

Определение обменного и водорастворимого аммония в почвах модифицированными индофенольными методами

Е.И.Данилина, В.В.Роголин, Е.А.Бабичева

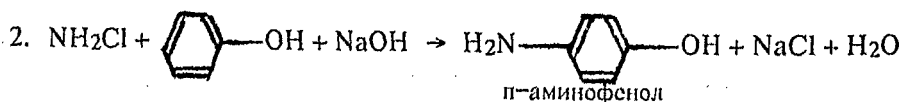
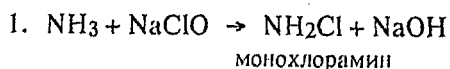
Оптимизированы условия определения аммония в виде индофенола и его производных, показано, что нитропруссид натрия является модифицирующим реагентом, увеличивающим чувствительность и скорость определения. Предложен новый сходный метод с N-фенилантраниловой кислотой, изучен химизм этого процесса.

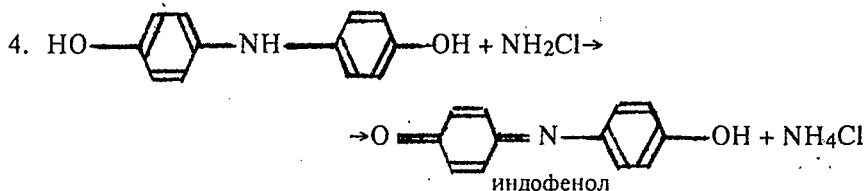
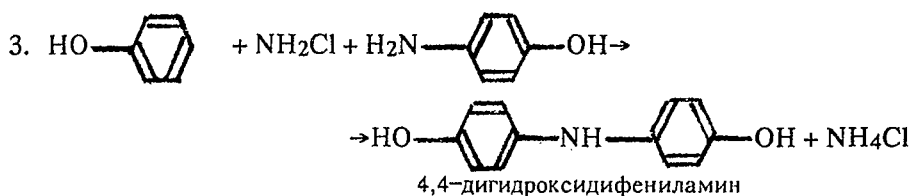
Важнейшей задачей аналитической химии является контроль за содержанием загрязнений практически во всех объектах окружающей среды. В процессах миграции загрязнители так или иначе оказываются в почвах, кроме того, некоторые элементы, как, например, азот, являются крайне необходимыми для растений. Поэтому необходим систематический контроль за содержанием различных форм азота в почвах.

Ион аммония может содержаться в почве в виде водорастворимого, обменно-солевого, т.е. связанного в почвенных комплексах, но способного обмениваться на другие катионы; и фиксированного в кристаллических решетках алюмосиликатов, поэтому не способного переходить в водную фазу и усваиваться растениями.

Одним из старейших фотометрических методов является метод Несслера, основанный на способности аммиака образовывать с иодомеркуратом калия в щелочной среде малорастворимое окрашенное соединение [1], дающее устойчивую коллоидную систему. Однако в зависимости от состава и размеров частиц может изменяться не только молярный коэффициент поглощения — в диапазоне $(2,1-6,2) \cdot 10^3$, но и характер спектра ($\lambda_{\text{max}} = 375-450$ нм) [1,2]. Из-за нестабильности коллоидного раствора часто приходится использовать стабилизаторы: желатину, поливиниловый спирт, гуммиарабик и др. [1,2]; по нашим данным, это отрицательно сказывается на чувствительности, а главное, может привести к искаженным результатам при определении аммония именно в почвах ввиду значительного влияния сопутствующих компонентов матрицы.

Поэтому более перспективными могут оказаться фотометрические индофенольные методы. В щелочной среде аммиак при взаимодействии с фенолом в присутствии окислителя — гипохлорита натрия — образует продукт синего цвета, называемый "индофенольная синь", по такой схеме [3]:





Помимо классического индофенольного метода применяют и его модификации. Морита и Когурэ [4] предлагают способ определения аммония, основанный на взаимодействии монохлорамина с α -нафтолом. При этом образуется краситель индофенольного типа, поглощающий при 720 нм. Чувствительность определения — 1 мкг N/мл, а недостатком метода является низкая устойчивость реагента. Для определения следовых количеств аммонийного азота применяют также экстракционно-фотометрический метод, основанный на реакции аммиака с тимолом (5-метил-2-изопропил-1-оксибензол) в присутствии окислителя гипобромита натрия. Индотимол, в отличие от индофенола, хорошо экстрагируется органическими растворителями. Удалось достичь максимальной чувствительности 0,1 мкг NH_3 /мл экстракта [1].

