

CZU 631.416

## PERFEȚIONAREA METODEI DE PREPARARE A SOLUȚIEI DE EXTRAGERE A FOSFAȚILOR MOBILI ȘI A POTASIULUI SCHIMBABIL DIN SOL DUPĂ METODA MACIGHIN

*Dumitru INDOITU, Diana INDOITU*  
*Universitatea Agrară de Stat din Moldova*

**Abstract.** In order to prepare the extracting solution for determining mobile phosphates and changeable potassium in the soil according to Machigin method, we propose to use ammonium carbonate as well as ammonium bicarbonate and ammonia water. The concentration of initial reagents and working solution should be calculated based on the equivalent mass of ion  $\text{NH}_4^+$ . The solution should contain  $3.27 \text{ g/dm}^3 \text{ NH}_4^+$  and  $6.8 \text{ g/dm}^3 \text{ HCO}_3^-$ . Final concentration of the extracting solution should be of  $0,182 \text{ n.} \pm 0,05$ , the pH  $9.0 \pm 0.05$ , which would correspond to 1% solution prepared from standard ammonium carbonate with 31% content of ammonia.

**Key words:** Mobile phosphates; Changeable potassium; Soil; Machigin method; Ammonia water; Ammonium carbonate; Extracting solution.

**Rezumat.** La determinarea fosfaților mobili și a potasiului schimbabil în sol după metoda Macighin pentru pregătirea soluției de extracție se propune de folosit atât carbonatul de amoniu, cât și bicarbonatul de amoniu și apa amoniacală. Concentrația reactivelor inițiale și a soluției de lucru se calculează în baza masei echivalente a ionului  $\text{NH}_4^+$ . Soluția trebuie să conțină  $3,27 \text{ g/dm}^3 \text{ NH}_4^+$  și  $6,8 \text{ g/dm}^3 \text{ HCO}_3^-$ . Concentrația finală a soluției de extracție trebuie să fie  $0,182 \text{ n.} \pm 0,05$ , pH-ul  $9,0 \pm 0,05$ , care ar corespunde soluției de 1%, preparată din carbonat de amoniu cu un conținut de 31% amoniac.

**Cuvinte-cheie:** Fosfați mobili; Potasiu schimbabil; Sol; Metoda Macighin; Apă amoniacală; Carbonat de amoniu; Soluție de extracție.

### INTRODUCERE

Pentru programarea recoltelor culturilor de câmp, o mare însemnătate are conținutul de fosfați mobili în sol. Dintre multiplele metode de determinare a fosfaților mobili în cernoziomurile carbonatate și obișnuite ale Republicii Moldova, metoda Macighin reflectă adevărata informație privind conținutul de fosfați mobili în sol și necesitatea în elemente nutritive pentru o recoltă scontată a culturilor de câmp. Macighin a înlocuit carbonatul de potasiu  $\text{K}_2\text{CO}_3$  în metoda lui Das (Vladimirov, A.V. 1948; Radov, A.S. et al. 1971) cu carbonatul de amoniu  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , păstrând concentrația soluției de 1%. Dacă carbonatul de potasiu este o sare stabilă, carbonatul de amoniu este nestabil, se descompune în timpul păstrării în bicarbonat de amoniu și amoniac:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3$ . Folosirea carbonatului de amoniu parțial descompus formează dificultăți la prepararea soluției de extragere a fosfaților mobili din sol, ceea ce duce la falsificarea rezultatelor analitice.

Scopul cercetărilor este de a clarifica și identifica modul de preparare a soluției de extracție la determinarea fosfaților mobili și a potasiului schimbabil în cernoziomurile carbonatate și obișnuite, folosind atât carbonatul de amoniu, cât și bicarbonatul de amoniu și apa amoniacală.

