

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ
АЗОТА, ФОСФОРА, КАЛИЯ
И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В РАСТЕНИЯХ**

В. Л. КУРКАЕВ

При агрохимических исследованиях наиболее часто приходится определять три элемента — азот, фосфор и калий. Определение азота, кроме того, необходимо для селекционной работы при определении содержания белка, а азота, фосфора и кальция — при оценке качества кормов. Поэтому большое значение имеет быстрота этих определений.

Наиболее распространенный и точный метод определения азота — метод Кьельдаля. Но он отличается длительностью сжигания и необходимостью отгонки аммиака, что требует дополнительной аппаратуры и отнимает много времени. Фосфор и калий обычно определяют в отдельной навеске после озоления, что также связано со значительной затратой времени.

В метод Кьельдаля было внесено много изменений (8, 12 и др.), позволивших ускорить сжигание (добавление сернокислых солей меди, калия, натрия, селена и его солей). Но и при этом сжигание длится 6—8 часов, а иногда растягивается на несколько дней. Разработан ряд методов ускоренного сжигания с помощью хромового ангидрида (4), перекиси водорода (2, 3, 5, 7, 11) и хлорной кислоты (1). В ряде работ предлагается определение азота с отгонкой аммиака заменить колориметрическим определением (2, 3, 7, 10, 11, 14), что значительно ускоряет анализ. Для определения азота в зерне злаков разрабатываются методы, основанные на биуретовой реакции (6, 13).

Определение фосфора (1, 3, 5, 11, 12, 14) и калия (1, 3, 12, 14) рекомендуется проводить в одной навеске при определении азота. В результате определение азота, фосфора и калия значительно ускорилось.

В процессе использования предложенной нами методики ускоренного определения азота, фосфора и калия (3) был внесен ряд изменений. Для облегчения взятия навески мы использовали бумажные патроны. При выборе материала остановились на папиросных гильзах. Они отличаются небольшим весом и чистотой. Навеска высушивается в патроне, поэтому отпала необходимость параллельно определять влажность анализируемых образцов и улучшилось качество работы. Кроме того, внесен ряд других усовершенствований, ускоривших работу и повысивших точность определений.

Проверка разработанной нами методики показала полное совпадение результатов со стандартным методом Кьельдаля. Небольшие от-

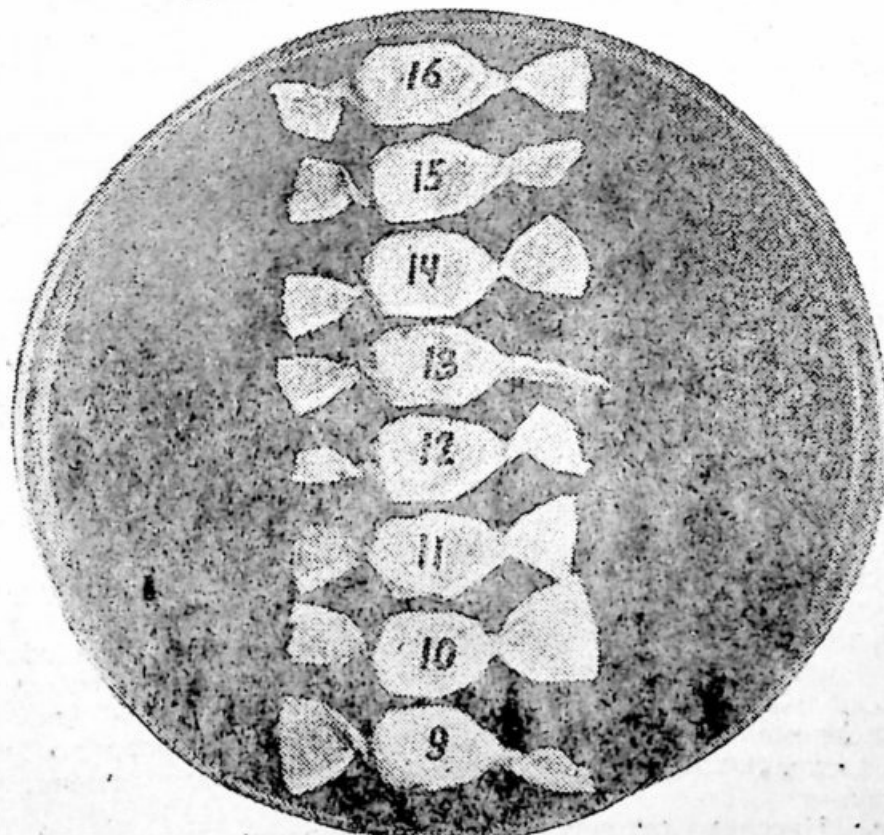
клонения не выходят за пределы обычных погрешностей анализа (см. таблицу):