Одним из вариантов модификации является добавление в систему нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$. Чувствительность определения возрастает, хотя механизм действия этого соединения еще не вполне ясен. Некоторые авторы [3] считают, что нитропруссид вступает во взаимодействие с *p*-аминофенолом, образуя окрашенное соединение, поглощающее в той же области, что и индофенол, с чем и связано увеличение интенсивности окраски. По другим данным [2], нитропруссид выступает в роли катализатора, ускоряя реакцию образования индофенола.

Представляет интерес и метод с использованием салициловой кислоты. Салицилат, в отличие от фенола, малотоксичен и устойчив на воздухе длительное время, в то время как раствор фенола нужно готовить в день анализа [1]. Метод является стандартизированным для определения обменного и водорастворимого аммония в почвах [5], для выделения аммония используется встряхивание в течение минуты с 1 н. раствором KCl с pH 5,6—6,0 при отношении почва: экстрагент = 1:2,5.

При изучении нами возможности использования других органических реагентов для определения аммония было установлено, что *N*-фенилантрапириловая кислота (дифениламино-2-карбоновая кислота) в щелочной среде в присутствии нитропруссиды и окислителя способна образовывать с аммиаком окрашенное соединение. На возможность ароматических аминов образовывать соединения с аммиаком указано и в [3]. Продукты — индамины — окрашены подобно индофенолам.

Цель данной работы состояла в разработке и применении для определения обменного и водорастворимого аммония в почвах нового метода, основанного на использовании в качестве реагента ранее не применявшейся для этих целей *N*-фенилантрапириловой кислоты (ФАК), изучении химизма

протекающих процессов; а также сравнение нашего метода с индофенольными методами, модифицированными добавлением нитропруссидов.

Экспериментальная часть

В работе использовали приборы: фотоколориметр КФК-2МП, спектроколориметр КФК-3, pH-метр pH-121, ультратермостат УТ-15.

Основной стандартный раствор с концентрацией 1 мг NH_4^+ /мл: готовили растворением NH_4Cl "х.ч." в бидистиллированной безаммиачной воде.

Гипохлоритный реактив готовили следующим образом: 75,0 г продажной хлорной извести в 125 мл бидистиллированной воды смешивали с 75,0 г безводного препарата Na_2CO_3 "ч.д.а" в 125 мл бидистиллированной воды. Фильтровали, полученный фильтрат представляет собой раствор гипохлорита в карбонате натрия и имеет концентрацию около 3,5% по активному хлору. Точную концентрацию устанавливали иодометрическим титрованием.

Раствор нитропруссидов натрия 5-процентный.

Фенилантраниловый реактив, 0,035 М по ФАК, готовили следующим образом: в стакане вместимостью 400 мл в небольшом количестве бидистиллированной воды растворяли 6,00 г гидроксида натрия "ч.д.а" и помещали туда 18,6585 г препарата N-фенилантраниловой кислоты "ч.д.а", при нагревании по каплям прибавляли 5 н раствор гидроксида натрия до полного растворения ФАК. Образующийся бурый раствор фильтровали через фильтр "красная лента", охлаждали, переводили в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводили объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Фенольный реактив готовили следующим образом: 70 г фенола "ч.д.а" растворяли в 15 мл этанола "ч", добавляли 20 мл ацетона "ч" и доводили этанолом до метки в мерной колбе вместимостью 100 мл. В день употребления готовили рабочий раствор смешением 10 мл основного фенол-этанолового раствора с 10 мл дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 50 мл, затем добавляли 8 мл 30-процентного раствора NaOH и доводили до метки дистиллированной водой.

Салицилатный реактив готовили следующим образом: 3,00 г NaOH "ч.д.а" помещали в химический стакан вместимостью 250 мл, растворяли в небольшом количестве бидистиллированной воды, добавляли в раствор 6,24 г салицилата калия "ч" и нагревали на плитке с асбестовой прокладкой в течение 30 минут для удаления следов аммиака. После охлаждения объем раствора доводили до метки в мерной колбе вместимостью 100 мл бидистиллированной водой.

Маскирующая смесь: 7,745 г ЭДТА $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1,959 г тартрата калия-натрия $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 1,664 г гидроксида натрия NaOH (все реагенты "ч.д.а") растворяли в бидистиллированной воде и доводили объем до метки в мерной колбе вместимостью 100 мл.

Раствор тартрата калия-натрия, 2 М: 56,44 г препарата "ч.д.а" $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяли в небольшом количестве бидистиллированной воды при нагревании, переводили в мерную колбу и доводили объем до 100 мл бидистиллированной водой.