### MATERIAL ȘI METODĂ

În investigații s-au utilizat carbonat de amoniu, bicarbonat de amoniu și apă amoniacală. S-au preparat soluții de extracție cu diferit conținut de  $\text{NH}_3$ . Solul – cernoziom carbonat, ușor argilos, conținutul de carbonați – 1,8-2,2% în stratul 0-20 cm, conținutul de fosfați mobili – 0,8-1,0 mg/100g sol, conținutul de potasiu schimbabil – 18-22 mg/100g sol. Au fost preparate o gamă largă de soluții de extracție cu concentrații variate – 0,128-0,217 n., cu raport diferit al ionilor  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  și cu pH diferit (8,2-9,2). S-au analizat probe de sol nefertilizat și sistematic fertilizat cu diferite doze și forme de îngrășămintă în cadrul experiențelor staționare multianuale ale Stațiunii Didactice Experimentale “Chetrosu”.

### REZULTATE ȘI DISCUȚII

Carbonatul de amoniu  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  conține, conform calculelor, 35,4% de amoniac. Soluția apoasă de 1% corespunde concentrației 0,208 n., care este indicată în diferite recomandări (Peterburgskij, A.V. 1968; Arinușkina, E.V. 1970; Ginzburg, K.E. 1975). Carbonatul de amoniu, conform standardului

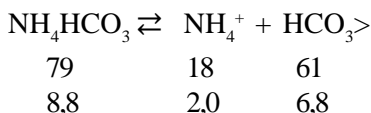
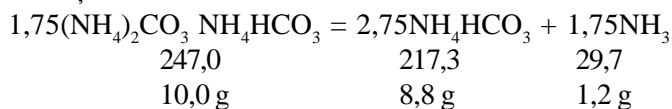
GOST 3770-75 (2008), prezintă un amestec de carbonat și bicarbonat de amoniu cu un conținut de amoniac de 30-31%. Standardul dat pare îndoielnic, întrucât masa moleculară indicată (96,09 g) corespunde conținutului de amoniac de 35,44%.

În majoritatea recomandărilor, precum și în standardul GOST 26205-84 este indicată concentrația finală a soluției de extracție 0,198-0,218 n. În standardul GOST 26205-91 (1993) concentrația finală trebuie să fie 0,198-0,202 moli/dm<sup>3</sup>. Prepararea soluției de carbonat de amoniu cu concentrația de 1% din sare cu conținut variabil de amoniac (30-31%), corectarea acestei soluții la pH-ul 9 cu apă amoniacală și concentrația finală 0,208 n. creează dificultăți la îndeplinirea analizelor. Conform cerințelor standardului GOST 26205-91, astfel reacția soluției de extragere se corectează: dacă pH < 9 - se adaugă apă amoniacală, dacă pH > 9 - se adaugă carbonat ori bicarbonat de amoniu. Se determină concentrația soluției prin titrare cu 0,1 n. HCl în prezența indicatorului metiloranj. Dacă concentrația este mai mică de 0,208 n. se adaugă carbonat ori bicarbonat de amoniu, dacă este mai mare - se adaugă apă distilată. Se verifică din nou pH-ul și concentrația soluției prin titrare. Procesul se repetă până la obținerea indicilor corespunzători ai pH-ului și concentrației. Aceste manipulări nu identifică prepararea soluției de extracție cu un conținut constant al ionilor NH<sub>4</sub><sup>+</sup> și HCO<sub>3</sub><sup>></sup>, agenți principali la extragerea fosfaților mobili și a potasiului schimbabil din sol.

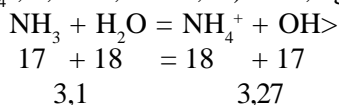
Concentrația 0,208 n. a soluției corespunde soluției de 1% preparată din carbonat de amoniu absolut pur cu conținut de amoniac 35,44%. Sarea proaspătă de carbonat de amoniu, conform cerințelor standardului GOST 3770-75, conține 30-31% amoniac și este un amestec de carbonat și bicarbonat de amoniu în raport de 1,75(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 1NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>. Masa echivalentă este egală cu 54,9 g, soluția de 1% a acestei săruri corespunde concentrației 0,182 n., la care se propune să fie corectată concentrația soluției de extracție.