Содержание азота в растениях при различных методах анализа
(% на сухую навеску)

Анализируемый материал	По Кьельдалю, ГОСТ 3040—55			По нашему методу		
	1	2	средн.	1	2	средн.
Соя, зерно	6,66	6,66	6,66	6,70	6,65	6,68
Соя, зерно	5,34	5,32	5,33	5,37	5,38	5,38
Соя, зеленая масса	3,24	3,21	3,23	3,34	3,29	3,32
Пшеница, зерно	3,08	3,09	3,09	3,08	3,03	3,06
Кукуруза, зерно	1,74	1,73	1,74	1,77	1,74	1,76
Кукуруза, зеленая масса	1,24	1,26	1,25	1,28	1,29	1,29
Соя, солома	0,67	0,66	0,67	0,71	0,74	0,73
Пшеница, солома	0,33	0,33	0,33	0,32	0,32	0,32

Предлагается следующая методика определения азота, фосфора и калия в растениях.

Взятие навесок. Проба анализируемого материала (около 150 мг для зерна сои и около 200 мг для других образцов) помещается в бумажный патрон — разрезанную пополам папиросную гильзу. Половинку гильзы надевают на стержень (например, круглый карандаш) и один конец ее закручивают. После перенесения пробы второй конец патрона также закручивают.



Бумажные патроны с навесками.

На чашку Петри (одну из частей ее) помещают 8 патронов (см. рис.) и сушат при 100° до постоянного веса. Воздушно-сухой материал высыхает за 1—1,5 часа. Чашку помещают в небольшой эксикатор, охлаждают и взвешивают патроны на аналитических демпферных весах. На правую чашку весов кладут тару, вес которой на воздухе равен весу высушенного патрона. В результате взвешивания сразу определяется вес сухой навески.

Сжигание. В плоскодонную колбу емкостью 100 мл (желательно с высоким горлышком, из жаростойкого стекла) опускают патрон с навеской, приливают 1—2 мл перекиси водорода, затем через несколько минут, когда навеска намокнет, добавляют 2 мл серной кислоты с удельным весом 1,84 и перемешивают небольшими круговыми движениями. При этом начинается бурная реакция, в результате которой навеска полностью растворяется в смеси, а содержимое колбы становится бесцветным или слабоокрашенным. Колбу ставят на нагретую электрическую плитку (включенную через реостат для регулирования степени нагрева) и нагревают до побурения жидкости и выделения белых паров. Во избежание разбрызгивания в первый момент колбу держат наклонно. Затем колбу снимают с плитки, немного охлаждают и добавляют несколько капель перекиси водорода (если жидкость сильно потемнела — до 0,5 мл). Снова нагревают колбу на плитке, и, если в момент выделения белых паров жидкость бурит, опять добавляют 1—2 капли перекиси водорода. Сжигание считается окончанным, когда при интенсивном выделении белых паров жидкость в течение нескольких минут остается бесцветной.

На одну плитку одновременно ставят 4 колбы; можно работать с двумя плитками. Сжигание навески происходит за 18—26 минут, или в среднем, около 6 минут на сжигание каждого образца. При использовании перекиси с пониженной концентрацией сжигание удлиняется. Если в анализируемом веществе есть нитраты, то после первого добавления перекиси необходимо проводить нагревание — около минуты после появления белых паров; это способствует переводу нитратов в аммиак. В конце сжигания нельзя добавлять много перекиси водорода, так как при избытке ее в отсутствие органического вещества происходит окисление аммиака.

