

## Talajok felvehető $P_2O_5$ tartalmának meghatározása ammóniumlaktátos kivonattól, folyamatos vegyelemző készülékkel

DARAB KATALIN és ÁKOS ENDRE

*Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet,  
Budapest*

A mezőgazdaság növekvő műtrágya felhasználásával párhuzamosan növekszik az az igény, hogy az egyes műtrágyadózisok (és a műtrágyaféleségek egymás közötti arányának) meghatározása során az eddiginél fokozottabban vegyék figyelembe a talajok tápanyagellátottságát. A műtrágyák tervszerű és gazdaságos felhasználására való igény tehát együtt jár a talajtani vizsgálatokkal szemben támasztott mennyiségi és minőségi igény növekedésével. A tápanyagellátottsági vizsgálatok iránt világszerte növekvő szükséglet előtérbe helyezte mind a vizsgálati metodika megfelelő pontosításának, mind a vizsgálatok automatizálásának a szükségességét.

A talajtápanyag-ellátottsági vizsgálatok növekedésére a növekvő műtrágya felhasználással párhuzamosan, s ezzel kapcsolatosan a laboratóriumi munka szalagszerű megszervezésére, automatizálására számos példát lehet felhozni.

A talajvizsgálatok mechanizálásának jelenleg két útja ismeretes. Ezek közül az egyik a szakaszos mechanizálás és automatizálás. Ebben az esetben, a talajvizsgálatok egyes részfolyamatait mechanizálják, automatizálják [10, 11, 12]. Más esetekben a vizsgálatok automatizálása folyamatos vegyelemző készülék közbeiktatásával történik. Az alkalmazott automatikus vegyelemző készülék közös ismérvei, hogy a minták, hígító víz és reagens oldatok adagolása, a rendszerbe való bevitele folyamatosan, flexibilis csőrendszeren keresztül perisztaltikus pumpák segítségével történik. Ennek megfelelően a meghatározások — pl. foszfát meghatározás esetén a színhívás — optimális körülményeit nem az oldatok adott térfogatának adagolásával, hanem a kivonat-reagens oldatok megfelelő térfogatarányainak biztosításával hozzák létre. A kivonat-reagens oldatok egymás közötti arányát a perisztaltikus pumpa-egységek száma és a flexibilis csövek átmérője határozza meg.

Az automatikus vegyelemző készülékek két csoportja ismert. Ezek közül az egyik az, amikor a kivonatkészítés is a rendszerben végezhető, pl. elektrodialízis segítségével, a másik típus, amikor a talajkivonatot a szokásos úton készítjük el, s az automatikus vegyelemző készüléket a kivonatok elemzésére használjuk fel. Arra az esetre, amikor a kivonatkészítés és az elemzés egy adott zárt rendszerben történik, viszonylag kevés irodalmi adat ismeretes [4, 7]. Ebben nyilván szerepet játszanak mind analitikai, mind technikai nehézségek.

Jóval több a talajkivonatok automatizált elemzésével foglalkozó közlemények száma [1, 2, 3, 5, 6, 9].

Az irodalomban ismertetett módszerek közül néhányat az alábbiakban adunk meg:

FLANNERY és STECKEL [4] P, Mg, K és Na analízisének használtak automata vegyelemző készüléket. A kivonatkészítés elektrodialízissel történt. A kivonathól a P meghatározást sósavas közegben, ammónium molibdenáttal,  $SuCl_2$  redukálószer alkalmazásával végezték. A mérési határ 0,15–4 ppm P volt. Ugyanebből a kivonathól történt a kálium meghatározása is. A vegyelemző készülékhez kétsugaras lángfotométert kapcsoltak. Belső standardként a mintákhoz  $LiNO_3$ -t adtak. Propán-oxigén gázkeverék mellett, a mérési tartomány 0,5–25 ppm, a meghatározás sebessége 40 minta/óra volt.

LACY [9] a káliumot ammóniumacetátos kivonathól, a foszfort Bray – Kurtz módszere szerint savas ammóniumfluorid oldattal készített kivonathól határozta meg.

A foszfor meghatározását a kivonathól bórsavas közegben ammónium-molibdenát oldattal, aszkorbinsav redukálószerrel végezte. A színreakció gyorsítása 93 °C-os termosztálással történt. A fotometrálist 660 nm hullámhosszal végezte. A meghatározás sebessége 40 minta/óra.

ZANDSTRA [13] az automata vegyelemző készüléket az Olsen féle módszerrel készített talajkivonatok P-tartalmának meghatározása során használta. A P-meghatározást sósavas közegben ammóniummolibdenát oldattal végezte, a redukálószer aszkorbinsav volt. A színreakció meggyorsítására 50 °C-os termosztálást alkalmazott. A meghatározás sebessége 30 minta/óra volt.

COLWELL [1] a  $NaHCO_3$ -os talajkivonatok P-tartalmának meghatározását sósavas közegben ammónium molibdenáttal végezte. A redukálószer aszkorbinsav volt. A színreakció meggyorsítására katalizátorként K-antimonil-tartarátot és 90–100 °C-os termosztálást alkalmazott. Egy minta átfutási ideje 6 perc, ezen belül a termosztálás ideje 4 perc volt.

### Anyag és módszerek

Vizsgálataink célja a talajok foszforellátottságának meghatározására szolgáló ammóniumlaktátos talajkivonatokból történő foszformeghatározás automatizálásának lehetőségeit vizsgálni.

Vizsgálatainkat a „LABOR” Műszeripari Művek által készített automatikus vegyelemző készüléken végeztük. Az adagolást a készüléken 10 egységből álló perisztaltikus pumpa végzi. A flexibilis csövek átmérője minden pumpaegységnél azonos. Az adagoló rendszerhez egy 200 db minta elhelyezésére alkalmas kör alakú mintatartó dob automata mintaváltóval, 100 °C-ig fel-fűthető termosztát, fotométer, s automata öniró csatlakozik.

A foszformeghatározások végzése a fenti automatikus vegyelemző készülékkel bizonyos mértékig speciális analitikai feltételeket igényel. Ezek a következők:

1. A talajkivonatnak és a reagensoldatok térfogatainak azonosaknak, vagy egymásnak egész számú többszöröseinek kell lenniük.
2. A meghatározott térfogatarányok adagolásával az oldat végső  $P_2O_5$  koncentrációját úgy kell beállítani, hogy az jól fotometrállható legyen.
3. A reagensok, sav, molibdenát és redukálószer koncentrációit úgy kell megállapítani, hogy az a végső térfogatban megfeleljen a színelőhívás optimális körülményeinek.
4. A színelőhívás ideje maximálisan 5 perc legyen.

Az ammóniumlaktátos talajkivonatokban, a talajok foszforellátottságának határértékeit figyelembe véve a várható  $P_2O_5$  koncentráció 0,5–30 ppm.

A kivonatok  $P_2O_5$  koncentrációját fotometriásan, a foszformolibdén-sav kékszínű redukciós termékeinek színintenzitás-méréseivel határozzuk meg. A foszformolibdén-kék képződését befolyásolja a savkoncentráció, a molibdénkoncentráció, a redukálószer. A színelőhívás optimális körülményeit biztosító sav-molibdenát és redukálószer koncentráció kölcsönhatásban áll egymással.