Metoda de calculare a concentrației soluției, bazată pe masa moleculară a sării absolut pure și preparată din sare cu conținut variat de ioni, nu permite calcularea în prealabil a cantității inițiale de sare pentru pregătirea soluției cu concentrația convenită. Se propune ca toate calculele folosite la determinarea concentrației soluției și a sărurilor inițiale să fie bazate pe masa echivalentă a amoniacului.

Cantitatea de bicarbonat de amoniu și apă amoniacală, necesare pentru prepararea soluției de 1% (0,182 n.), prin analogie cu soluția preparată din sarea standard de carbonat de amoniu, se determină prin ecuațiile următoare:



În 79 g NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> se conține 17 g NH<sub>3</sub>, dar în 8,8 g - 1,9 g. 1,9 + 1,2 = 3,1 g NH<sub>3</sub>. Datele arată că în 10 g de carbonat de amoniu se conțin 6,8 g ioni HCO<sub>3</sub><sup>></sup> și 3,27 g ioni NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (17 g NH<sub>3</sub> disociază 18 g NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 1,2 g NH<sub>3</sub> - 1,27 g NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; 2,0 + 1,27 = 3,27) ori 3,1 g de amoniac.



Bicarbonatul de amoniu, conform GOST 3762-78 (1978), este un compus omogen, cristalin și solubil în apă, conține 21,7% amoniac. Amoniacul apos (GOST 3760-79-2008) conține 25% amoniac, este instabil și necesită verificarea, înainte de utilizare, a concentrației de amoniac.

Se propune următoarea metodă de calculare a cantității de reactive pentru prepararea soluției de extracție cu concentrație constantă:

1) 10 cm<sup>3</sup> de soluție de apă amoniacală cu concentrație necunoscută se diluează în 1 dm<sup>3</sup> apă distilată. 10 cm<sup>3</sup> de soluție se titrează cu 0,1 n. acid clorhidric în prezența a 2 picături de metiloranj. La titrare s-a utilizat 12,7 cm<sup>3</sup>, ceea ce corespunde concentrației de 0,127 n. Soluția conține: 0,127 × 17 = 2,159 g/dm<sup>3</sup> amoniac sau 21,59% în soluția inițială.

2) 10 g bicarbonat de amoniu (sau carbonat de amoniu parțial descompus) se dizolvă în 1 dm<sup>3</sup> apă distilată. 10 cm<sup>3</sup> de soluție se titrează cu 0,1 n. acid clorhidric în prezența a două picături de metiloranj. De exemplu, la titrare s-a utilizat 12,8 cm<sup>3</sup> acid, ceea ce corespunde concentrației de 0,128 n. Conținutul de amoniac în soluție este 0,128 × 17 = 2,176 g/dm<sup>3</sup> sau 21,76% de amoniac în sarea inițială.

Din ecuații rezultă că pentru a menține un raport constant al ionilor în soluție este necesar ca concentrația ionilor  $\text{HCO}_3^-$  să fie  $6,8 \text{ g/dm}^3$ , ceea ce corespunde la  $8,8 \text{ g/dm}^3$  bicarbonat de amoniu, prin ajustarea concentrației la 0,182 n. Cantitatea ionilor de amoniu se compensează cu apă amoniacală din proporția: în 100 g de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  se conțin 21,76 g  $\text{NH}_3$ , dar în  $8,8 \text{ g} - 1,91 \text{ g} = 6,89 \text{ g}$   $\text{NH}_3$ .

În  $8,8 \text{ g}$   $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  se conține numărul necesar de ioni  $\text{HCO}_3^-$ , dar lipsește  $1,91 \text{ g}$   $\text{NH}_3$ . Cantitatea de apă amoniacală poate fi calculată astfel:

$$\text{NH}_4\text{OH cm}^3 = (a \times 100) : (b \times d) = (1,19 \times 100) : (21,59 \times 0,920) = 6,0,$$

unde a – cantitatea dorită de amoniac în grame; b – conținutul de amoniac în soluția inițială, d – densitatea apei amoniacale de 21,59%.

