

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ-
МСХА имени К.А. ТИМИРЯЗЕВА

В.Д. Наумов, Н.Л. Каменных, А.М.Поляков, К.А. Шмакова

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ПОЧВОВЕДЕНИЮ

Учебное пособие

Москва
РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева
2022

УДК 631.4(075.8)

ББК 40.3

Н 34

DOI 10.26897/978-5-9675-1935-2-2022-165

Рецензент – Алябина И.О.,

доктор биологических наук, профессор кафедры географии почв МГУ им:

Ломоносова;

Рецензент – Мазиров М.А.,

доктор биологических наук, профессор кафедры земледелия и методики

опытного дела РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева

Н 34 **Наумов, В.Д.** Лабораторный практикум по почвоведению: Учебное пособие / В.Д. Наумов, Н.Л.Каменных, А.М.Поляков, К.А.Шмакова; Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К. А. Тимирязева. – Москва: РГАУ-МСХА имени К. А. Тимирязева, 2022. – 165 с. – Текст: электронный.

В учебном пособии изложена методика подготовки образцов почв к проведению анализов, а также методы изучения физических, химических и физико-химических свойств почв при проведении лабораторного практикума по почвоведению.

Учебное пособие адресовано бакалаврам по направлениям 05.03.06 «Экология и природопользование», 35.03.04 «Агрономия», 05.03.04 «Гидрометеорология», 21.03.02 «Землеустройство и кадастры», 35.03.01 «Лесное дело»

Рекомендовано к изданию методической комиссией института Агробиотехнологии протокол № 16 от 08.09. 2022 г.

Naumov, V.D. Laboratory workshop on soil science: Textbook / V.D. Naumov, N.L.Kamennykh, A.M.Polyakov, K.A.Shmakova; Russian State Agrarian University – Moscow Agricultural Academy named after K. A. Timiryazev. – Moscow: RGAU-MSHA named after K. A. Timiryazev, 2022. – 165 p. – Text: electronic.

DOI: 10.26897/978-5-9675-1935-2-2022-165

The textbook describes the methodology for preparing soil samples for analysis, as well as methods for studying the physical, chemical and physico-chemical properties of soils during a laboratory workshop on soil science.

The textbook is addressed to bachelors in the areas 05.03.06 "Ecology and nature management", 35.03.04 "Agronomy", 05.03.04 "Hydrometeorology", 21.03.02 "Land management and cadastre", 35.03.01 "Forestry"

ISBN 978-5-9675-1935-2

УДК 631.4(075.8)

ББК 40.3

© Наумов В.Д., Каменных Н.Л.,

Поляков А.М., Шмакова К.А. 2022

© ФГБОУ ВО РГАУ-МСХА имени К.А.
Тимирязева, 2022

ПОЛЕВЫЕ И ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЧВ

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА ПОЧВЫ К АНАЛИЗУ

Общая подготовка образца почвы к анализу

Образец почвы 500—1000 г распределяют тонким слоем на листе бумаги и доводят до воздушно-сухого состояния в чистом и сухом помещении, не содержащем в воздухе пыли и газов (NH_3 , HCl и др.).

Для определения скелетной части почвы образец после просушивания взвешивают на теххимических весах.

Крупные комочки почвы в образце раздавливают руками, тщательно отбирают корни, включения и новообразования. Из подготовленной таким образом почвы берут среднюю пробу для определения гумуса, азота и других анализов. Для этого почву разравнивают тонким слоем на листе пергаментной бумаги в виде квадрата или прямоугольника и делят по диагоналям на четыре части. Две противоположные части почвы ссыпают в картонную коробку и хранят в нерастертом состоянии. Один экземпляр этикетки вкладывают в коробку с образцом почвы, а другой наклеивают на ее стенку.

Оставшуюся на бумаге почву тщательно перемешивают, разравнивают тонким слоем и из разных мест небольшой ложкой берут такое количество почвы, чтобы общая масса ее составила 25—30 г. Почву следует отбирать на всю глубину слоя. Среднюю пробу хранят в бумажном пакете и в дальнейшем используют для определения содержания гумуса и азота.

Оставшуюся часть почвы измельчают в фарфоровой ступке пестиком или пестиком с резиновым наконечником и просеивают через сито с отверстиями 1 мм. Сито следует брать с крышкой и поддоном.

Почву, не прошедшую через сито, вновь размельчают в ступке и просеивают через то же сито. Измельчение и просеивание продолжают до тех пор, пока на сите останется только каменистая часть почвы.

Просеянную почву тщательно перемешивают и разравнивают тонким слоем

на листе бумаги, разделяют на квадраты и из каждого квадрата берут, как указано выше, около 10 г, которые после соответствующей подготовки идут на валовой анализ. Всю оставшуюся почву ссыпают в банку с притертой пробкой, картонную коробку или бумажный пакет и используют для большинства анализов.

Не прошедшую через сито часть почвы (ее скелет) переносят в фарфоровую чашку, сюда же помещают ранее отобранные каменистые включения и новообразования, наливают дистиллированную воду и содержимое кипятят в течение часа. Затем почву снова переносят на сито с отверстиями 1 мм, тщательно промывают водой и высушивают.

Промытую и высушенную до постоянной массы почву просеивают через колонку сит с отверстиями 10; 5; 3 и 1 мм и разделяют на камни (частицы >10 мм), крупный хрящ (10—5 мм), мелкий хрящ (5—3 мм) и гравий (3—1 мм). Затем вычисляют содержание каждой фракции в процентах к массе всей почвы, взятой для анализа.