Методика проведения эксперимента состояла в следующем: в ряд химических стаканов помещали рабочий стандартный раствор аммония, прибавляли рабочий раствор нитропруссидов, N-фенилантранилатный (сали-

цилатный, фенольный) реактив: после создания необходимого значения pH (контроль на pH-метре) добавляли рабочий раствор гипохлорита, тщательно перемешивая растворы после прибавления каждого реактива. Затем содержимое стаканов количественно переводили в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводили объем раствора до метки дистиллированной водой, не содержащей аммиака. Перед измерением оптической плотности растворы выдерживали определенный промежуток времени при комнатной температуре либо термостатировали в ультратермостате "УТ-15" при повышенных температурах. Оптическую плотность растворов измеряли при оптимальной для каждой из систем длине волны относительно раствора холостого опыта, содержащего все реактивы, кроме иона аммония.

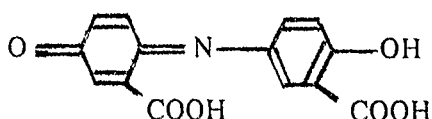
Результаты и их обсуждение

Модификация индофенольного метода нитропруссидом

Добавление нитропруссидов в систему действительно приводит к ускорению образования окрашенного соединения: если классический индофенольный метод требует для достижения равновесия в развитии окраски 40 мин, то, по нашим данным, создание в системе концентрации нитропруссидов порядка 0,001% приводит к тому, что максимальное светопоглощение растворов достигается в течение 25 мин (рис.1). Однако мы не можем согласиться с приведенным выше утверждением, что этот реагент выполняет только функции катализатора, ускоряющего образование окраски. Присутствие нитропруссидов натрия явно оказывает более глубокое влияние на происходящие процессы, доказательством чего может служить изменение характера зависимости оптической плотности от pH. Эксперимент проводили по обычной методике, необходимые значения pH создавали с помощью переменных количеств 1 н. NaOH и 1 н. HCl. В классическом индофенольном методе зависимость оптической плотности от величины pH имеет характер острого максимума при оптимальном значении pH $12,6 \pm 0,1$. Из рис.2 видно, что применение нитропруссидов натрия позволило выделить довольно широкую площадку: светопоглощение является постоянным в интервале от 9,5 до 12,5 единиц pH. В связи с этим повышается надежность метода.

Кроме того, в отсутствие нитропруссидов окраска в описанных условиях практически не развивается, а при введении в растворы переменного количества реагента наблюдается увеличение оптической плотности, и с концентрации 0,001% она остается постоянной, хотя и начинает наблюдаться некоторое уменьшение при 0,01-процентной концентрации нитропруссидов в фотометрируемом растворе.

При замене фенольного реактива на салицилатный также наличествуют определенные особенности метода определения аммония в присутствии нитропруссидов. В литературе [1] окрашенный продукт реакции



получил наименование "индофенольная зелень" (скорее уж, "индосалицилатная"). Оптические свойства этого продукта отличают его от индофеноль-

ной сини: оптимальная длина волны светопоглощения составляет, по нашим данным, 658 нм, в то время как индофенол поглощает при 590—610 нм.

Время образования окрашенного соединения по различным источникам составляет от 50 мин до 2,5 ч [1,5,6]. Для оптимизации методики определения аммония в присутствии нитропруссиды мы снимали временные зависимости (см. рис.1) и пришли к выводу, что оптическая плотность растворов достигает своего максимального значения через 50—60 мин и постоянна по крайней мере в течение 3,5 ч, что говорит о высокой устойчивости образующегося соединения к внешним воздействиям (освещение, компоненты атмосферы и т.д.).