La fiecare  $\text{dm}^3$  de soluție care conține  $8,8 \text{ g}$   $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  trebuie să se adauge  $6,0 \text{ cm}^3$  amoniac apos.

Concentrația finală a soluției de extragere se verifică prin titrare cu 0,1 n. HCl. La  $10 \text{ cm}^3$  de soluție s-au utilizat, la titrare,  $19,5 \text{ cm}^3$  de acid, ceea ce corespunde concentrației 0,195 n. Soluția trebuie diluată până la 0,182 n. cu apă distilată:  $0,195 \times 17 = 3,32 \text{ g}$   $\text{NH}_3$ . Soluția 0,195 n. conține  $3,32 \text{ g}$   $\text{NH}_3$ . În  $1000 \text{ cm}^3$  se conține  $3,1 \text{ g}$   $\text{NH}_3$ , în  $x \text{ cm}^3 - 3,32 \text{ g}$ ,  $x = (3,32 \times 1000) : 3,1 = 1071 \text{ cm}^3$ . La fiecare  $1000 \text{ cm}^3$  ( $1 \text{ dm}^3$ ) se adaugă  $71 \text{ cm}^3$  apă distilată. Coeficientul de diluare a soluției se calculează și prin raportul:  $3,32/3,10 = 1,071$ ;  $0,195/0,182 = 1,071$ . Dacă concentrația soluției este mai mare de 0,182n, atunci se adaugă apă amoniacală conform calculelor prezentate mai sus.

Concentrația și pH-ul soluției, în toate cazurile, va fi constantă dacă la prepararea ei va fi folosită metoda propusă de calculare a concentrației substanțelor chimice folosite și a soluției de lucru.

Analizele probelor de sol din stratul 0-20 cm, luate pe diferite fonduri fertilizate în experiențe staționare multianuale, arată că cantitatea de fosfați extrași depinde de concentrația și pH-ul soluției utilizate (Tab. 1). Când se utilizează o soluție de bicarbonat de amoniu cu o concentrație de 0,127-0,208 n., cantitatea de fosfați extrași din solul fertilizat a crescut de la 1,89 până la 3,20 mg/100 g sol. Relativ mai mulți fosfați au fost extrași din sol cu soluții preparate din carbonat de amoniu sau bicarbonat de amoniu și apă amoniacală, cu o concentrație adecvată.

**Tabelul 1.** Conținutul de fosfați mobili și potasiu schimbabil în sol în dependență de concentrația și componența soluțiilor de extracție

Componența soluțiilor, g/dm <sup>3</sup>	Concentrația, g-ecv/dm <sup>3</sup>	pH	Fără îngrășăminte		Fondul fertilizat	
			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
mg/100 g sol						
10,0 g $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	0,128	8,2	0,76	20,6	1,89	20,5
14,4 g $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	0,182	8,2	0,88	20,0	2,81	21,3
16,5 g $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	0,207	8,2	0,84	19,7	3,20	22,9
10,0 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3^*$	0,160	9,0	1,42	21,1	3,36	20,3
11,4 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3^*$	0,182	9,0	1,43	20,4	3,57	21,3
13,0 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3^*$	0,208	9,0	1,49	19,7	3,70	22,7
10,0 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3^{**}$	0,182	9,0	1,45	20,5	3,64	21,6
12,0 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3^{**}$	0,208	9,0	1,57	20,5	3,97	21,8
10,0 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3^* + 2,1 \text{ cm}^3 \text{ NH}_4\text{OH}^{***}$	0,182	9,1	1,54	20,3	3,48	20,5
10,0 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3^* + 4,6 \text{ cm}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$	0,208	9,3	1,59	20,0	3,97	22,0
8,8 g $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + 6,0 \text{ cm}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$	0,182	9,3	1,55	19,7	3,65	21,0
8,2 g $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + 10,1 \text{ cm}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$	0,208	9,5	1,60	19,7	3,85	20,8
10,0 g $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + 7,9 \text{ cm}^3 \text{ NH}_4\text{OH}$	0,208	9,3	1,60	20,6	3,86	21,2

\* Sare parțial descompusă  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , conținutul de amoniac 27,2%.