Определение скелета почв необходимо при изучении механического состава, эта же часть почвы может служить для установления ее петрографического состава.

Подготовка почвы к определению гумуса и азота

При подготовке почвы к анализу на содержание гумуса и азота тщательно отбирают корни и различные органические остатки. Среднюю пробу нерастертой почвы разравнивают тонким слоем на листе белой бумаги и пинцетом отбирают все корешки и видимые органические остатки.

Затем комки почвы растирают в ступке и вновь отбирают органические примеси, просматривая почву под лупой. После этого ее растирают в фарфоровой ступке и пропускают через сито с отверстиями 1 мм.

Из просеянной почвы берут среднюю пробу 10—15 г, разравнивают ее тонким слоем на листе восковки или пергаментной бумаги и снова отбирают корешки наэлектризованной стеклянной палочкой (ее надо потереть суконкой

или шерстяной тряпочкой и быстро провести палочкой над почвой). Корешки и мелкие кусочки органических остатков, прилипающие к палочке, удаляют.

Не следует подносить палочку слишком близко к почве, так как в этом случае к ней прилипают и тонкие минеральные частицы.

После отбора корешков почву вновь растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с отверстиями 0,25 мм. Оставшиеся после просеивания на сите песчаные частицы растирают в ступке, просеивают и смешивают со всей растертой почвой.

Подготовленную почву хранят в бумажном пакете или пробирке, закрытой пробкой.

Подготовка торфяной почвы к анализу

Воздушно-сухой образец торфа измельчают в ступке, размалывают на мельнице и просеивают через сито с отверстиями 2—3 мм. Из него берут среднюю пробу 100 г. Ее просеивают через сито с отверстиями 1 мм. Не прошедшие через сито частицы растирают в ступке и снова просеивают через то же сито.

Подготовленный образец используют для анализов.

Взятие навески

Из почвы, просеянной через сито с отверстиями 1 мм или 0,25 мм, берут навеску так, чтобы она отвечала средней пробе образца. Чем меньше навеска, тем тщательнее должна быть взята проба.

Для взятия средней пробы образец почвы высыпают на глянцевую бумагу или восковку, разравнивают тонким слоем и разделяют на квадраты со сторонами 3—5 см. Из каждого квадрата ложечкой берут такое количество почвы (со всей толщины слоя), чтобы составить требуемую для анализа навеску.

Если анализируют почву, просеянную через сито с отверстиями 1 мм, то навеску можно брать непосредственно из банки или коробочки, предварительно

хорошо перемешав почву.

ПОЛЕВАЯ ВЛАЖНОСТЬ ПОЧВЫ

Определение полевой влажности почвы весовым методом

В поле пробы для определения влажности почвы берут буром из скважины или ножом со стенки разреза. Образцы отбирают из отдельных горизонтов почвы. Из пахотного берут одну пробу на всю мощность горизонта (например, 0—20 см) или несколько проб из разных его слоев (0—5, 5—10, 10—20 см). Из других горизонтов пробы почвы для определения влажности берут через 10 см (если горизонт почвы меньшей мощности, то на всю его глубину) или больше. Если надо взять одну пробу из большого по мощности горизонта (из слоя 50 см), то ее отбирают из середины его или по несколько граммов из средней, верхней и нижней частей.

Алюминиевый стаканчик взвешивают на теххимических весах с точностью до 0,01 г, наполняют 1/3 часть его почвой, закрывают крышкой и взвешивают на теххимических весах. Затем ставят в сушильный шкаф при температуре 100—105° С и сушат до постоянной массы. Крышку надо снять и надеть на дно стаканчика. После просушивания закрытый стаканчик охлаждают в эксикаторе с CaCl₂ на дне и взвешивают.

Полевую влажность почвы рассчитывают по формуле:

$$W = \frac{100a}{b}$$

где W —полевая влажность (в %); a — масса испарившейся влаги (в г); b — масса сухой почвы (в г).

Коэффициент пересчета результатов анализа влажной почвы на сухую вычисляют по формуле:

$$K_{H_2O} = \frac{100+W}{100}$$

Для вычисления массы сухой почвы (m_c) по массе влажной почвы (m_e) и влажности (W) используется формула:

$$m_c = \frac{100m_b}{100+W}$$

ГИГРОСКОПИЧЕСКАЯ ВЛАЖНОСТЬ

Величина, характеризующая содержание в почве влаги в данный момент, называется *влажностью* почвы. Для большинства анализов в лаборатории почву просушивают до воздушно-сухого состояния. Такая почва всегда содержит некоторое количество влаги, называемой гигроскопической. Это связано с тем, что почва способна адсорбировать парообразную влагу из воздуха и прочно удерживать ее на поверхности своих частиц.

Наибольшее количество гигроскопической влаги почва содержит при полном насыщении воздуха водяным паром. Это количество гигроскопической влаги называется *максимальной гигроскопической влажностью*.

Гигроскопическая и максимальная гигроскопическая влажность выражается в процентах от массы сухой почвы. Величина гигроскопической влажности используется в аналитической практике для вычисления сухой массы почвы или коэффициента пересчета результатов анализа воздушно-сухой почвы на сухую.