A redukálószer tulajdonságai megszabják a savasság szükséges mértékét, a savkoncentráció pedig a molibdénkoncentrációval áll kölcsönhatásban. A molibdént egyrészt feleslegben kell adagolni, másrészt nagy feleslege zavarja a meghatározást. A savasság mértékének növekedése a molibdénkoncentráció növelését teszi lehetővé. Az ammóniummolibdenát optimális koncentrációja 0,8–8,0 ppm  $P_2O_5$  koncentráció tartományban 1,2–5,0 g/l. 95 °C-os termosztálás esetén elegendő a 0,4–1 g/l ammóniummolibdenát koncentráció. Erős redukálószer pl.  $SnCl_2$  esetén nagyobb (1–3 n  $H_2SO_4$ ), a gyengébb redukálószer pl. aszkorbinsav esetén kisebb (0,4–1 n) savkoncentráció szükséges. A jelenleg érvényben levő hazai előírások szerint a színelőhívás kénsavas közegben ammóniummolibdenáttal,  $SnCl_2$ -ot és aszkorbinsavat tartalmazó redukáló oldattal történik. A reagens oldat kénsavra 0,8 n, az  $NH_4$ -molibdenát koncentrációja 3 g/l. A redukáló oldat ónkloridra és aszkorbinsavra egyaránt 1%-os.

A kivonat : reagens : redukálószer térfogatainak aránya:

10 : 15 : 1

A mérési tartomány 0,2–10 ppm  $P_2O_5$ . A színelőhívás ideje szobahőmérsékleten 30 perc.

A fenti analitikai módszer közvetlenül nem alkalmazható az automatikus vegyelemző készülékre, mivel a vegyelemző készüléken a 10 pumpa egység, s a flexibilis csövek azonos átmérője meghatározza az adagolható térfogat-arányokat, s a kivonat : reagens : redukálószer aránya nem lehetett nagyobb, mint 4 : 4 : 1. Ezen belül célszerűnek látszott előnyben részesíteni azokat a módszereket, melyek keverék reagensekkel dolgoznak, mivel ez a hígítási lehetőségeket növeli, a meghatározás körülményeit egyszerűsíti. Ezeket figyelembe véve előnyösnek látszott a Groningeni Talajtermékenységi Intézet által kidolgozott P-meghatározási módszer alkalmazása. A módszer a „foszformolibdén-kék” szín előhívásához keverék reagensst használ. A keverék reagens tartalmazza a kénsavat, az ammóniummolibdenátot, a redukálószerként alkalmazott aszkorbinsavat és a szín előhívás gyorsítására szolgáló K-antimoniltartarátot.

A keverékreagensst a kivonathoz 1 : 1 térfogatarányban adagoljuk. A keverékreagensben, valamint a végtérfogatban a komponensek koncentrációja az alábbi:

Komponensek	Koncentráció	
	keverék reagensben	végtérfogatban
kénsav	0,8 n	0,4 n
ammóniummolibdenát	0,192%	0,096%
aszkorbinsav	0,169%	0,084%
K-antimoniltartarát	4,36 mg%	2,18 mg%

A színelőhívás ideje szobahőmérsékleten 15 perc, ami  $90^\circ C$ -os termosztálással 5 percre csökkenthető. A módszer optimális mérési tartománya 0,3–6 ppm  $P_2O_5$  a végtérfogatban.

Az előbb említettek szerint az ammóniumlaktátos kivonat várható  $P_2O_5$  koncentrációja 1–40 ppm. Ezek szerint a fenti módszernél a mérési tartomány által megadott lehetőségek mellett négyszeres hígítás szükséges.

Az automatikus vegyelemző készülék lehetőségeit figyelembe véve az alábbi térfogatarányokat állítottuk be:

kivonat : deszt. víz : reagens 1 : 1 : 2.

Az elemzés technikai feltételei az alábbiak voltak:

Mintaváltás ideje: 90 sec.

Mintavétel ideje: 45 sec.

A szín előhívása az automatikus vegyelemzővel egybeépített termosztátban történt 5 percen keresztül  $95^\circ C$ -on végzett termosztálással. A mérési körülmények megfelelő beállításával sikerült elérnünk azt, hogy az egyes minták között a küveták átöblítése kifogástalan legyen, a regisztráló szerkezet minden mérés után a null pontra visszatérjen (1. ábra).

A nullpont ellenőrzést elvégeztük úgy is, hogy a standard oldatok adagolása először a kisebb koncentráció felől a nagyobb koncentrációjú oldatok irányában történt, majd folyamatosan a nagyobb koncentrációjú standard oldatoktól mentünk a kisebb koncentráció tartományok felé. Ebben az esetben is a regisztrálón mért nullpont eltérés minimális volt (2. ábra).

A fent ismertetett technikai feltételek mellett óránként 40 meghatározás végezhető. A mérési tartomány a végtérfogatban 0,25–10 ppm  $P_2O_5$ .

Az eddigi módszerrel való összehasonlítás és a módszer pontosságának meghatározására az alábbi vizsgálatokat végeztük:

1. Ammóniumlaktátos kivonatokból párhuzamosan meghatároztuk a  $P_2O_5$  mennyiséget a jelenleg alkalmazott aszkorbinsav-ónkloridos redukálószer, valamint az előbb ismertetett módszerrel keverék reagens alkalmazásával.

2. Vizsgáltuk a P-meghatározás hibáját keverék reagens adagolásával azonos kivonathól 6 párhuzamos meghatározást végezve, illetve azonos talajmintából 6 párhuzamos bemérés esetén. A fotometrálist mind az 1. mind a 2. pontban felsorolt vizsgálatoknál „Spekol” fotométeren 660 nm hullámhosszon végeztük.

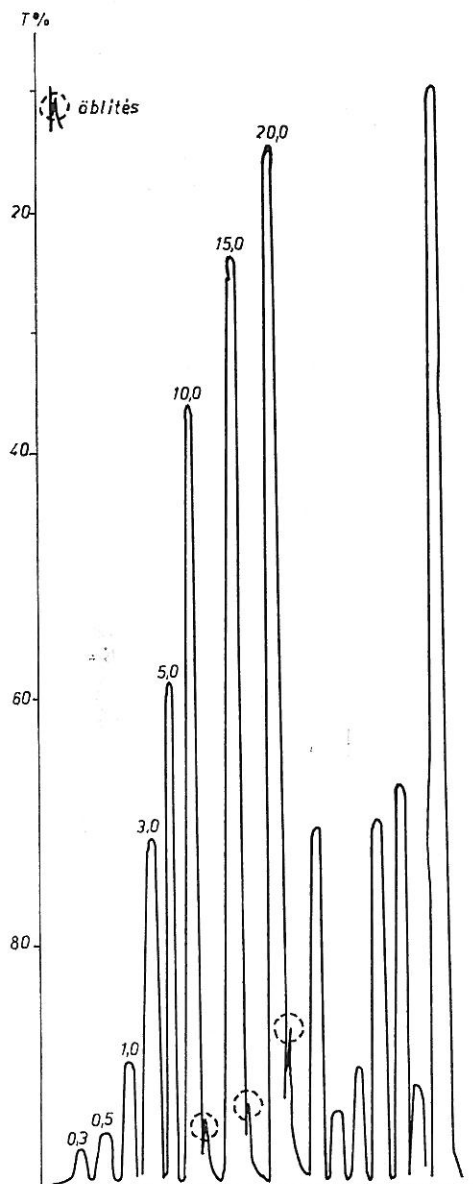
3. Vizsgáltuk keverék reagens adagolása mellett automatikus vegyelemző készüléken a meghatározás hibáját 2–2 párhuzamos bemérés esetén, minden kivonathól 5 párhuzamos meghatározást végezve.