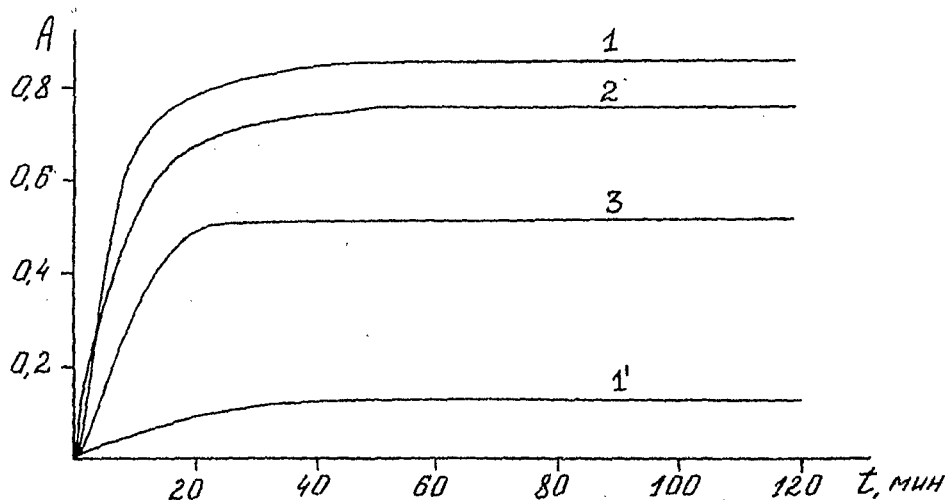


Рис.1. Зависимость оптической плотности от времени выдержки растворов
Реагент: 1,1' — ФАК, 2 — салицилат, 3 — фенол.
Аммоний: 1,2,3 — 1 мкг/мл, 1' — 0.

Своеобразной является и зависимость оптической плотности от pH. При доведении pH до различных значений (теми же 1 н. растворами NaOH и HCl) необходимо добавлять гипохлорит после установления значения pH. В противном случае интенсивность окраски даже при оптимальном pH не превышает 8% от значения оптической плотности, полученной по приведенной методике. По-видимому, гипохлорит, являясь сильным окислителем, в нейтральной, и особенно в кислой среде способен окислять аммоний до соединений азота с более высокими степенями окисления (предположительно N_2 , NO_2^+), которые, разумеется, не вступают в данную реакцию. Как видно из рис.2, кривая имеет довольно узкую площадку при pH 12,5—13,0, но в ходе реакции pH практически не меняется, поэтому поддерживать его оптимальным нетрудно. Оптимальное значение pH сдвинуто в более щелочную область по сравнению с таковым у индофенола, поскольку в обоих случаях выраженными хромоформными свойствами обладает диссоциированное "индофенольное" соединение, а салициловая

кислота при диссоциации по второй ступени является более слабой ($pK_a = 13,59$), чем фенол ($pK_a = 10,0$) [7].

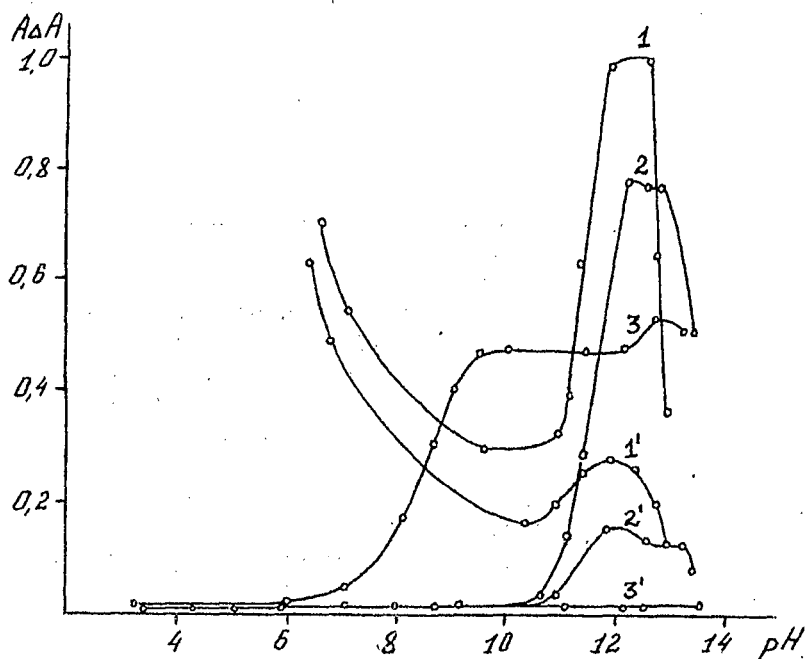
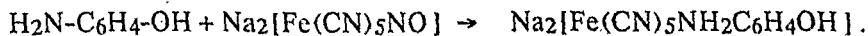


Рис.2. Зависимость оптической плотности от pH
Реагент: 1,1' — ФАК, 2,2' — салицилат, 3,3' — фенол.
Аммоний: 1,2,3 — 1 мкг/мл, 1',2',3' — 0

Влияние концентрации нитропруссида проявляется аналогично выше-описанному методу, различия чисто количественные: максимум поглощения достигается при 0,003% реагента, а снижение оптической плотности становится заметным уже при 0,008%. Таким образом, мы склоняемся к мнению, высказанному в [3], что нитропруссид вступает в реакцию

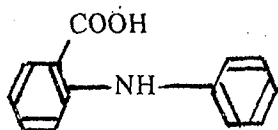


Образующийся комплекс, по-видимому, обладает меньшими хромоформными свойствами, чем окрашенный продукт основной реакции, с чем и связано конкурирующее действие высоких концентраций нитропруссида, т.е. уменьшение оптической плотности фотометрируемого раствора.