Знание величины максимальной гигроскопической влажности позволяет вычислить влажность завядания растений (ВЗ) и подсчитать запасы доступной (продуктивной) и недоступной влаги в почве. В зависимости от свойств почв, вида растений отношение влажности завядания (ВЗ) к максимальной гигроскопической (МГ) составляет 1,2—2,5 (коэффициент завядания). В среднем при вычислении влажности завядания коэффициент завядания принимается равным 1,5 (по Н. А. Качинскому). Отсюда $VZ=1,5 \text{ МГ}$.

Определение гигроскопической влажности

Стеклянный стаканчик с притертой крышкой (бюкс) просушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 100—105° С, охлаждают в эксикаторе с CaCl_2 на дне и взвешивают на аналитических весах. В этом стаканчике отвешивают на аналитических весах 5 г воздушно-сухой

почвы, просеянной через сито с отверстиями 1 мм.

Почву в стаканчике (крышку открыть) сушат в сушильном шкафу 5 часов, после чего стаканчик закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе с CaCl_2 на дне и взвешивают. Затем просушивают снова в течение 2 часов. Если масса стаканчика с почвой после второй сушки осталась постоянной, то просушивание заканчивают. Допустимое расхождение в массе не должно превышать 0,003 г.

Гигроскопическую влажность вычисляют по формуле:

$$W = \frac{100 \cdot a}{b} \quad \%,$$

где: a —масса испарившейся воды (в г); b — масса сухой почвы (в г).

Коэффициент пересчета результатов анализа воздушно-сухой почвы на сухую вычисляют по формуле:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{100 + W}{100}$$

Переводной коэффициент воздушно-сухой почвы в сухую вычисляют по формуле:

$$K = \frac{100}{100 + W}$$

Результаты анализа записывают по форме 1

Форма 1

Генетический горизонт и глубина взятия образца, см	Номер бюкса	Масса бюкса, г	Масса бюкса с воздушно-сухой почвой, г	Масса бюкса с сухой почвой, г	Масса испарившейся воды, г (a)	Масса сухой почвы, г (b)	W, %

Определение максимальной гигроскопической влажности методом А. В. Николаева

В высушенный и взвешенный на аналитических весах стеклянный стаканчик (диаметром около 5 см и высотой 3 см) отвешивают 10 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями 1 мм.

Открытые стаканчики с почвой (определение ведут в двукратной повторности) ставят в эксикатор, на дно которого наливают насыщенный раствор сернокислого калия¹. Эксикатор плотно закрывают крышкой и ставят в темное место с возможно меньшими колебаниями температуры.

Через 3—4 дня стаканчики вынимают из эксикатора, закрывают крышками, взвешивают и снова ставят в эксикатор.

Последующие взвешивания проводят через каждые 2—3 дня до тех пор, пока два последних взвешивания будут отличаться не больше, чем на тысячные доли грамма.

По достижении максимального насыщения почвы парообразной влагой стаканчики с почвой сушат в сушильном шкафу при температуре 100—105° С до постоянной массы.

Максимальную гигроскопическую влажность почвы вычисляют по формуле:

$$W = \frac{100 \cdot a}{b} \quad \%,$$

где: a —масса испарившейся воды (в г); b — масса сухой почвы (в г).

¹ Для приготовления 100 мл раствора требуется 11—15 г K_2SO_4 . Насыщенный раствор этой соли создает относительную влажность воздуха в эксикаторе 98—99%.

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЧВЫ

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ (МЕХАНИЧЕСКИЙ) СОСТАВ ПОЧВЫ

В результате процессов выветривания плотная горная порода превращается в рыхлую, состоящую из частиц различной величины, которые называются механическими элементами. Частицы близкие по размеру, объединяют во фракции. Различают три типа механических элементов – минеральные, органические и органо-минеральные. Основная масса пород и почв состоит из минеральных механических элементов.

В таблице 1 приводится классификация механических элементов почвы Н.А. Качинского.

Сумму всех механических элементов почвы размером **меньше 0,01 мм называют физической глиной, а больше 0,01 мм — физическим песком.**

Кроме того, выделяют *мелкозем*, в который входят частицы меньше 1 мм, и почвенный *скелет* — частицы больше 1 мм.

Классификация механических элементов почвы по размерам

Название механических элементов	Размер механических элементов (в мм)
Камни	Больше 3
Гравий	3-1
Песок крупный	1-0,5
Песок средний	0,5-0,25
Песок мелкий	0,25-0,05
Пыль крупная	0,05-0,01
Пыль средняя	0,01-0,005
Пыль мелкая	0,005-0,001
Ил грубый	0,001-0,0005
Ил тонкий	0,0005-0,0001
Коллоиды	Меньше 0,0001

Отдельные группы механических элементов по-разному влияют на свойства почвы. Это объясняется неодинаковым их минералогическим и химическим составом и разными физическими и физико-химическими свойствами.

Относительное содержание в почве или породе механических элементов называется механическим составом, а количественное определение их — механическим анализом.

Классификация почв по механическому составу

*Относительное содержание в почве и породе механических элементов (фракций) называется **гранулометрическим (механическим) составом**.*

Все почвы и породы по механическому составу можно объединить в несколько групп с характерными для них физическими и химическими свойствами. В настоящее время для всех типов почве чаще используется двучленная классификация, где по содержанию физического песка и физической глины дается основное название почвы (табл. 2). Кроме основного названия почв по содержанию физического песка и физической глины введено понятие преобладающих фракций: песчаной (1,0-0,05мм), крупнопылеватой (0,05-0,01 мм), пылеватой (0,01-0,001 мм) и иловатой (мельче 0,001 мм).

