R. SCHILLAK

OZNACZANIE AZOTU MINERALNEGO W GLEBIE

(Z Instytutu Melioracji i Użytków Zielonych — Bydgoszcz)

Azot mineralny w glebie występuje głównie w formie amonowej i azotanowej, a w pewnych wypadkach częściowo także w formie azotynowej. Pochodzi on bądź to z nawożenia, bądź też powstaje w procesach mikrobiologicznych, amonifikacji i nitryfikacji. Śledzenie ilościowych przemian mineralnego azotu w glebie dostarcza informacji o żyzności gleby i jej aktywności biologicznej.

Opracowana metoda ma umożliwić łatwe i szybkie ilościowe oznaczenie azotu amonowego i azotanowego, a w miarę potrzeby i azotynowego w glebie. Polega ona na bezpośrednim kolorymetrycznym oznaczeniu tych trzech form azotu w jednym wyciągu glebowym.

SPORZĄDZANIE WYCIĄGU GLEBOWEGO

Do kolbki miarowej o pojemności 100 ml wsypuje się 10 g gleby powietrznie suchej lub świeżej (w oddzielnej próbce oznacza się zawartość wody). Następnie dodaje się 20 ml 5% roztworu K_2SO_4, miesza i jeszcze 50—60 ml wody destylowanej. Kolbkę korkuje się i silnie wytrząsa, po czym zostawia na 2 godz., wytrząsając od czasu do czasu nie rzadziej jak co pół godziny. W końcu, po uzupełnieniu pojemności do kreski wodą, jeszcze raz się wytrząsa i pozostawia na jakiś czas do opadnięcia grubszego osadu. Zawartość kolby sączy się przez suchy fałdowany sączek odrzucając pierwsze 5—10 ml przesączu. Przesącz powinien być zupełnie klarowny i bezbarwny.

OZNACZANIE AZOTU AMONOWEGO

Do kolorymetrycznego oznaczania amoniaku bardzo powszechnie stosuje się odczynnik Nesslera. Reakcja barwna jest bardzo czuła, lecz kapryśna i niestała z powodu koloidowego charakteru połączenia barwnego.

Inną reakcją barwną na amoniak, mało jeszcze rozpowszechnioną, choć znaną od czasów Bertholeta, otrzymuje się za pomocą fenolu i podchlorynu. Powstające niebieskie zabarwienie jest bardzo trwałe, jednak starsze metody nie dawały ani zadowalającej czułości, ani reproduktywności.

Opisana niżej metoda oparta na tej zasadzie jest modyfikacją metody ogłoszonej w 1958 r. w Anglii *). Daje wystarczająco ścisłe wyniki, jest czuła, choć nieco mniej od reakcji z odczynnikami Nesslera, jest selektywna; reagując tylko z amoniakiem pozwala właściwie odtwarzać wyniki, a zabarwienie wykazuje zgodność z prawem Lamberta-Beera (co nie zachodzi w wypadku użycia odczynnika Nesslera).

Odczynniki:

1) Roztwór fenolu. 25 g czystego, bezbarwnego fenolu rozpuszcza się w 10 ml acetonu i przelewa do kolbki miarowej na 50 ml. Resztki fenolu spłukuje się do kolbki 10 ml alkoholu n-butylowego i kolbkę dopełnia się wodą do kreski. Po wymieszaniu kolbkę zamkniętą koreczkiem szklanym przechowuje się w chłodnym i ciemnym miejscu.

2) Roztwór NaOH. 10,8 g NaOH rozpuszcza się w wodzie i w kolbce miarowej na 50 ml; uzupełnia się wodą do kreski. Zamiast stałego NaOH lepiej użyć stężonego roztworu NaOH, w którym wyznacza się ilość NaOH z jego gęstości.

3) Roztwór fenolanu sodu. Przygotowuje się w kolbce na 50 ml przez zmieszanie 10 ml roztworu fenolu (1) z 10 ml roztworu NaOH (2) i rozcieńczenie wodą do kreski.

4) Roztwór podchlorynu sodu zawierający 1% czynnego chloru.

Postępowanie:

Do probówki pipetuje się 10 ml wyciągu glebowego, a w wypadku większej ilości azotu amonowego odpowiednio mniej, uzupełniając objętość do 10 ml wodą. Następnie wprowadza się 1 ml roztworu fenolanu (3) i po przemieszaniu 0,5 ml roztworu podchlorynu (4). Miesza się i zostawia na ~ 2 godz., po czym kolorymetruje się przy $\lambda = 625 m\mu$ (filtr jasnoczerwony — probówki kolorymetryczne o średnicy ~ 18 mm).