По сравнению с литературными данными [4] нам удалось оптимизировать методику в отношении концентрации гипохлорит-иона, поскольку оптимальный диапазон концентрации окислителя составляет $(0,8—1,8) \cdot 10^{-2}\%$ в пересчете на активный хлор, в то время как ранее исследователи работали при $6,4 \cdot 10^{-3}\%$ активного хлора, при этой концентрации кривая не достигает насыщения, следовательно, метод определения недостаточно воспроизводим.

Новый метод определения аммония по взаимодействию с N-фенилантраниловой кислотой

В литературе нами не найдено упоминания, что этот реагент когда-либо применялся для определения аммония. Между тем по своему строению эта кислота



может образовывать хромофорную систему, аналогичную индофенольному соединению, разумеется, в отличающихся оптимальных условиях.

Действительно, в ходе предварительных экспериментов мы обнаружили, что окисление аммония гипохлоритом в присутствии нитропруссиды и ФАН ведет к появлению в видимой области спектра одного достаточно широкого максимума при 667 нм. Собственное поглощение ФАН приходится на ультрафиолетовую область спектра (реагент бесцветен); это соответствует поглощению восстановленной формы кислоты, которая является окислительно-восстановительным индикатором [7], видимо, ФАН в изученных нами условиях гипохлоритом не окисляется, и ее собственные окислительно-восстановительные свойства не влияют на определение аммония.

Как и индофенольные красители, конечный продукт этой аналитической реакции образуется медленно: согласно данным, приведенным на рис.1, оптическая плотность перестает заметно возрастать лишь спустя 50—60 мин после начала реакции, а устойчивость образующегося индаминового соединения не ограничивается 5 часами. В процессе выполнения работы нами было установлено значительное влияние температуры на скорость образования индаминового соединения: оптимальным вариантом, видимо, следует считать термостатирование растворов перед фотометрированием при температуре 50°C в течение 10—15 мин (окрашенное соединение устойчиво в течение 45 мин). Выдерживание раствора в термостате, который есть не в каждой химической лаборатории, можно заменить нагреванием на водяной бане в тех же условиях.

Поскольку щелочность в значительной степени влияет на выход аналитической формы в индофенольных методах, можно предположить, что и на образование индаминов pH оказывает существенное влияние. На рис.2 приведены соответствующие зависимости. Из него видно, что на кривой имеется площадка при pH 11,8—12,6, после чего следует резкий спад. Повышенное значение оптической плотности в области значений pH < 9 связано с появлением в этих условиях окисленной формы самой ФАН, также поглощающей свет. При нагревании вид кривой сохраняется, площадка несколько сдвигается в область pH 11,5—12. Характерным в обоих случаях является изменение равновесного значения pH (небольшой сдвиг в более кислую область) по сравнению с установленным.

Мы рассмотрели, каким образом влияют на выход окрашенного продукта концентрации всех реагирующих веществ. С увеличением концентрации ФАН при комнатной температуре кривая так и не достигает постоянства оптической плотности, а с ростом дифференциального значения растет и поправка холостого опыта, поэтому работать с высокими концентрациями ФАН нецелесообразно. В качестве рабочей концентрации мы использовали 0,014 М в фотометрируемом растворе (126-кратное превышение над концентрацией аммония), что соответствует началу

монотонного возрастания. При нагревании вид кривой изменяется: достигается площадка при концентрации ФАК свыше 0,02 М, что способствует повышению воспроизводимости результатов. Выбранная нами концентрация ФАК составляет 0,028 М, что отвечает 256-кратному превышению ее над аммонисм. Хотя значительный избыток реагента — общая черта всех индофенольных методов. Так, классический индофенольный метод [4] требует 774-кратного избытка фенола, а в стандартизированном методе для определения подвижного аммония в почве избыток салицилата достигает 320 [5].

Зависимости оптической плотности от концентрации нитропруссиды имеют горизонтальный участок при $(1,5-3,0) \cdot 10^{-2} \%$, затем наблюдается падение.