Единая классификационная шкала почв по гранулометрическому (механическому) составу

Содержание физической глины (частиц < 0,01 мм), в %	Основное название разновидностей	Дополнительное название по преобладающей фракции
0-5 5-10 10-20	Рыхлопесчаная Связнопесчаная Супесчаная	Песчаные, крупнопылеватые
20-30 30-40 40-50 50-65 65-80	Легкосуглинистая Среднесуглинистая Тяжелосуглинистая Легкоглинистая Среднеглинистая	Песчаные, крупнопылеватые, пылеватые, иловатые
80-100	Тяжелоглинистая	Пылеватые, иловатые

Пример: по данным анализа гранулометрического (механического) состава почв получены следующие данные: дерново-подзолистая почва содержит, 37,3% фракции песка (1—0,05 мм), крупной пыли - 35,8%, средней и мелкой пыли - 15,4% и ила - 11,5 %. Сумма всех фракций механических элементов должна составлять 100%. Содержание физической глины 26,9%. По таблице находим основное название почвы по гранулометрическому составу – **легкосуглинистая**. Среди фракций механических элементов преобладают две фракции: песка (1—0,05 мм) 37,3% и крупной пыли 35,8%. Именно две преобладающие фракции участвуют в дополнительном названии почв по гранулометрическому составу, причем по правилу принятому в биологии преобладающая фракция ставится на последнее место. Поэтому полное название почвы будет: дерново-подзолистая **легкосуглинистая крупнопылевато-песчаная**.

При ориентировочном и более кратком определении гранулометрического (механического) состава обычно оттеняется одна какая-либо фракция. Так, все категории суглинков подразделяют на пылеватые и песчаные, в зависимости от преобладаний фракций песка (1—0,05 мм) или крупной пыли (0,05—0,01 мм). Супеси делят на пылеватые, песчаные и

гравелистые, пески — на крупнозернистые, среднезернистые и мелкозернистые.

При полевом обследовании почв учитывается и каменность. Каменность заносится в полевой дневник для территорий, где поверхность почвы покрыта камнями более чем на 5% либо объём камней в слое 0-30 см, составляет $> 5\text{ м}^3/\text{га}$.

Каменность- характеризуется степенью каменности почв по проценту покрытия поверхности камнями или по объёму камней в тридцатисантиметровом слое на гектар пашни в кубических метрах (табл. 3)

По размерам камни делятся: камни-глыбы - больше 1 м в диаметре; крупные камни - от 60 см до 1 м; средние камни - от 30 до 60 см; небольшие камни - от 10 до 30 см; мелкие камни - от 5 до 10 см; галька и щебень - от 1 до 5 см.

Таблица 3

Степень каменности

Степень каменности	Покрытие камнями поверхности почвы, %	Объём камней в слое 0-30 см, $\text{м}^3/\text{га}$	
		освоенные районы	не освоенные районы
Слабокаменистые	Менее 10	5-20	200-500
Среднекаменистые	10-20	20-50	500-1000
Сильнокаменистые	20-40	50-100	1000-1500
Очень сильно каменные	Более 60	более 100	более 1500

По положению камни делятся: поверхностные - лежат непосредственно на поверхности почвы; полускрытые - часть камней возвышается над поверхностью почвы, часть залегает в ней; скрытые - находятся целиком в почве.

По классификации Н.А. Качинского к камням относят механические элементы размером больше 3 мм. Однако по данным «Общесоюзной инструкции по почвенному обследованию и составлению крупномасштабных

почвенных карт землепользования» (1973) степень каменистости характеризуется суммарным объемом камня (не мельче 5 см в диаметре), находящегося как на поверхности, так и содержащегося в тридцатисантиметровом слое почвы ($\text{м}^3/\text{га}$).

Диагностика почв по гранулометрическому (механическому) составу

В полевых условиях и в лаборатории механический состав почв приближенно определяют по внешним признакам и на ощупь. Для точного его установления применяют лабораторные методы, позволяющие находить количество всех групп механических элементов, слагающих почву или породу. По их содержанию, пользуясь рассмотренной выше классификацией, можно безошибочно отнести исследуемую почву или породу к той или иной группе механического состава.

Все группы механического состава почв и пород (песок, супесь, суглинок песчанистый, суглинок пылеватый и т. д.) можно различать по ряду признаков. Зная эти признаки и имея соответствующий навык, можно быстро и с достаточной точностью определять механический состав в полевых условиях.

Сухой метод. Сухой комочек или щепотку мелкозема почвы испытывают на ощупь, кладут на ладонь и тщательно растирают пальцами. При необходимости плотные агрегаты раздавливают в ступке.

Механический состав почвы или породы определяется по ощущению при растирании, состоянию сухой почвы, по количеству песка следующим образом (табл. 4).

Необходимо быть внимательным при определении механического состава пылеватых суглинков и супесей. При растирании они дают ощущение мучнистости из-за большого количества крупной пыли (>40%), при этом песок не ощущается или его очень мало. Различают эти разновидности по сухому методу следующим образом.