4. 2–2 párhuzamos bemérésből készített  $NH_4$ -laktátos kivonathól mértük keverék reagens alkalmazásával a  $P_2O_5$  mennyiségét szokásos laboratóriumi feltételek között, a fotometrálist „Spekol” fotométerrel végezve, s automatikus vegyelemző készülékkel.

### A vizsgálati adatok ismertetése és következtetések

1. A végzett vizsgálatok szerint az aszkorbinsav-sztannokloridos redukálószer alkalmazásával, 10 : 15 : 1 = kivonat : reagens : redukálószer térfogat arányú meghatározások és a keverékreagenssel 1 : 2 : 2 = kivonat : deszt. víz : reagens aránnyal mért  $P_2O_5$  értékek közel azonosak voltak (1. sz. táblázat).

A két meghatározás közötti eltérés 0,1–1,8 mg  $P_2O_5/100$  g volt. A mért értékek tartománya 1–42 mg  $P_2O_5$  között változott. A keverékreagens alkalmazásával mért  $P_2O_5$  mennyiségek középértéke 6,35 mg/100 g, a stannoklorid-aszkorbinsav redukálószerrel kapott  $P_2O_5$  értékek középértéke 6,15 mg/100 g volt. Az átlagos különbség 0,205 mg  $P_2O_5/100$  g talaj. A különbségek szórása



I. ábra

Automata analízis kalibrációs görbéje. Vízszintes tengely: a vizsgált minták. Minta-vétel: 45 sec. Mintaváltás: 90 sec. 1 rész kivonat, 1 rész víz, 2 rész reagens

## 1. táblázat

A  $P_2O_5$  koncentráció meghatározásának összehasonlító vizsgálata  
aszorbinsav-önklorid redukáló szerrel és aszorbinsavas keverék reagenssel

(1) Koncentráció határ	(2) $SnCl_2$ - aszorbinsav	(3) Keverék reagens	(4) Különbség $X$	$X - \bar{X}$	
mg $P_2O_5/100$ g talaj					
0–2 mg	0,8 1,4 1,4 1,6 1,8	1,1 1,0 1,4 2,5 1,2	–0,3 +0,4 0,0 –0,9 +0,6	0,26 0,44 0,04 0,86 0,64	$S = \frac{\sqrt{(X - \bar{X})^2}}{n-1}$ $S = \pm 0,59$ mg $P_2O_5/100$ g
a) Átlag	1,4	1,44	–0,04		$\bar{S}_x = \pm 0,265$ $P_2O_5/100$ g $SzD_{95\%} = \pm 0,75$ mg $P_2O_5/100$ g b) Megbízhatósági határok +0,71 – (–)0,79
2–4 mg	2,2 2,2 2,2 2,8 3,4 3,8 3,8	1,5 1,5 2,9 2,0 3,7 3,7 4,4	+0,7 +0,6 –0,7 +0,8 –0,3 +0,1 –0,6	0,614 0,514 0,786 0,714 0,386 0,014 0,685	$S = \pm 0,63$ mg $P_2O_5/100$ g $\bar{S}_x = \pm 0,24$ mg $P_2O_5/100$ g
a) Átlag	2,91	2,83	+0,86		$SzD_{95\%} = \pm 0,588$ mg $P_2O_5/100$ g b) Megbízhatósági határok: +0,674 – (–) 0,52
4–8 mg	4,4 4,8 5,2 5,6 6,2 6,6 7,4	4,9 5,8 7,0 6,3 6,7 7,1 6,8	–0,5 –1,0 –1,8 –0,7 –0,5 –0,5 +0,6	0,13 0,37 1,17 0,07 0,13 0,13 1,23	$S = \pm 0,71$ mg $P_2O_5/100$ g
a) Átlag:	5,74	6,37	–0,63		$\bar{S}_x = \pm 0,27$ mg $P_2O_5/100$ g $SzD_{95\%} = \pm 0,66$ mg $P_2O_5/100$ g b) Megbízhatósági határok: +0,03 – (–) 1,29
0–45 mg					
a) Átlag	6,17	6,37	–0,2		$S = \pm 0,74$ mg $P_2O_5/100$ g $S = \pm 0,158$ mg $P_2O_5/100$ g $SzD_{95\%} = \pm 0,32$ mg $P_2O_5/100$ g b) Megbízhatósági határok: 0,527 – (–) 11,7

+0,742, a különbségek középértékének hibája  $SzD_{5\%} = \pm 0,322$  mg  $P_2O_5/100$  g talaj. Átlagos különbség megbízhatósági határa ezt figyelembe véve – 0,117 – + 0,527 mg/100 g talaj. A vizsgálati adatok részletes elemzéséből kitűnik (1. sz. táblázat), hogy a fenti átlagértékeken belül alacsony  $P_2O_5$  értékeknél a stannoklorid aszorbinsavas redukálószerrel dolgozó módszerrel,

2. táblázat

A P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> koncentráció meghatározás reprodukálhatósága keverékreagenssel

(1) 1 bemérésből		(2) 6 párhuzamos bemérésből			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/100 g		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/100 g			
(3) Átlag	d = P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - $\bar{P}_2O_5$	(3) Átlag	d = P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - $\bar{P}_2O_5$	(3) Átlag	d = P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - $\bar{P}_2O_5$
60,00	-0,59	59,60			-0,24
60,60	+0,01	60,96			+1,12
60,96	+0,37	60,00	59,84		+0,16
61,20	+0,61	59,10			-0,74
60,60	+0,01	59,40			-0,44
60,20	-0,39	60,00			+0,16
$\Sigma d^2 = 0,9214$		$\Sigma d^2 = 2,1044$			
S = ± 0,429		S = ± 0,65			
CV = 0,71		CV = 1,08			
13,20	-0,09	13,20			-0,34
13,26	-0,03	13,30			-0,24
13,40	+0,11	14,50	13,54		+0,96
13,22	-0,07	13,70			+0,16
13,40	+0,11	13,26			-0,28
13,30	+0,01	13,30			-0,24
$\Sigma d^2 = 0,0382$		$\Sigma d^2 = 1,2564$			
S = ± 0,087		S = ± 0,50			
CV = 0,65		CV = 3,70			
7,24	+0,07	7,40			-0,21
7,10	-0,07	7,60			-0,01
7,16	-0,01	7,60	7,61		-0,01
7,00	-0,17	7,90			+0,29
7,34	+0,17	7,60			-0,01
7,20	+0,03	7,60			-0,01
$\Sigma d^2 = 0,0686$		$\Sigma d^2 = 0,1286$			
S = ± 0,116		S = ± 0,160			
CV = 1,62		CV = 2,14			
1,40	-0,06	1,40			+0,07
1,58	+0,12	1,32	1,33		-0,01
1,40	-0,06	1,30			-0,03
1,52	+0,06	1,32			-0,01
1,44	-0,02	1,31			-0,02
$\Sigma d^2 = 0,0256$		$\Sigma d^2 = 0,0064$			
S = ± 0,080		S = ± 0,04			
CV = 5,50		CV = 3,00			

nagyobb P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> értékeknél átlagban a keverékreagenssel dolgozó módszernél mértünk nagyobb értékeket.