Оптимальной концентрацией активного хлора (его содержание в гипохлорите контролировали титриметрически) является $(0,75-1,2) \cdot 10^{-2} \%$ при комнатной температуре и $(1,0-1,7) \cdot 10^{-2} \%$ при нагревании до 50°C , что связано с частичным разрушением гипохлорита при нагревании. При избытке окислителя аммиак окисляется еще глубже — до свободного азота [1], и до нитрита и нитрата, которые не вступают во взаимодействие с ФАК.

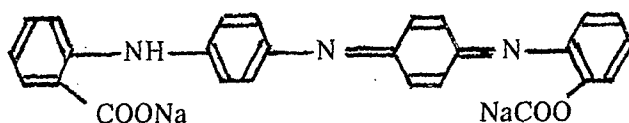
Для установления химизма протекающих в системе процессов предприняли изучение стехиометрических коэффициентов веществ, вступающих в реакцию образования окрашенного соединения, и числа выделившихся протонов. Пользовались методами, описанными в [8]. Все полученные значения приведены в табл.1.

Таблица 1

Значения стехиометрических коэффициентов реагентов

Вещество	Метод определения	n	Число точек
ФАК	Старика-Барбанеля	1	7
	Асмуса	1	9
	сдвига равновесия	$1,22 \pm 0,08$	9
ClO^-	Асмуса	2	7
	сдвига равновесия	$1,1 \pm 0,2$	6
		$2,4 \pm 0,3$	6
$\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	Асмуса	1	12
	сдвига равновесия	$1,3 \pm 0,2$	7
H^+	Астахова	$1,9 \pm 0,2$	9
	Чудинова	$1,8 \pm 0,2$	9

Нам представляется, что использовать вышеприведенную схему образования индофенола для описания процессов, происходящих в системе с ФАК, невозможно. Во-первых, отношения стехиометрических коэффициентов в приведенной схеме составляют: аммоний:фенол = 1:2, аммоний:гипохлорит = 1:2, в то время как установленные нами значения отличаются. Во-вторых, сшивка двух молекул ФАК с последующим окислением должна была бы привести к образованию гипотетического соединения



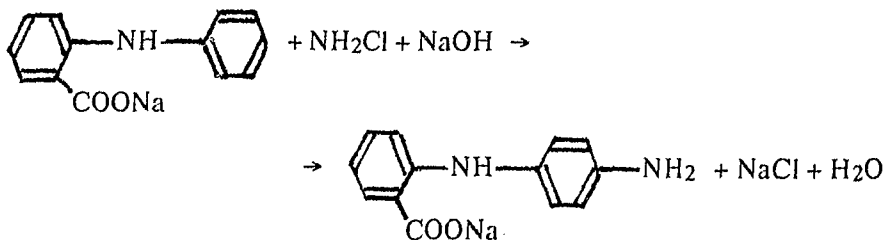
которое обладало бы повышенными хромоформными свойствами вследствие более широких возможностей для резонанса, чего мы не наблюдали: молярные коэффициенты поглощения нашего соединения достаточно близки к таковым для индофенольных соединений, содержащих два бензольных кольца. Не говоря уже о том, что растворимость в воде такой крупной молекулы была бы, вероятно, низка. В-третьих, литературная схема не предусматривает изменения pH среды, в то время как в методе с использованием ФАК при образовании одной молекулы окрашенного соединения выделяется два протона и pH смещается, следовательно, в более кислую область (что мы и наблюдали). В-четвертых, нитропруссид не рассматривается как реагент и не участвует в образовании хромоформного соединения.

Мы предлагаем следующую схему взаимодействия аммония с N-фенилантраниловой кислотой:

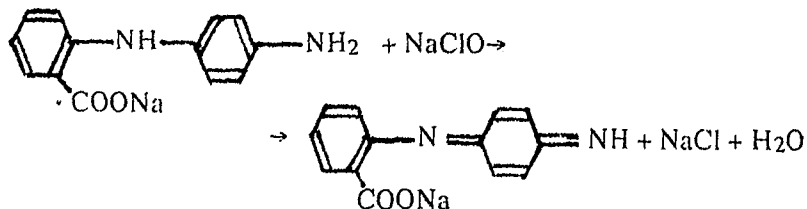
1. Окисление аммиака до хлорамина гипохлоритом



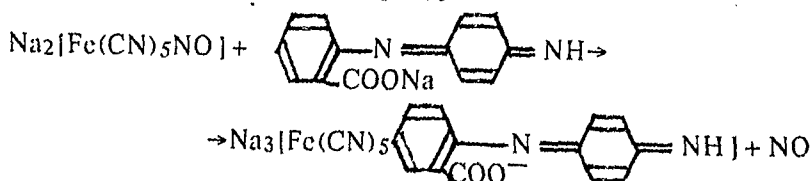
2. Аминирование N-фенилантранилата (нерастворимая в воде кислота вступает в реакцию в щелочной среде в диссоциированной форме) с образованием 4-амино-N-фенилантранилата (АФАК)