Пылеватые супеси и легкие пылеватые суглинки образуют непрочные комочки, которые при раздавливании пальцами легко распадаются. При

растирании **супеси** производят шуршащий звук и сыпаются с руки. При растирании **легких суглинков** ощущается ясно различимая шероховатость, глинистые частицы втираются в кожу. **Средние пылеватые суглинки** также дают ощущение мучности, но производят ощущение тонкой муки со слабозаметной

Таблица 4

Органолептические признаки механического состава почвы

Механический состав	Состояние сухого образца	Ощущение при растирании сухого образца
Песок	Сыпучее	Состоит почти исключительно из песка.
Супесь	Комочки слабые легко раздавливаются	Преобладают песчаные частицы. Мелкие частицы являются примесью.
Легкий песчанистый суглинок	Комочки разрушаются с небольшим усилием	Преобладают песчаные частицы. Глинистых частиц 20—30%
Средний песчанистый суглинок	Структурные отдельности разрушаются с трудом, намечается угловатость их формы	Песчаные частицы еще хорошо различимы. Глинистых частиц примерно половина.
Тяжелый песчанистый суглинок	Агрегаты плотные, угловатые	Песчаных частиц почти нет. Преобладают глинистые частицы
Глина	Агрегаты очень плотные, угловатые	Тонкая однородная масса, песчаных частиц нет.

шероховатостью. Комки **средних суглинков** раздавливаются с некоторым усилием. **Тяжелые пылеватые суглинки** в сухом состоянии с трудом поддаются раздавливанию, образуют хорошо выраженные структурные отдельности с острыми ребрами, дают ощущение тонкой муки при растирании. Шероховатость не ощущается.

Результаты определения механического состава почв или пород в коробочных образцах полевыми методами записывают по следующей форме 2.

Форма 2

Диагностика гранулометрического (механического) состава почв и

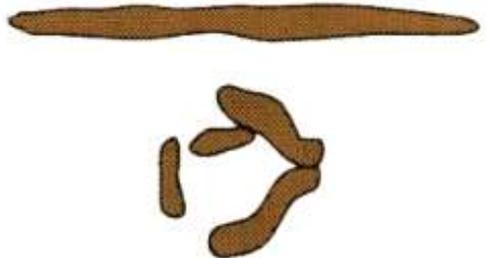
пород «сухим» методом

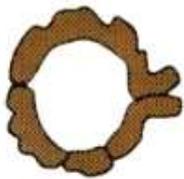
№ образца	Диагностика признака				Название почвы, породы по механическому составу
	выраженность структуры	связность	наличие песчаных частиц	наличие пылеватых частиц	

Мокрый метод. Образец растертой почвы увлажняют и перемешивают до тестообразного состояния, при котором почвы обладают наибольшей пластичностью (таблица 5).

Таблица 5

Морфология образца при определении гранулометрического состава полевым методом

№ п/п	Морфология образца при анализе (внешний вид)	Гранулометрический состав	
		Признаки	Название
1		Не образует ни шарика, ни шнура.	Песок
2		Образует шарик, который раскатать в шнур не удастся. Только зачатки шнура.	Супесь
3		Раскатывается в шнур, но последний очень непрочен, легко распадается на части при раскатывании или при взятии с ладони.	Легкий суглинок
4		Образует сплошной шнур, который можно свернуть в кольцо. Кольцо с трещинами и переломами.	Средний суглинок
5		Легко раскатывается в шнур. Кольцо с трещинами.	Тяжелый суглинок

			
6	 	Образует длинный тонкий шнур, кольцо без трещин	Глина

При определении механического состава карбонатных почв и пород применяют вместо воды 10% НС1 с целью разрушения водопрочных агрегатов. Из подготовленной почвы на ладони скатывают шарик и пробуют раскатать его в шнур толщиной около 3 мм, затем свернуть в кольцо диаметром 2—3 см. В зависимости от механического состава почвы или породы показатели «мокрого» способа будут различны.

Результаты определения гранулометрического состав записывается по форме 3.

Форма 3

Диагностика гранулометрического (механического) состава почв и пород «мокрым» методом

№ образца	Диагностические признаки			Название почвы, породы по механическому составу
	скатывание шнура	образование шнура	деформация шнура	

ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

При гранулометрическом (механическом) анализе почвенный скелет (>1 мм) разделяют на ситах, а мелкозем (<1 мм) — в различных методах определяют по-разному: используют отмучивание, аэрометрический метод и метод пипетки. В настоящее время широко применяется метод пипетки в варианте Н. А. Качинского.

Механические элементы, особенно суглинистых и глинистых почв, находятся в агрегатированном состоянии. Чтобы определить гранулометрический состав почвы, необходимо разрушить агрегаты и перевести все механические элементы в раздельночастичное состояние. Это осуществляется химическим и механическим воздействием на почву при подготовке к механическому анализу.

Химическое воздействие заключается в том, что в почве поглощенные двухвалентные катионы (кальций и магний) замещаются одновалентными. Это приводит к диспергированию почвы, которое еще больше увеличивается при кипячении с водой.

Навеску мелкозема (<1 мм) после химической обработки и кипячении пропускают через сито с отверстиями 0,25 мм. Частицы, оставшиеся на сите, высушивают, взвешивают и определяют их содержание. Механические элементы, прошедшие через сито с отверстиями 0,25 мм, собирают в цилиндр в виде суспензии. Из нее пипеткой берут пробы, на основании которых рассчитывают содержание механических элементов меньше 0,25 мм.

Принцип метода пипетки основан на зависимости, существующей между скоростями падения частиц и их размером. Если взмутить суспензию и оставить ее в спокойном состоянии, то постепенно взмученные частицы осядут. Быстрее будут осаждаться более крупные по размеру механические элементы, как более тяжелые.