2. A keverékreagenssel 1 : 1 : 2 kivonat : deszt.víz : reagens arányú szokásos laboratóriumi körülmények között azonos talajkivonatokból párhuzamosan végzett meghatározások, valamint a párhuzamos bemérésekből mért P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> értékek azt mutatják, hogy a keverékreagenssel dolgozó módszer adatai azonos körülmények között jól reprodukálhatóak. Az adatok szórása a mért

3. táblázat

## Az autoanalizátor foszforméréseinek reprodukálhatósága

(1) Sorozatszám	(2) $P_2O_5$ mg/100 g talaj	n	$\sum(x_i - \bar{x})^2$	Standard deviáció $s$	CV %	Középérték középhibája $\bar{S}_x$	(3) SzD95%
1	8,08	5	0,118	$\pm 0,172$	2,13	$\pm 0,077$	$\pm 0,214$
1/a	9,37	5	0,2480	$\pm 0,249$	2,64	$\pm 0,111$	$\pm 0,310$
$\frac{1+1/a}{2}$	8,725	10	4,5112	$\pm 0,708$	8,2	$\pm 0,225$	$\pm 0,508$
2	5,88	5	0,1080	$\pm 0,1645$	2,8	$\pm 0,074$	$\pm 0,304$
2/a	5,36	5	0,0720	$\pm 0,1342$	2,5	$\pm 0,060$	$\pm 0,167$
$\frac{2+2/a}{2}$	5,62	10	0,856	$\pm 0,307$	5,45	$\pm 0,097$	$\pm 0,219$
3	5,06	5	0,0320	$\pm 0,0895$	1,77	$\pm 0,0401$	$\pm 0,111$
3/a	4,78	5	0,1080	$\pm 0,1645$	2,4	$\pm 0,0736$	$\pm 0,204$
$\frac{3+3/a}{2}$	4,92	10	0,336	$\pm 0,193$	3,94	$\pm 0,061$	$\pm 0,138$
4	2,24	5	0,1520	$\pm 0,195$	8,7	$\pm 0,087$	$\pm 0,242$
4/a	2,24	5	0,1520	$\pm 0,195$	8,7	$\pm 0,087$	$\pm 0,242$
$\frac{4+4/a}{2}$	2,24	10	0,304	$\pm 0,183$	8,15	$\pm 0,058$	$\pm 0,12$
5	1,04	5	0,0320	$\pm 0,0895$	8,6	$\pm 0,040$	$\pm 0,111$
5/a	1,04	5	0,0320	$\pm 0,0895$	8,6	$\pm 0,040$	$\pm 0,111$
$\frac{5+5/a}{2}$	1,08	10	0,064	$\pm 0,084$	7,8	$\pm 0,027$	$\pm 0,061$

$P_2O_5$  értékektől függően  $\pm 0,7-5,5\%$  között változott. Közel azonos volt az előbbivel az előkészítés és az analitikai meghatározás együttes relatív hibája, ha a kivonatkészítés a párhuzamos bemérésekből egy sorozatban történt.

3. A 2-2 párhuzamos bemérésből készített talajkivonatok elemzése automata vegyelemző készüléken az analitikai meghatározás jó reprodukálhatóságát mutatta. Az adatok szórása 1,7-8,7% között volt, mindkét különböző időpontban végzett vizsgálatnál. Az adatok értékelésénél az egyes mérés-sorozatoknak középértékeit összehasonlítva kitűnik, hogy az előkészítés véletlen hibája, amely az előkészítés feltételeinek kisebb és egyáltalán nem, vagy nehezen kontrollálható változásai miatt lép fel, jobban befolyásolja a meghatározás pontosságát, mint az automatikus vegyelemzővel végzett analitikai meghatározás hibája.

4. 2-2 párhuzamos bemérésből szokásos laboratóriumi körülmények között és automata vegyelemző készülékkel azonos kivonatból végezve a foszformeghatározásokat, azt találtuk, hogy önmagukban a mérések jól reprodukálhatók voltak.

A szokásos laboratóriumi előkészítés során fotometrálassal kapott értékekből számítottuk a két párhuzamos bemérés  $P_2O_5$  értékének különbségét



4. táblázat

**P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> koncentráció nem automatizált és automatizált meghatározásának összehasonlítása két párhuzamos bemérésből**

(1) Minta száma	(2) Automatizált		(3) Különbség	(4) Nem automatizált		(3) Különbség	(5) Különbség	
	a <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	x <sub>1</sub> = (a <sub>1</sub> - b <sub>1</sub> )	a <sub>2</sub>	b <sub>2</sub>	x <sub>2</sub> = (a <sub>2</sub> - b <sub>2</sub> )	x <sub>3</sub> = (a <sub>1</sub> - a <sub>2</sub> )	x <sub>3</sub> = (b <sub>1</sub> - b <sub>2</sub> )
mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (100 g)								
1	1,0	1,0	—	1,8	1,3	0,5	-0,8	-0,3
2	1,3	1,5	-0,2	1,2	1,3	-0,1	0,1	0,2
3	1,5	1,5	—	1,6	1,5	0,1	-0,1	—
4	1,9	0,9	—	1,9	1,8	—	—	0,1
5	1,9	2,0	-0,1	1,8	2,0	0,1	0,1	—
6	2,1	2,1	—	2,0	2,0	0,2	0,1	0,1
7	2,1	2,1	—	2,4	2,3	0,1	-0,3	-0,2
8	3,3	1,9	1,4	3,2	2,0	1,2	0,1	-0,1
9	2,45	2,5	-0,05	2,5	2,1	0,4	-0,05	0,4
10	2,7	2,7	—	2,2	2,36	-0,16	0,5	0,34
11	3,1	2,45	0,65	3,0	3,5	-0,5	0,1	1,05
12	3,0	3,5	-0,5	3,0	3,1	-0,1	—	0,40
13	4,6	4,6	—	3,7	3,8	-0,1	0,9	0,80
14	5,7	5,3	0,4	5,6	5,4	0,1	0,1	-0,10
15	4,6	5,0	-0,4	5,0	5,3	-0,3	-0,4	-0,30
16	5,7	5,3	0,4	5,6	5,4	0,2	0,1	-0,10
17	6,6	6,6	—	5,1	5,1	—	1,5	1,50
18	8,1	9,2	-1,1	8,2	9,2	-1,0	-0,1	—
19	9,35	9,35	—	8,0	8,0	—	1,35	1,35
20	9,1	9,7	-0,6	7,7	7,5	0,2	1,40	2,2