3. Окисление гипохлоритом до индаминового соединения



4. Комплексообразование с нитропруссидом



Ступенчатость взаимодействия гипохлорита проявляется на этапах окисления аммиака до хлорамина (1) и окисления АФАК до индаминового соединения (3). В процессе взаимодействия АФАК с гипохлоритом согласно стехиометрическому уравнению реакции (3) происходит выделение двух протонов. В цианидных комплексах железа возможно замещение лигандов, поэтому процесс комплексообразования между нитропруссидом и индамино-вым соединением вполне возможен. Выраженными хромофорными свойствами обладает, должно быть, все комплексное соединение. Вместе с тем при больших концентрациях нитропрussa происходит, по-видимому, непосредственное взаимодействие его с АФАК; это объясняет, почему уменьшается оптическая плотность с ростом концентрации нитропрussa — из-за конкурирующей реакции АФАК просто не успевает пройти стадию окисления гипохлоритом до индаминового соединения.

Методика определения обменного и водорастворимого аммония в почвах

Модифицирование индофенольных методов добавлением нитропрussa позволяет заметно повысить чувствительность определения аммония. Если в классическом индофенольном методе эффективный молярный коэффициент погашения составляет 3300, то мы получаем величину 8970, что в 2,7 раза больше. В итоге предел обнаружения снижается с 0,1 мг/л до 0,01 мг/л. Метод с применением салицилата натрия дает еще более высокое значение: $\epsilon_{658} = 1,4 \cdot 10^4$. Новый метод с применением N-фенилантраниловой кислоты оказывается не хуже по чувствительности: $\epsilon_{667} = 1,5 \cdot 10^4$. Интервал подчинения основному закону светопоглощения для всех трех систем — до 2 мкг NH_4^+ в мл фотометрируемого раствора.

Поскольку почвы представляют собой сложный многокомпонентный объект, почвенные экстракты содержат большое число разнообразных веществ. Мы обнаружили, что индофенольный метод сравнительно устойчив к воздействию органических азотсодержащих веществ (фактор селективности дифенилгуанидина составил 50), салицилатному методу в значительной степени мешают низкомолекулярные соединения, содержащие аминогруппу (факторы селективности для анилина и глицерина соответственно 0,05 и 0,04), в методе с ФАК те же факторы 2 и 18. Однако если почвы не слишком загрязнены, низкомолекулярные амины и аминокислоты там содержаться не будут, а высокомолекулярные не могут переходить в почвенный экстракт. Анионы ему мешают мало, хлорид-ион может присутствовать в 15000-кратном избытке, фторид — в 9800-кратном, а сульфат — в 2900-кратном. То же можно сказать и о влиянии маскирующих анионов (необходимых для устранения влияния ионов металлов): тартрат не мешает определению с ФАК, находясь в количестве, превышающем содержание аммония в 13000 раз. Из всех изученных методов наименее селективным оказывается метод с использованием салицилата натрия — так, фактор селективности для хлорида составляет 900, для тартрата — 250, а для ЭДТА — 750.

Для оценки сходимости и правильности методов проводили определения ряда параллельных растворов, содержащих определенные количества иона аммония как в водных растворах, так и в почвенных вытяжках. Результаты приведены в табл.2.

Таблица 2

Оценка сходимости и правильности методик определения аммония

Реагент	Объект	Маскирование	Свед. мкг/л	$C \pm \Delta C$	$\frac{\Delta C \cdot 100\%}{C}$	$\delta \%$
					C	
Фенол	водный раствор	—	0,5	$0,503 \pm 0,007$	1,5	0,6
Салицилат Na	водный раствор	—	1	$0,981 \pm 0,007$	0,75	1,3
Салицилат Na	водный раствор	маскир. смесь 1 мл	1	$0,966 \pm 0,009$	0,88	3,4
Салицилат Na	почвен. экстракт	маскир. смесь 1 мл	—	$0,228 \pm 0,028$	12,4	—
ФАК	почвен. экстракт	тарtrat 2М, 5 мл	—	$0,209 \pm 0,008$	3,87	—