После этого колбу охлаждают, разбавляют ее содержимое дистиллированной водой без аммиака, переносят жидкость в мерную 100-миллитровую колбу (колбу, в которой проводили сжигание, несколько раз обмывают водой и сливают эту воду в мерную колбу), доливают водой до метки при температуре раствора 20° и перемешивают. Из этой колбы берут пробы для определения азота, фосфора и калия.

Определение азота. 2 мл раствора переносят в мерную колбу с отметками 48 и 50 мл, доливают водой до 48 мл, тщательно перемешивают, добавляют 2 мл реактива Несслера, снова хорошо перемешивают и через 5 минут колориметрируют на фотоэлектрическом колориметре с синим светофильтром в кювете длиной 10 мм (для зерна сои) или 20 мм. Всегда работают на правом барабане, в пределах шкалы оптической плотности—0,15—0,52. При анализе растительных образцов с высоким содержанием золы в раствор перед добавлением реактива Несслера добавляют 1—2 мл 50 раствора сегнетовой соли. Азот определяют одновременно в пяти образцах. Реактив Несслера добавляют в каждый последующий образец через 1 минуту; время отмечают по секундомеру.

Реактив Несслера готовят следующим образом. В литровый цилиндр с притертой пробкой наливают 400 мл воды, насыпают 17 г $HgCl_2$, 41 г

КJ и перемешивают до тех пор, пока остается небольшой красноватый осадок. Затем в цилиндр вливают раствор 120 г NaOH в 400 мл воды, доливают водой до 1 литра, хорошо перемешивают и оставляют до полного просветления. Светлый раствор сливают сифоном и используют для анализов.

Для подсчета результатов строят градуировочную кривую, используя раствор химически чистого высушенного 30 минут при 100° $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, содержащий 0,02 мг азота в 1 мл (1,8867 г соли растворяют в мерной литровой колбе и разбавляют часть раствора в 20 раз). Стандартный раствор азота добавляют к 2 мл раствора холостого определения; остальная подготовка точно такая же, как и в испытуемых растворах. Всю шкалу или отдельные ее участки нужно почаще проверять.

Из полученных данных составляют график, по оси абсцисс которого откладывают азот (в мг в навеске — это возможно, так как для колориметрирования берут $1/50$ часть навески), а по оси ординат — отсчеты на фотоколориметре. На основе графика составляют таблицу, в первой графе которой указывается отсчет на фотоколориметре, а во второй — азот (в мг в навеске). Весь подсчет содержания азота в % на сухое вещество сводится к одной операции — делению полученной цифры содержания азота (в мг в навеске) на вес навески и умножению на 100.

Определение фосфора. 2 мл раствора переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют содержимое водой примерно до 45 мл, добавляют 2 мл молибденового реактива и доливают водой до метки. Затем добавляют 3 капли раствора хлористого олова, перемешивают и через 5 минут просматривают в фотоколориметре с красным светофильтром.

Для построения градуировочной кривой используют стандартный раствор KH_2PO_4 , который вливают в холостой раствор. Так же, как и при определении азота, составляют пересчетную таблицу.

Перекись водорода, используемая для сжигания навески, часто содержит заметные количества фосфора. При небольшом содержании его можно ввести поправку; при большом содержании нужно очищать перекись водорода. Метод очистки разработан Э. И. Шконде (9): 100 мл перекиси водорода переносят в коническую 250-миллилитровую колбу, вносят туда 5 мл 2% FeCl_3 , энергично взбалтывают 5 секунд, добавляют 5 г CaCO_3 , взбалтывают еще 5 секунд и немедленно все содержимое переносят на нучфильтр, соединенный через колбу (для отсасывания) с водоструйным или масляным насосом (сильное разрежение). Установку помещают в сосуд с водой так, чтобы уровень ее доходил до середины высоты фильтра. Концентрация очищенной перекиси водорода при фильтровании с охлаждением составляет около 25% (исходная концентрация — 30%). За час так можно очистить 1—2 л перекиси водорода. Очищенный препарат имеет слабо-желтоватый оттенок. Собранную перекись водорода в день очистки стабилизируют добавлением концентрированной серной кислоты — по 5 мл на литр очищенного препарата. В темной парафинированной изнутри склянке в прохладном помещении такая перекись водорода сохраняется долго.