Скорость падения различных по размеру частиц рассчитывают по формуле Стокса:

$$V = \frac{2}{9} r^2 \left(\frac{d_1 - d_2}{\eta} \right) g$$

где V — скорость падения частицы, см/с; r — радиус падающей частицы шарообразной формы, см; d_1 — плотность падающей частицы; d_2 — плотность жидкости, в которой оседает частица; g — ускорение силы тяжести при свободном падении тела; η — вязкость жидкости.

Зная, с какой скоростью осаждаются элементарные почвенные частицы различного диаметра, можно брать пробы почвенной суспензии с определенной глубины (по истечении различных сроков после взмучивания) и определить содержание фракций гранулометрических элементов.

Зная, с какой скоростью осаждаются механические элементы различного диаметра, можно брать пробы почвенной суспензии с определенной глубины (по истечении различных сроков после взмучивания) и определить содержание механических элементов.

Подготовка почвы к гранулометрическому анализу методом растирания с раствором пиррофосфата натрия

Подготовка почвы к гранулометрическому анализу с использованием раствора пиррофосфата натрия заключается в следующем (модификация С. И. Долгова и А. И. Личмановой).

1. Из среднего образца воздушно-сухой почвы, просеянного через сито с отверстиями 1 мм, берут навеску массой 5 г точностью до 0,0001 г и помещают в фарфоровую чашку диаметром 10—12 см.

2. Отмеривают в стаканчик 4 % раствор пиррофосфата натрия. Для некарбонатных, незасоленных, незагипсованных почв легкого гранулометрического состава берут 2,5 мл раствора на 5 г почвы; для тяжелосуглинистых, глинистых и карбонатных почв — 5 мл; для засоленных и загипсованных — 10 мл.

3. Навеску почвы смачивают по каплям 4% раствором пиррофосфата натрия до тестообразного состояния и осторожно, без нажима, разминают в течение 10 мин пестиком с резиновым наконечником.

4. Выливают в чашку с почвой остаток раствора пиррофосфата, добавляют дистиллированную воду и размешивают смесь пестиком до состояния жидкой суспензии. Готовят цилиндр объемом 500 мл, в который вставлена большая стеклянная воронка, на которую помещено сито с отверстиями диаметром 0,25 мм. Через сито почвенную суспензию из чашки с помощью стеклянной палочки

переносят в цилиндр для анализа. Размешивание с прибавлением новых порций воды продолжают до тех пор, пока вся почва не окажется перенесенной в цилиндр.

5. Почву на сите слегка протирают пальцем и тщательно промывают струей дистиллированной воды из промывалки, следя за тем, чтобы воды в цилиндре не набралось больше указанного объема (500 мл).

6. Оставшиеся на сите частицы (частицы размером 1 – 0,25 мм) смывают струей воды из промывалки в большую фарфоровую чашку, откуда декантированием водой полностью переносят в заранее взвешенный сушильный стаканчик; отстоявшуюся воду из него сливают, остаток выпаривают на этернитовой плитке, затем высушивают в сушильном шкафу при 105°C до постоянной массы и взвешивают.

7. Объем суспензии в цилиндре доводят до 500 мл и анализируют ее методом пипетки. При подсчетах из массы последней фракции ($<0,001$ мм) вычитают поправку, соответствующую содержанию в суспензии пептизатора (при внесении 10 мл 4%-ного раствора пирофосфата натрия и объеме пипетки 25 мл она составляет 0,02 г).

Пробы из цилиндра берут пипеткой объемом 25 мл с различной глубины для различных групп гранулометрических элементов (табл. 6).

Всего берут четыре пробы в такой последовательности:

- I проба с глубины 25 см; частицы $\leq 0,05$ мм
- II проба с глубины 10 см; частицы $\leq 0,01$ мм
- III проба с глубины 10 см; частицы $\leq 0,005$ мм
- IV проба с глубины 7 см; частицы $\leq 0,001$ мм.

В таблице 5 приведены сроки, в которые берут пробы для почвы с плотностью твёрдой фазы 2,60 г/см³.

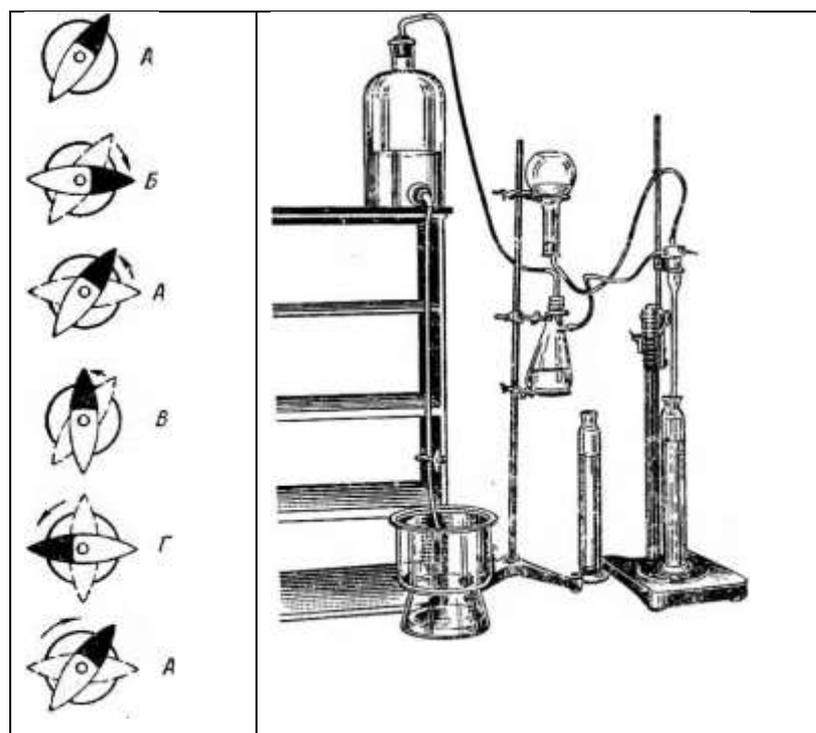


Рис. 1. **Прибор для гранулометрического анализа и схема положения крана при работе с пипеткой**