Методика определения обменного и водорастворимого аммония в почвах состояла в следующем. Почва отбиралась с прямоугольного участка с глубины 10 см, расстояние между прикопками — 5 м. Общую массу пробы уменьшали до 500 г квартованием. Отобранную почву доводили до воздушно-сухого состояния и хранили в полиэтиленовом пакете. В день анализа часть пробы растирали в фарфоровой ступке и пропускали сквозь сито с размерами ячеек 1x1 мм. Затем отбирали ряд навесок по 10,00 г и помещали в конические колбы вместимостью 250 мл. Для определения был использован метод добавок. В несколько колб, содержащих пробу почвы, вводили определенное количество стандартного раствора аммония с концентрацией 1 мг/мл, пипеткой приливали 25,00 мл 1 н. раствора KCl и встряхивали содержимое колб в течение 1 мин. Затем экстракт отфильтровывали через фильтр "красная лента", предварительно отмытый от аммиака дистиллированной водой, и отбирали аликвоту экстракта объемом 1 мл. В дальнейшем поступали по методике определения, описанной в Экспериментальной части, вводя в салицилатный реактив 1 мл маскирующей смеси, а в фенилантрагилатный реактив — 5 мл 2 М раствора тарtrата K-Na.

Графические зависимости, полученные по методу добавок, приведены на рис.3. По эффективному молярному коэффициенту погашения можно

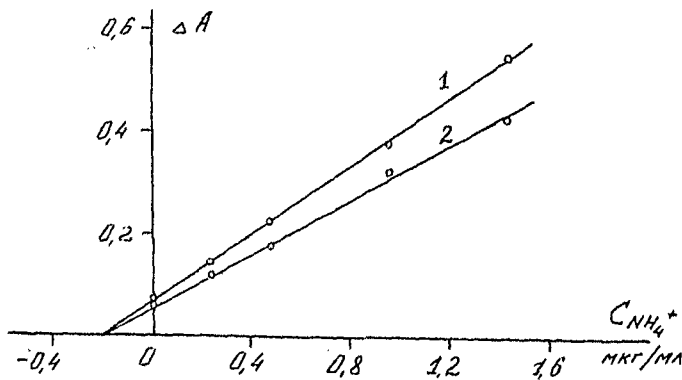


Рис.3. Зависимость оптической плотности от концентрации добавки аммония
 1 — $C_{\text{ФАК}} = 0,028 \text{ М}$, $C_{\text{НПС}} = 0,02\%$, $C_{\text{факт}} = 1,25 \cdot 10^{-2}\%$, pH 12,0;
 $t_{\text{выц}} = 10 \text{ мин}$, $t^0 = 50^\circ\text{C}$, $C_{\text{тарtr}} = 0,4 \text{ М}$, $\lambda = 670 \text{ нм}$, $l = 0,5 \text{ см}$;
 2 — $C_{\text{сали}} = 0,035 \text{ М}$, $C_{\text{НПС}} = 0,005\%$, $C_{\text{факт}} = 1,3 \cdot 10^{-2}\%$, pH 12,5;
 $t_{\text{выц}} = 50 \text{ мин}$, $t^0 = 20^\circ\text{C}$, 1 мл маск.см., $\lambda = 670 \text{ нм}$, $l = 0,5 \text{ см}$

сделать вывод, что не происходит депрессии добавки по сравнению с градуировочной кривой, следовательно, мешающее влияние почвенной матрицы минимально (маскирующие реагенты находятся в достаточном количестве).

Нам удалось улучшить сходимость салицилатного метода благодаря оптимизации методики до 12,4% (против 25% в стандартном методе [5]), а новый метод с ФАК дал сходимость в 3,9%. Содержание подвижных форм аммония в проанализированном нами образце почвы составило $(14,3 \pm 1,8)$ и $(13,1 \pm 0,5)$ мг NH_4^+ на 1 кг почвы: таким образом, результаты совпадают в пределах доверительного интервала.

Список литературы

1. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М.: Химия, 1974. 360с.
2. Гриндель И.М. Фотометрические методы в почвенном анализе. М.: Изд-во МГУ, 1982. 248с.
3. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1970. 343с.
4. Волюнец В.Ф., Волюнец М.Ф. Аналитическая химия азота. М.: Наука, 1981. 307с.
5. Почвы: определение рН солевой вытяжки, обменной кислотности, обменных катионов, содержания нитратов, обменного аммония и подвижной серы методами ЦИНАО. ГОСТ 26488-85 — ГОСТ 26490-85. М.: Изд-во стандартов. 1985. 46с.
6. Aiu Xing-Chu, Lin Cho-Ping, Zhu Xing-Quan. Determination of water-soluble ammonium ion in soil by spectrophotometry // Analyst. 1987. V.112. No.6. P.909—911.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480с.
8. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432с.