Roztwór wzorcowy, sporządzony z $(NH_4)_2SO_4$, powinien być tak rozcieńczony, by 1 ml zawierał 1 µg N-amonowego. Do kalibrowania daje się do probówek roztworu wzorcowego $1 \div 10$ ml uzupełniając objętość odpowiednio wodą do 10 ml. Dalsze postępowanie jest takie same jak z wyciągiem glebowym.

*) Crowther A. B i Large R. S., Improved conditions for the sodium phenoxide sodium hypochlorite method for the determination of ammonia, Analyst, t. 81, 64—65 (1956).

Czułość oznaczenia leży poniżej 1 μg N-amonowego w 10 ml wyciągu, co odpowiada 0,1 mg N w 100 g badanej gleby.

Ponieważ gleba zajmuje około 5% objętości kolby, to dla większej ścisłości można otrzymany wynik pomnożyć przez 0,95; najczęściej jednak jest to zbyteczne.

OZNACZANIE AZOTU AZOTANOWEGO

Zasada oznaczania oparta jest na nitrowaniu przez azotany kwasu fenolodwusulfonowego do odpowiedniego nitrofenolu, którego roztwory alkaliczne (amoniakalne) są intensywnie zabarwione na żółto.

Odczynniki:

1) Kwas fenolodwusulfonowy. W kolbie z okrągłym dnem o pojemności 500 ml 25 g fenolu rozpuszcza się w 150 ml stęż. H_2SO_4 oraz w 75 ml 15% dymiącego H_2SO_4. Kolbę zaopatrzoną w chłodnicę powietrzną ogrzewa się we wrzącej łaźni wodnej przez 2 godziny.

2) Woda amoniakalna.

Postępowanie:

W parowniczkach o pojemności 50 ml odparowuje się do sucha na wrzącej łaźni wodnej odpowiednią ilość wyciągu glebowego potraktowanego 0,5 ml 0,1-n NaOH; zwykle wystarcza 20 ml wyciągu, jednak przy bogatszych w azotany mniej, a przy ubogich można odparować więcej. Suchą pozostałość w parowniczce zwilża się dokładnie 2 ml kwasu fenolodwusulfonowego (1), po czym dodaje się 1 ml wody, miesza, 3 — 5 minut ogrzewa na łaźni wodnej. Zawartość parowniczki rozcieńcza się wodą i przenosi ilościowo do kolbki miarowej na 50 ml. Alkalizuje się amoniakiem (lekki nadmiar) i dopełnia wodą do kreski. Kolorymetruje się przy $\lambda = 410$ mμ. Gdy roztwór jest zbyt intensywnie zabarwiony, można go odpowiednio rozcieńczyć wodą i potem kolorymetrować, uwzględniając przy obliczaniu wyników na 100 g gleby zastosowane rozcieńczenie.

Roztwór wzorcowy przygotowuje się z roztworu KNO_3 rozcieńczając go tak, że 1 ml zawiera 5 μg N-azotanowego. Do parowniczek pipetuje się 2, 4, 6, 8 i 10 ml roztworu wzorcowego i po 0,5 ml 0,1-n NaOH i dalej postępuje tak jak z wyciągiem glebowym.

Czułość oznaczenia przy odparowaniu 20 ml wyciągu wynosi ~ 0,25 mg N-azotanowego w 100 g badanej gleby.

OZNACZANIE AZOTU AZOTANOWEGO

Azotyny powstają w procesie nitryfikacji tylko w glebach o $pH > 7$. W glebach słabo kwaśnych i kwaśnych oznaczanie azotynów jest bez-

celowe. Do kolorymerycznego oznaczania azotynów wyzyskano reakcję w środowisku słabo kwaśnym między azotynami, a m-fenylenodwuaminą. Powstające barwne połączenia są bardzo trwałe.

Odczynniki:

1) 0,5% roztwór chlorowodorku metafenylenodwuaminy zakwaszony kilku kroplami kwasu octowego.

2) Roztwór buforowy. W kolbie miarowej na 500 ml rozpuszcza się w wodzie 25 g NaCl, 10 g octanu sodu i 7,5 ml kwasu octowego lod. a objętość uzupełnia się wodą do kreski.