\*\* Sare proaspătă, cristalină  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , conținutul de amoniac 32%.

\*\*\* Amoniacul apos, cu un conținut de amoniac de 21,59%.

Reacția soluției are un impact semnificativ asupra cantității de fosfați extrași din sol – cu cât pH-ul este mai mare, cu atât mai mulți fosfați mobili se extrag din sol. Când se utilizează soluții cu concentrații și pH-uri egale se extrag cantități egale de fosfați din sol, indiferent de componența reactivelor utilizate pentru prepararea lor.

Aceste date demonstrează că cantitatea de fosfați extrași depinde mai mult de concentrația soluției și mai puțin de natura reactivelor utilizate pentru prepararea lor. Când se utilizează soluția preparată

din bicarbonat de amoniu și amoniac apos cu o concentrație de 0,182 n. și 0,208 n. mai multi fosfați se extrag din sol cu o soluție mai concentrată, mai ales pe fond sistematic fertilizat .

Cantitatea de potasiu schimbabil nu a fost dependentă de concentrația și pH-ul soluțiilor de extracție, precum și de reactivele utilizate pentru prepararea lor, dar a depins, în principal, de gradul de fertilitate al solului.

## CONCLUZII

1. La determinarea fosfaților mobili și a potasiului schimbabil în sol după metoda Macighin, pentru prepararea soluției de extracție se propune de utilizat bicarbonatul de amoniu ori carbonatul de amoniu parțial descompus și apă amoniacală, într-un raport corespunzător concentrației de amoniac în reactivele inițiale și în soluția de lucru.

2. Concentrația finală a soluției de extracție trebuie să fie 0,182 n.  $\pm$  0,05 și pH 9,0  $\pm$  0,05, ceea ce corespunde soluției de 1% preparată din carbonatul de amoniu standard (GOST 3770-75).

3. La calcularea concentrației reactivelor inițiale și a soluției de lucru, se cere de luat ca bază masa echivalentă a amoniacului. Soluția trebuie să conțină 3,1 g/dm<sup>3</sup> amoniac sub formă de ioni NH<sub>4</sub><sup>+</sup> și 6,8 g/dm<sup>3</sup> ioni HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

4. Folosirea metodei de corecție propusă la prepararea soluției de extracție a fosfaților mobili din sol va permite identificarea condițiilor de îndeplinire a analizelor chimice, va mări exactitatea lor.

## REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. ARINUȘKINA, E.V. (1970). Rukovodstvo po himičeskomu analizu počv. Moskva: MGU. 333 s.
2. GINZBURG, K.E. (1975). Agrohimičeskie metody issledovaniâ počv. Moskva: Nauka. 147 s.
3. GOST 26205-91. Opredelenie podvižnyh soedinenij fosfora i kaliâ po metodu Mačigina v modifikacii CINAO. Moskva. Komitet standartizacii i metrologii SSSR, 1993. 8 s.
4. GOST 3760-79. Reaktivy. Ammiak vodnyj. Tehničeskie usloviâ. Moskva: Standartinform, 2008. 8 s.
5. GOST 3770-75. Reaktivy. Ammonij uglekislyj. Tehničeskie usloviâ. Moskva: Standartinform, 2008. 5 s.
6. GOST 3762-78. Reaktivy. Ammonij uglekislyj kislyj. Tehničeskie usloviâ. Moskva: Izdatel'stvo standartov, 1978. 8 s.
7. PETERBURGSKIJ, A.V. (1968). Praktikum po agronomičeskoj himii. Moskva: Kolos. 285 s.
8. RADOV, A.S., PUSTOVOJ, I.V., KOROL'KOV, A.V. (1971). Praktikum po agrohimii. Moskva: Kolos. 166 s.
9. VLADIMIROV, A.V. (1948). Rukovodstvo dlâ agrohimičeskih laboratorij MTS. Moskva: OGIZ – Sel' hozgiz. 143 s.

Data prezentării articolului: 25.01.2016

Data acceptării articolului: 02.04.2016