Для приготовления молибденового реактива берут 25 г молибденовокислого аммония, растворяют его в 200 мл подогретой до 60° воды. 260 мл концентрированной серной кислоты разбавляют водой до 800 мл. После охлаждения первый раствор вливают во второй при взбалтывании; после вторичного охлаждения его доводят точно до 1 литра. Раствор хлористого олова готовится растворением 0,25 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл 10% соляной кислоты. Каждый день готовят свежий раствор хлористого олова.

Определение калия. Наиболее точно и быстро определение калия на пламенном фотометре. Анализируемый раствор распыляют в ацетиленовом или другом пламени. Методика определения общепринятая. Применяется либо непосредственно основной раствор, либо (при высоком содержании калия) — разбавленный раствором из холостого определения.

Для построения градуировочной кривой применяют стандартные растворы сернокислого калия, приготовленные на растворах из холостого определения. Составляется пересчетная таблица.

Как показывают исследования, в том же растворе, из которого брались пробы для определения азота, фосфора и калия, можно определить натрий и кальций пламеннофотометрическим методом, кальций и магний — трилометрическим методом, магний — с помощью титана желтого, а также ряд других элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Е. Гинзбург и др. Ускоренный метод сжигания лючь и растений. «Почвоведение», 1963, № 5.
2. В. Т. Куркаев. Колориметрическое определение азота в растительных материалах и почве. «Вестник сельскохозяйственной науки», 1958, № 10.
3. В. Т. Куркаев. Ускоренное определение азота, фосфора и калия в растениях из одной навески. «Почвоведение», 1959, № 9.
4. И. В. Матыщук и Н. К. Кузнецова. Микрохромовый метод определения общего азота в растительных образцах. «Изв. АН Каз. ССР», серия биол. и почвовед., вып. 3 (6), Алма-Ата, 1960.
5. В. В. Пиневич. Определение азота и фосфора в растительном материале из одной навески. «Докл. ВАСХНИЛ», вып. 1, 1955.
6. Н. Ф. Покровская. Определение белка в семенах кукурузы биуретовым методом. «Вестник сельскохозяйственной науки», 1962, № 5.
7. Н. А. Соловьева и А. Г. Рихтер. Колориметрический метод определения азота в растениях. «Научные труды Всесоюзного селекционно-генетического института», вып. IV, Одесса, 1959.
8. Ф. В. Турчин. Определение общего азота по Кьельдалю и Иодльбауэру. В кн. «Агрохимические методы исследования почв», М., из-во АН СССР, 1960.
9. Э. И. Шконде. Об очистке пергидроля от P_2O_5 . «Почвоведение», 1952, № 4.
10. Л. Л. Щетинина, В. А. Бутенко. Колориметрический метод определения общего азота в почве и растениях. «Почвоведение», 1957, № 8.
11. М. В. Якушевич. Микрометод определения общего азота и фосфора в растениях и почве. «Бюллетень научно-техн. информации НИИ садоводства, виноградарства и виноделия», № 2, Ташкент, 1958.
12. R. G. Hutton and P. H. Nye. The rapid determination of the major nutrient elements in plants. «J. Sci. Food and Agric», v. 9, № 1, 1958.
13. A. C. Jennings. Determination of the nitrogen content of cereal grain by colorimetric methods. «Cereal chemistry», v. 38, № 6, 1961.
14. R. C. Lindner. Rapid methods for some of the more common inorganic constituents of plant tissues. «Plant Physiology», v. 19, № 1, 1944.