 1939.
27. Тюрин И. В. Почвоведение, 2, 1933.
28. Феррари К. Реф. Ж. Биология, 2, 1957.
29. Фридрих А. Практика количественно органического микроанализа, ГосОНТ, изд. НКТП, М., 1938.
30. Шафибеков А. Б. Тезисы по III совещ. агрохим. Закавказья, Тбилиси, 1960.
31. Шетина Л. Л., Бутенко В. А. Почвоведение, 8, 1957.
32. Шконде Э. И. Почвоведение, 4, 1952.
33. Якушевич М. В. Сб. Вопросы исследования и использования почв Молдавии, Кишинев, 1963.