Postępowanie:

Do probówek pipetuje się 10 ml wyciągu glebowego lub mniej, uzupełniając objętość wodą do 10 ml. Następnie dodaje się 1 ml roztworu buforowego (2) oraz 0,2 ml odczynnika (1) miesza, a zakorkowane probówki zostawia się do następnego dnia. Kolorymetruje się przy $\lambda = 460$ mμ.

Celem przygotowania roztworu wzorcowego sporządza się roztwór wodny $AgNO_2$. Czysty $AgNO_2$ łatwo przygotować z $AgNO_3$ i $NaNO_2$. Do roztworu $AgNO_2$ o znanej ilości azotynów daje się nadmiar roztworu NaCl. Roztwór nad osadem AgCl rozcieńcza się tak, by 1 ml zawierał 0,2 μg N-azotynowego. Do probówek pipetuje się 2, 4, 6, 8 i 10 ml wzorca uzupełniając odpowiednio objętość wodą do 10 ml. Dalsze postępowanie jest takie jak z wyciągiem glebowym.

Czułość oznaczenia leży poniżej 0,4 μg N-azotynowego w 10 ml lub 0,04 mg w 100 g gleby.

Opisane oznaczenia można łatwo przeprowadzić w bezbarwnych wyciągach glebowych. Niekiedy jednak są one żółte, zwłaszcza z gleb organicznych. W takich wypadkach najmniejsze zakłócenia występują przy oznaczaniu amoniaku.

Dąży się do opracowania metody odbarwienia takich wyciągów w sposób, który by nie powodował żadnych strat azotu mineralnego.

Р. ШИЛЛАК

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО АЗОТА В ПОЧВЕ

(Лаборатория удобрения Института Возделывания, Удобрения и Почвоведения — Быдгощь)

Резюме

В почве содержится азот минеральный в форме аммиачной, азотной и азотистой. Все три формы азота определяют колориметрически в одной и той же почвенной вытяжке, которую получают взбалтыванием 10 г почвы с 20 мл 5% K_2SO_4 и 50 мл воды с последующим разбавлением до 100 мл.

Аммиачный азот определяют следующим образом: 10 мл вытяжки окрашивают добавлением фенолата натрия и кислого хлорноватистого натрия в голубой цвет.

Азот азотнокислый определяют так: 20 мл вытяжки (в более или менее специфических условиях) выпаривают до суха и остаток нитрируют раствором фенолдвусульфоновой кислоты в конц. H_2SO_4, затем разбавляют водой и алькализуют аммиаком. Появляется желтая окраска.

Азотистый азот содержится только в почве с $pH > 7$. 10 мл вытяжки смешивают с буферным раствором. Смесь должна иметь $pH = 4—5$. Добавляют затем м-фенилдиамина в разбавленной уксусной кислоте. На следующий день раствор окрашивается в розово-желтый цвет.

Чувствительность анализа:

в 100 г почвы — аммиачного азота — 0,1 мг
— азотнокислого — 0,25
— азотистого — 0,04

R. SCHILLAK

DETERMINATION OF MINERAL NITROGEN IN SOIL

(Soil Fertilizing Establishment of the Institute of Soil Culture, Fertilizing and Soil Science — Bydgoszcz)

Summary

The mineral nitrogen exists in the soil as ammonia, nitrate and nitrite nitrogen and all the three forms are tested colorimetrically in the same soil extract. The extract is obtained by shaking 10 g of soil sample with 20 ml 5% K_2SO_4 and 50 ml of water, then diluting with water to 100 ml. For ammonia — N determination, the blue colour is developing in an aliquot of extract diluted to 10 ml after addition of sodium phenoxide and sodium hypochlorite. For nitrate determination 20 ml of extract (in some cases less or more) is evaporated to a dry state and the residue is nitrified with phenoldisulphonic acid in conc. H_2SO_4. A yellow colour is developing after diluting with water and making alkaline with ammonia. The nitrate — N can be produced in soil with $pH > 7$ only. In an aliquot of extract diluted to 10 ml a buffor solution is added to make pH 4—5 and then a solution of meta- phenylenediamine in diluted acetic acid. A pink-yellow colour will be developed on the next day. The sensitivity of these reactions is as follows: in relation to 100 g soil for ammonia — N 0,1 mg, for nitrate — N 0,25 mg, and for nitrite — N 0,04 mg.