Таблица 6

Время отстаивания почвенной суспензии для взятия проб

Диаметр частиц, мм	Глубина погружения пипетки в суспензию (в см) для взятия проб	Время отстаивания при разных температурах, °С			
		12,5	15	20	30
≤ 0,05	25	139 с	130 с	115 с	92 с
≤ 0,01	10	23 мин 12 с	21 мин 45 с	19 мин 14 с	15 мин 17 с
≤ 0,005	10	1 ч 32 мин 48 с	1 ч 26 мин 59 с	1 ч 16 мин 55 с	1 ч 01 мин 10 с
≤ 0,001	7	27 ч 04 мин 12 с	25 ч 22 мин 28 с	22 ч 25 мин 57 с	17 ч 50 мин 20 с

8. Пробы берут следующим образом. Закрывают цилиндр пробкой и взмучивают почвенную суспензию десятикратным перевертыванием цилиндра вверх дном и обратно. *Необходимо обращать внимание на то, чтобы на дне цилиндра не осталось прилипших частиц почвы.* После последнего оборота цилиндр ставят на стол и сразу считают время отстаивания.

За минуту до истечения срока отстаивания цилиндр ставят под пипетку, осторожно опускают ее на заданную глубину и набирают в нее суспензию. Пробу в пипетку засасывают медленно: 25 мл суспензии при определении

фракций < 0,005 мм – 30 с; фракций < 0,01 мм – 25 с и фракций < 0,05 мм – 20 с. Особенно время взятия пробы отражается на точности учета фракций < 0,05 мм. После этого пипетку осторожно вынимают из цилиндра и суспензию из пипетки сливают в *заранее взвешенный стаканчик*. После стекания пробы промывают пипетку небольшим количеством дистиллированной воды в тот же стаканчик.

9. Взятую пробу выпаривают на этернитовой плитке до полного высыхания, высушивают в сушильном шкафу при 105°C до постоянной массы и взвешивают на аналитических весах.

10. Взяв первую пробу, суспензию в цилиндре снова взбалтывают и по истечении определенного времени берут вторую пробу и т. д. Время отстаивания отсчитывают после каждого взбалтывания. *Доливать цилиндр водой после взятия проб нельзя.*

При анализе засоленных почв может произойти полная или частичная коагуляция суспензии в цилиндре. При появлении признаков коагуляции до взятия I пробы суспензию оставляют на 1-2 сут. до полного осветления жидкости. Ее сливают и определяют в ней содержание солей (сухой остаток). Если для определения сухого остатка взято 25 мл осветленной жидкости, то из найденного в ней количества солей следует вычесть 0,02 г внесенного при подготовке пирофосфата натрия.

Массу сухого остатка солей вычитают из массы взятой навески почвы и в дальнейшем все расчеты содержания гранулометрических фракций ведут в процентах массы бессолевой навески почвы. К осадку в цилиндре вновь приливают 10 мл 4% раствора пирофосфата натрия, смесь тщательно перемешивают, доводят объем до 500 мл и суспензию анализируют методом пипетки.

Результаты взвешивания и расчёта проб или частиц записываются по форме 4.

Форма 4

Результаты данных по определению гранулометрического (механического) состава

Показатели	Крупный и средний песок (1 – 0,25мм)	Проба			
		I	II	III	IV
		Размер частиц, мм			
		< 0,05	< 0,01	< 0,005	< 0,001
Номер стаканчика					
Масса стаканчика					
Масса стаканчика с пробами или частицами					
Масса проб, частиц					
Содержание проб, частиц, %					

Расчет результатов гранулометрического анализа

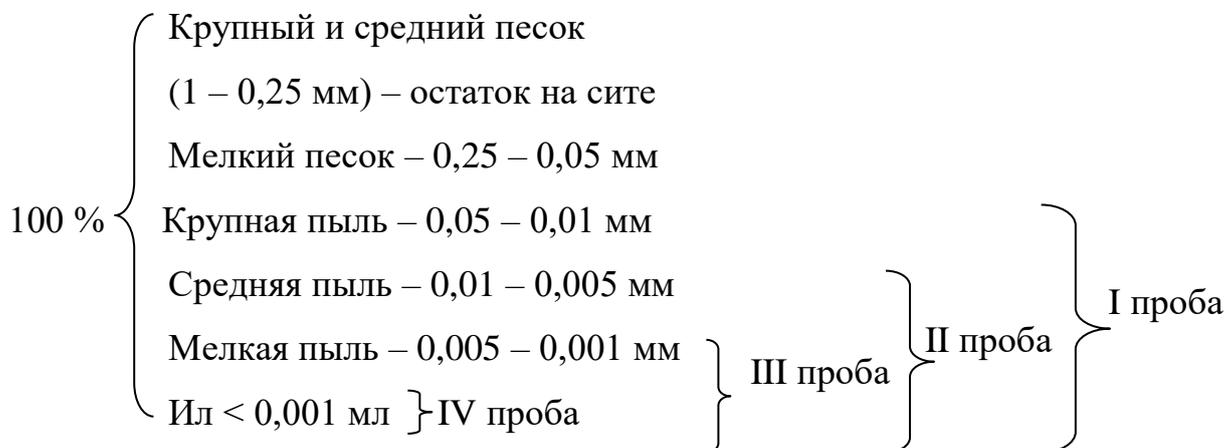
Расчет результатов этого анализа осуществляют в несколько этапов.