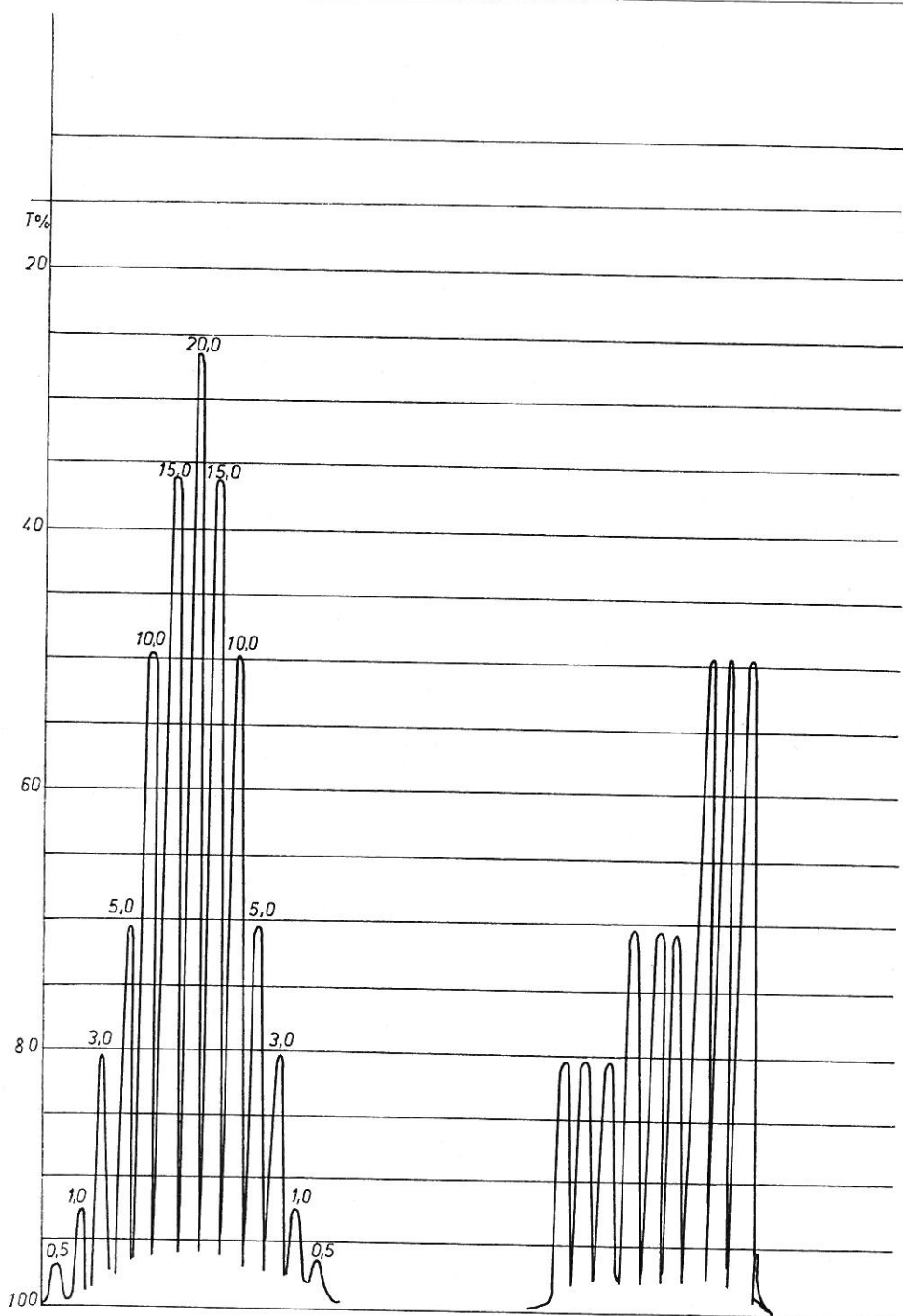
a) Átlag

$$\begin{aligned}
 P_2O_5/1 &= 4,005, \bar{X}_1 = -0,005 & P_2O_5/2 &= 3,762, \bar{X}_2 = +0,027 & P_2O_5/12 &= 3,885, \bar{X}_3 = +0,234 \\
 \Sigma(x_1 - x_1)^2 &= 4,865 & \Sigma(x_2 - x_2)^2 &= 3,242 & \Sigma(x_3 - x_3)^2 &= 14,566 \\
 S_1 &= \pm 0,504 & S_2 &= \pm 0,417 & S_3 &= \pm 0,61 \\
 \bar{S}_{x_1} &\pm 0,130 & \bar{S}_{x_2} &= \pm 0,092 & \bar{S}_{x_3} &= \pm 0,096 \\
 SzD_{95} &= \pm 0,2720 & SzD_{95} &= \pm 0,1923 & SzD_{95} &= \pm 0,196
 \end{aligned}$$

és ezek átlagát. Majd statisztikus értékeléssel számítottuk a különbségek szórást, 95%-os valószínűség mellett az átlagos különbség megbízhatósági határait. Ez -0,115 - +0,270 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100 g talaj értékének adódott. Azonos módszerrel külön értékelve az autoanalizátoros értékeket a párhuzamos bemérésekből végzett meghatározások alapján a mérésorozatra számoltuk az átlagos különbség megbízhatósági határait, ami -0,27 - +0,27 mg/100 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> érték volt. Végül értékeltük a méréseket úgy, hogy azonos kivonat mellett a nem automatizált és automatizált meghatározások különbségéből számítottuk a különbségek szórást és az átlag különbség konfidencia intervallumát (95%-os valószínűsége) ami -0,05 - +0,44 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> értéknek adódott.

Az egész mérésorozatra az átlagkülönbség nem nagy, +0,243 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100 g, s belül van úgy az autoanalizátoros, mint a nem autoanalizátoros mérések megbízhatósági határain. Az adatokat vizsgálva azonban azt láttuk, hogy az egyes mérésorozatoknál jelentős eltérések is lehetnek. Viszonylag nagy eltéréseket kaptunk a nem automatizált és automatizált meghatározások között, nagyobb P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tartalom esetén.

Ezek az eltérések eredhetnek a küvetta esetleges nem teljes átöblítéséből. Egészében az adatok azt mutatják, hogy az automatikus vegyelemző



2. ábra

A 0-pont helyzetének vizsgálata standard oldatokkal. Koncentrációk:  $P_2O_5$   $\gamma$ /ml-ben.  
Vízszintes tengely: a vizsgált minták

készüléken a meghatározás jól reprodukálhatóan és megfelelő pontossággal végrehajtható.

Az automatizált vegyelemzés általunk kipróbált módszere biztosítja az automatikus vegyelemző készülék alkalmazásához szükséges analitikai feltételeket. A műszaki feltételek megfelelő beállításával elérhető az, hogy az egyes meghatározások között a küvetta átöblítése megtörténjen, a regisztráló-szerkezet minden mérés után a 0 pontra visszatérjen, az analitikai adatok megfelelően és a kívánt pontossággal reprodukálhatóak legyenek.

### Összefoglalás

1. Vizsgálatokat végeztünk a „Labor” Műszeripari Művek által készített automata vegyelemző készülékkel ammóniumlaktátos talajkivonatokra  $P_2O_5$  koncentráció meghatározására.

2. A kivonatok  $P_2O_5$  tartalmának meghatározására a groningeni Talajtermelékenységi Intézet által kidolgozott módszert alkalmaztuk, mely aszkorbinsavas redukálószerrel és kénsavas ammónium-molibdenáttal dolgozik. A színelőhívás meggyorsítására K-antimoniltartarátot és 5 perces 95 °C-os termosztálást alkalmaztunk. A módszer 1 : 1 : 2 kivonat : deszt.víz : reagens arány mellett 1–40 mg  $P_2O_5/100$  g talaj tartományban alkalmazható.

3. A keverékreagenssel végzett meghatározások azt mutatják, hogy ez mind nem automatizált, mind automatizált körülmények között jól reprodukálható. Az automatizált és nem automatizált vizsgálatok értékelése alapján azt találjuk, hogy a két érték között mért különbségek, bár egyes esetekben jelentősek, nem okoznak határérték változást. Az automatizált vegyelemző készüléken történt meghatározások reprodukálhatósága jó volt, a készülék üzemelésének technikai feltételei beállíthatók úgy, hogy az egyes meghatározások között a küvetta átmosása megtörténjen, a regisztráló-szerkezet a 0 pontra visszatérjen.

Adott módszerrel és a kikísérletezett technikai feltételek mellett a talajkivonatokból óránként 40 foszformeghatározás végezhető.

### Irodalom

- [1] COLWELL, J. D.: An automatic procedure for the determination of phosphorus in sodium-hydrogen-carbonate extracts of soil. *Chem. Ind.* (25) 893–895. 1963.
- [2] DABIN, B.: Preliminary Report on a Program for Numerous Automated Soil. *Symp. on automation in analytical chemistry. Technicon.* 1965.
- [3] DATER, J.: Automated soil analysis. *Agric. Chem.* **21**. (12) 29–30. 1966.
- [4] FLANNERY, R. L. & STECKEL, J. E.: Simultaneous determination of Ca, K, Mg and P in soil electrolysates by autoanalysis. *Spec. Publ. No. 2.* 137–151. *Soil Sci. Soc. Amer. Madison.* 1967.
- [5] GRIFFIN, G. F.: Automated Determination of Magnesium in Soil Extracts by Atomic Absorption Spectrophotometry. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **32**. 803–805. 1968.
- [6] HENZELL, E. F., VALLIS, I. & LINDQUIST, I. E.: Automatic Colorimetric Methods for the Determination of Nitrogen Digests and Extracts of Soil. 9th Int. Congr. *Soil Sci. Soc., Adelaide.* **3**. 513–520. 1968.
- [7] KEAY, J. & MENAGÉ, P. M. A.: Automated Distillation Procedure for the Determination of Nitrogen. *Analyst.* **94**. 895–899. 1969.
- [8] KEAY, J. & MENAGÉ, P. M. A.: Automated Determination of Ammonium and Nitrate in Soil Extracts by Distillation. *Analyst.* **95**. 379–383. 1970.

- [9] LACY, J.: Automatic procedures for the determination of calcium, potassium, magnesium and phosphorus in soil extracts. *Analyst*. **90**. 65–75. 1965.
- [10] RAMEAU, J. TH.: Soil and crop testing in the Netherlands. *AGRI Digest*. **16**. 12–18. 1969.
- [11] VERMEULEN, F. H. B.: The standard deviation in soil testing due to working in several laboratories. *Neth. J. Agric. Sci.* **5**. 221–225. 1957.
- [12] VAN DIEST, A.: Soil test correlation studies on New Jersey soils. 2. *Soil Sci.* **96**. 337–341. 1963.
- [13] ZANDSTRA, H. G.: Automated determination of phosphorus in sodium bicarbonate extracts. *Canad. J. Soil Sci.* **49**. 219–220. 1969.

*Érkezett: 1972. január 21.*

### Determination of the Available $P_2O_5$ Content of Soils in Ammonium Lactate Extract by Auto-Analyser

K. DARAB and E. ÁKOS

National Institute for Agricultural Quality Testing, Budapest (Hungary)

#### Summary

1. An automatic procedure for the determination of the available P content of soils in ammonium lactate extract is presented.

An auto-analyser (made by „Labor” Instruments Works, Hungary) was used for the measurements. The peristaltic pump of the auto-analyser with 10 units, serves to transfer the soil extracts and reagent solutions. Flexible tubes of the units are of the same diameter. An automatic sample changer is attached to the autoanalyser capacious for 200 samples. Other accessories attached to the auto-analyser: thermostat (temperature up to 100 °C), spectrophotometer, and an automatic recorder.

2. The applied analytical method must meet the following specific requirements:

a) The volumes of the extract and reagent solutions must be either the same or integral multiples of each other.

b) Final  $P_2O_5$  concentration of the sample solutions must be adjusted to be in the absorption range, most suitable for spectrophotometric measurements using a certain volume.

c) Reagents' acid, molybdate and reducer concentrations must be adjusted to fulfil the optimum requirements of colour developing.

d) Duration of colour developing has to be within 5 minutes.

3. For the determination of  $P_2O_5$  in extracts sulfuric acidic ammonium molybdate and ascorbic acid reagents were used. The velocity rate of reaction was catalysed by the addition of K-antimonyl-tartrate and keeping the mixture for 5 minutes at 90 °C in a thermostat.

The reagent prepared was containing sulfuric acidic ammonium molybdate, reducer agent and catalyser in the same solution.

The ratios of the extract: distilled water: reagent were 1 : 1 : 2. Under the above mentioned conditions the measurements were done at 0.25–10 ppm  $P_2O_5$  concentration (= 1–40 mg  $P_2O_5$ /100 g soil).

4. Under the technical conditions (i.e. r. p. m. of rotor, duration of sampling and sample changing, given in Fig. 1. and 2.) the washing of the cuvettes was complete and the register indicated zero prior to each run.

Under these conditions 40 samples could be tested per hour.

5. The results of the comparison of automated and manual procedures are the following:

a) For the  $P_2O_5$  content determination with reagent mixture by manual procedure (Table 2.) the coefficient of variation varied in the range  $\pm 0.7$ –5.5%, depending on the absolute values. The CV values of the preparation and analytical determination were very close to these values if the extraction was made in one series from the parallel replicates.

b) Results of the automated measurements of phosphorus content for soil extracts made in two replicate samples show that they are highly reproducible. The coefficient

of variation was found in the range 1.7—8.7%, in the case of both separated series of determination made at different times. The data of soil extracts' analysis made at two different times show that the coefficient of variation for extract and for the determination of  $P_2O_5$  concentration varied in the range 4.5—8.2%. (Table 3.)

The data pointed out that the error, due to the uncontrollable or hardly controllable changes in the preparation's conditions of extracts had a greater effect on the precision of the results than the error, made by the auto-analyser.

6. Comparing the results of the automated and manual procedures it was found that each measurement is highly reproducible; there weren't big differences between the results of the two methods. In some cases, especially at higher  $P_2O_5$  contents where the data more considerably differed from each other but that difference didn't mean any changes in the P supply classes of soils.

The 95% confidence interval for the average values of the differences for  $P_2O_5$  content determined by automatized and non-automatized procedures was 0.05—0.44 mg  $P_2O_5/100$  g soil. (Table 4.)

*Table 1.* Comparative analysis of  $P_2O_5$  concentration determinations with the addition of ascorbic acid-stannous chloride and ascorbic acidic mixture reagent. (1) Concentration limit. a) Average. (2) Ascorbic acid-stannous chloride. (3) Mixture reagent. (4) Difference, X. b) Confidence limits. S = standard deviation of the simple observation.  $\bar{S}_x$  = standard error of the observed mean.

*Table 2.* Reproducibility of  $P_2O_5$  concentration determinations with mixture reagent. (1) From 1 extract. (2) From 6 replicate extracts. (3) Average.

*Table 3.* Reproducibility of  $P_2O_5$  concentration determinations by auto-analyser. (1) No. of series. (2)  $P_2O_5$  mg/100 g soil. (3)  $LSD_{95\%}$ .

*Table 4.* Comparison of  $P_2O_5$  concentration determinations by automatized and non-automatized procedures, respectively, from 2 separate series. (1) No. of sample. (2) Automatized procedure. (3) Differences between replicates. (4) Non-automatized procedure. (5) Differences between the  $P_2O_5$  concentrations determined by automatized and non-automatized procedures, respectively. a) Average.

*Figure 1.* Calibration curve for analysis by autoanalyser. Horizontal axis: samples analysed. Sampling: 45 sec. Sample changing: 90 sec. Extract: water : reagent = 1 : 1 : 2.

*Figure 2.* Measuring curves for standard solutions indicating zero prior to each run.

## Dosage automatisé de la teneur en $P_2O_5$ assimilable des sols de l'extrait au lactate d'ammonium

K. DARAB et E. ÁKOS

Institut National pour la Qualification des Produits Agraires, Budapest (Hongrie)

### Résumé

1. On fait connaître un procédé automatisé pour le dosage de la teneur en  $P_2O_5$  assimilable des sols de l'extrait au lactate d'ammonium.

Les mesurages étaient faits à l'aide d'un analyseur automatique (préparé par l'Établissement d'Instruments „Labor”, Hongrie). Sur ce dispositif le transport des extraits de sol et des solutions du réactif est effectué par un système de pompe péristaltique consistant de 10 unités, dont les tubes flexibles ont des diamètres uniformes. A l'auto-analyseur il appartient en échangeur d'échantillon, un thermostat (chauffable jusqu'à 100 °C), un spectrophotomètre et un enregistreur.

2. La méthode analytique employée doit répondre aux exigences suivantes:

a) Les volumes des extraits et des solutions du réactif doivent être ou identiques ou leurs multiples entiers.

b) Les concentrations finales de  $P_2O_5$  des solutions doivent être ajustées qu'elles soient dans la rangée d'absorption la plus appropriée aux mesurages spectrophotométriques se servant d'une dilution certaine.

c) Les concentrations de l'acide, de molybdate et de l'agent réductif sont à ajuster d'une mesure que les conditions optimales pour le développement de la couleur soient données.

d) La durée du développement de la couleur ne doit pas excéder 5 minutes.

3. Pour le dosage de  $P_2O_5$  dans les extraits, on a employé du molybdate d'ammonium à l'acide sulfurique ainsi que de l'acide ascorbique comme réactifs. Pour catalyser la réaction on y a ajouté du tartre antimoné de potassium et la mixture était placée dans un thermostat à  $90^\circ C$  pour 5 minutes.

La solution de réactif consistait du molybdate d'ammonium à l'acide sulfurique, de l'agent réductif et du catalyseur dans la même solution.

Les rapports entre l'extrait : eau distillée : réactif étaient 1 : 1 : 2. Dans ces conditions les mesurages étaient faits aux concentrations de 0,25 à 10 ppm de  $P_2O_5$  (= de 1 à 40 mg  $P_2O_5/100$  g de sol).

4. Au cas de ces conditions techniques (représentées sur Figs. 1 et 2 quant à la vitesse de rotation en tours/min., la durée de la prise et de l'échange des échantillons), le rinçage des cuvettes était complet et l'enregistreur est retourné au point de zéro après tous les passages. Dans ces conditions 40 échantillons pouvaient être analysés par heure.

5. En comparant les mesurages faits à l'aide des procédés automatisé et non-automatisé on a établi les suivants:

a) En cas des dosages de la teneur en  $P_2O_5$  avec des mixtures de réactifs à l'aide des procédés automatisé et non-automatisé (Tableau 2) le coefficient de variation s'est varié entre  $\pm 0,7$ —5,5 pourcent dépendant des valeurs absolues. Le coefficient de variation pendant la préparation et les dosages analytiques était très proche à ces valeurs si l'on a fait l'extraction en une série en se servant des répétitions parallèles.

b) Les données du mesurage automatisé pour les teneurs en  $P_2O_5$  des extraits, fait en deux répétitions, montrent la bonne possibilité de reproductibilité. Le coefficient de variation était entre 1,7 et 8,7 pourcent pour toutes les deux séries de dosage répétées aux dates différentes. Les données analytiques des extraits de sol reçues aux différentes dates indiquent que les coefficients de variation pour les extraits et le dosage des concentrations de  $P_2O_5$  se rangeaient entre 4,5 et 8,2 pourcent (Tableau 3).

Les données montrent aussi que l'erreur causée par les changements pas ou difficilement contrôlables dans les conditions de la préparation des extraits, exerce une plus forte influence sur la précision des résultats que l'erreur faite par l'auto-analyseur.

6. En comparant les données reçues avec le procédé automatisé et non-automatisé, on a établi que tous ces dosages sont bien reproductibles; il n'y a pas de grandes différences entre les résultats de deux méthodes, exceptés certains cas, surtout pour les teneurs plus fortes en  $P_2O_5$ , quand les données étaient plus divergentes, mais ces différences ne signifiaient pas en même temps des changements dans le degré d'approvisionnement en P des sols.

L'intervalle de confiance de 95 pourcent pour les valeurs moyennes des différences des teneurs en  $P_2O_5$ , dosées avec un procédé automatisé et non-automatisé, était entre 0,05 et 0,44 mg  $P_2O_5/100$  g de sol (Tableau 4).

Tableau 1. Dosage comparatif de la concentration de  $P_2O_5$  avec de l'agent réductif acide ascorbique-chlorure stanneux et du réactif mélangé à l'acide ascorbique. (1) Concentrations-limites. a) Moyenne. (2) Acide ascorbique-chlorure stanneux. (3) Réactif mélangé. (4) Différence,  $\bar{X}$ . b) Limites de confiance  $\bar{S}$  = déviation standard d'une observation;  $S_x$  = erreur standard de la moyenne d'observation.

Tableau 2. Reproductibilité des dosages de  $P_2O_5$  avec du réactif mélangé. (1) D'un extrait. (2) De six répétitions parallèles. (3) Moyenne.

Tableau 3. Reproductibilité des dosages de  $P_2O_5$  avec de l'auto-analyseur. (1) No. des séries. (2)  $P_2O_5/100$  g de sol. (3)  $LSD_{95\%}$ .

Tableau 4. Comparaison du dosage automatisé et non-automatisé des teneurs en  $P_2O_5$  à base de deux répétitions parallèles. (1) No. des échantillons. (2) Dosage automatisé. (3) Différences entre les répétitions. (4) Dosage non-automatisé. (5) Différences entre les teneurs en  $P_2O_5$  dosées avec un procédé automatisé et non-automatisé, resp. a) Moyenne.

Fig. 1. Courbe de calibration pour l'analyse automatisée. Axe horizontal: échantillons examinés. Prise d'échantillons: 45 sec. Échange d'échantillons: 90 sec. Rapport d'extrait : eau : réactif = 1 : 1 : 2.

Fig. 2. Courbes de mesure des solutions standards indiquant les points de zéro après tous les passages. Concentrations en  $P_2O_5$   $\gamma/ml$ . Axe horizontal: échantillons examinés.

## Определение содержания подвижного фосфора из аммонийно-лактатной вытяжки автоматизированным анализатором

К. ДАРАБ и Э. АКОШ

Государственный институт по контролю за качеством почв и сельскохозяйственных продуктов, Будапешт (Венгрия)

### Резюме

1. Целью наших исследований было изучение возможности автоматизации процесса определения фосфора из аммонийно-лактатной вытяжки при изучении обеспеченности почв фосфором.

Определение проводили автоматическим анализатором, изготовленным Приборостроительным предприятием «Лабор». Дозирование в приборе производит перестальтический насос, состоящий из 10 звеньев, диаметр трубок во всех звеньях насоса был одинаковым. К дозирующей системе присоединяются автоматическое устройство для смены образцов на 200 шт, термостат нагревающейся до 100° С, фотометр и автоматический самописец.

2. Для изучения выбрали такой метод, который соответствует нижеследующим специальным требованиям:

а) Объем вытяжки и реактива должен быть одинаковым, или один должен быть целое многократное другого.

б) При дозировании определенного объема раствора окончательную концентрацию раствора  $P_2O_5$  надо установить так, чтобы он хорошо фотометрировался.

в) Концентрацию реактивов кислоты, молибдената и восстановителя надо установить так, чтобы она в последнем объеме соответствовала оптимальным условиям проявления окраски.

г) Окраска должна проявляться максимально в течении 5 минут.

3. Для определения  $P_2O_5$  в вытяжке в качестве реактива использовали молибденат аммония, в качестве восстановителя — аскорбиновую кислоту. Для ускорения реакции применяли К-антимонил-тартарат и выдерживали 5 минут в термостате при температуре 95° С.

Азотнокислый молибденат аммония, восстановитель и катализатор добавляли вместе в одном растворе.

Соотношение вытяжки, дистиллированной воды, реактива равнялось 1 : 1 : 2. В вышеуказанных условиях определение можно проводить при концентрации  $P_2O_5$  в пределах 0,25—10,0 мг/кг, что соответствует 1,0—40 мг/100 г почвы.

4. При соответствующей установке технических условий (число оборотов ротора, время смены образцов, время взятия проб) можно достичь безупречного споласкивания кювет между отдельными определениями и того, чтобы регистрационное устройство после измерения всегда возвращалось на 0.

При установке технических условий можно было провести 40 определений за один час.

5. Данные измерения, проведенные обычным лабораторным методом и автоматическим анализатором показали следующее:

а) Ошибка не автоматизированного определения с применением смешанного реактива, в зависимости от измеренных величин  $P_2O_5$ , изменялась в пределах 0,7—5,5%. Близко к этой величине была и общая относительная ошибка при подготовке и проведении анализа, в том случае, если вытяжку приготовленную из параллельных образцов анализировали в одной серии.

б) Повторные определения, проведенные автоанализатором в вытяжках, приготовленных из параллельно отмеренных образцов показали хорошую воспроизводимость анализа. Величина относительной ошибки была в пределах 1,7—8,7%, в случае проведения анализа в двух моментах времени. Совместно рассматривая данные параллельных анализов вытяжек, приготовленных в два разных периода времени, установили, что общая относительная ошибка подготовки и проведения анализа составляет 4,5—8,2%.

Данные показали, что ошибка при подготовке анализа, вследствие слабо контролируемых, не контролируемых или трудно контролируемых изменений, в большей степени влияет на точность определений, чем ошибка при самом определении автоматическим анализатором.

5. Сравнивая данные автоматизированных и не автоматизированных определений, пришли к выводу, что сами по себе измерения хорошо воспроизводимы, разницы между двумя определениями в основном небольшие. В отдельных случаях, особенно при высоких значениях  $P_2O_5$ , данные автоматизированных и не автоматизированных измерений отличаются в значительной степени, но это не означает изменения степени обеспеченности фосфором.

Разницы между средними значениями содержания  $P_2O_5$  определенного автоматизированным и не автоматизированным методами на 95% уровне достоверности,  $P_2O_5$  0,05—0,44 мг/100 г почвы.

*Табл. 1.* Сравнение определения концентрации  $P_2O_5$  с применением восстановителя аскорбиновая кислота —  $SnCl_2$  и смешанного аскорбинокислого реактива. (1) Предел концентрации. а) Среднее. (2)  $SnCl_2$  — аскорбиновая кислота. (3) Смешанный реактив. (4) Разницы, X. б) Предел достоверности. S = стандартные расхождения между двумя определениями.  $S_x$  = стандартные расхождения между средними величинами.

*Табл. 2.* Воспроизводимость определения концентрации  $P_2O_5$ , определяемой с помощью смешанного реактива. (1) 1. проба. (2) 6 параллельных проб. (3) Среднее.

*Табл. 3.* Воспроизводимость определения фосфора, проведенного автоматическим анализатором. (1) Номер образца. (2)  $P_2O_5$  мг/100 г почвы. (3) Сумма квадрата расхождений  $\sum d^2$ . (4) Стандартная девиация,  $S_x$ . (5) CV %. (6) Средняя средней ошибки  $S_x$ . (7) Уровень достоверности — 95%.

*Табл. 4.* Сравнение концентраций  $P_2O_5$  определенных автоматизированным и не автоматизированным методами из двух параллельных проб. (1) Номер образца. (2) Автоматизированно. (3) Разница. а) Среднее.

*Рис. 1.* Калибрационная кривая автоматизированного определения. По горизонтальной оси: исследуемые образцы. Взятие проб: 45 сек. Смена образцов: 90 сек. 1 часть вытяжки, 1 часть воды, 2 части реактива.

*Рис. 2.* Исследование нулевого положения стандартными растворами. Концентрации:  $P_2O_5$   $\gamma$ /мл. По горизонтальной оси: изучаемые образцы.