1. **Содержание крупного и среднего песка (1—0,25 мм)** вычисляют по формуле

$$P = \frac{m \cdot 100 \cdot K_{H_2O}}{C},$$

где P — количество крупного и среднего песка, %; m — масса частиц, оставшихся на сите, г; 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы; K_{H_2O} — коэффициент пересчета на сухую почву, C — навеска почвы, г.

2. Последующие фракции гранулометрических элементов вычисляют с учетом массы взятых пипеткой проб суспензии. Чтобы яснее представить принцип расчета, предлагается схема, указывающая, в состав какой пробы входит та или иная фракция:



Из схемы видно:

I проба включает в себя крупную, среднюю, мелкую пыль и ил,

II проба—все фракции I пробы, за исключением крупной пыли.

Поэтому, зная содержание I и II проб, можно по разности вычислить содержание **крупной пыли**.

В III пробу входят все фракции II пробы, за исключением средней пыли, поэтому по разности между II и III пробой можно вычислить содержание средней пыли.

По разности между III и IV пробой вычисляют количество **мелкой пыли**.

В IV пробу входят одни илестые частицы, поэтому ее содержание соответствует содержанию **илистой фракции**.

3. Содержание **мелкого песка** (0,25 – 0,05 мм) вычисляют по разности между суммой всех фракций (100 %) и суммой крупного и среднего песка и I пробы по формуле

$$m = 100 - (p + n_1),$$

где m —количество мелкого песка, %; p — количество крупного и среднего песка, %; n_1 — количество частиц I пробы, %.

Количество частиц I пробы вычисляют по формуле

$$n_1 = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100 \cdot K_{H_2O}}{V_1 \cdot C}$$

где m_1 — масса первой пробы, г; V — объем суспензии в цилиндре, мл; 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы; V_1 — объем взятой пробы, мл; C —навеска почвы, взятая для гранулометрического анализа, г; K_{H_2O} , — коэффициент пересчета на сухую почву.

Также рассчитывают содержание частиц II, III и IV проб, подставляя вместо m_1 соответствующую массу проб в граммах.

4. Содержание **крупной пыли** (0,05—0,01 мм) вычисляют по формуле

$$n_1 - n_2 = \% \text{ крупной пыли, где } n_1 \text{— I проба, \%}; n_2 \text{— II проба, \%}.$$

5. Содержание **средней пыли** (0,01—0,005 мм) вычисляют по формуле

$$n_2 - n_3 = \% \text{ средней пыли, где } n_2 \text{—II проба, \%}; n_3 \text{— III проба, \%}.$$

6. Содержание **мелкой пыли** (0,005—0,001 мм) вычисляют по формуле

$$n_3 - n_4 = \% \text{ мелкой пыли, где } n_3 \text{—III проба, \%}; n_4 \text{— IV проба, \%}.$$

7. Содержание **ила** (<0,001 мм) равно количеству частиц IV пробы в процентах.

Пример расчета

Для гранулометрического анализа взято 5 г воздушно-сухой почвы, $K_{H_2O} = 1,02$. Объем цилиндра 500 мл. Для выпаривания из цилиндра каждый раз бралось 25 мл суспензии.

В результате анализа были получены следующие данные: масса частиц, оставшихся на сите, – 1,3538 г;

Масса I пробы 0,1309 г, а содержание ее равно:

$$n_1 = (0,1309 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 1,02) : (25 \cdot 5) = 53,4\%$$

Масса II пробы 0,0549 г, содержание ее равно:

$$n_2 = (0,0549 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 1,02) : (25 \cdot 5) = 22,4\%$$

Масса III пробы 0,0402 г, содержание ее равно:

$$n_3 = (0,0402 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 1,02) : (25 \cdot 5) = 16,4\%$$

Масса IV пробы 0,0328, содержание ее равно:

$$n_4 = (0,0328 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 1,02) : (25 \cdot 5) = 13,4\%$$

На основании полученных данных находим содержание фракций гранулометрических элементов.

$$\text{Количество крупного и среднего песка равно: } \frac{1,3538 \cdot 1,02 \cdot 100}{5} = 27,6 \%;$$

$$\text{мелкого песка } 100 - (27,6 + 53,4) = 19,0\%;$$

$$\text{крупной пыли } 53,4 - 22,4 = 31,0\%;$$

$$\text{средней пыли } 22,4 - 16,4 = 6,0\%;$$

$$\text{мелкой пыли } 16,4 - 13,4 = 3,0\%;$$

$$\text{ила } 13,4\%;$$

$$\text{сумма } 100,0\%.$$

Полученные результаты записывают по форме 5:

Форма 5

Результаты гранулометрического анализа

Почва, генетический горизонт и глубина взятия образца, см	Гигроскопическая влажность , %	Размер механических элементов мм, и их содержание, %							Название почвы по гранулометрич ескому составу
		1 – 0,25	0,25– 0,05	0,05– 0,01	0,01– 0,005	0,005– 0,001	<0,001	<0,01	
Дерново- подзолистая А ₁ 2 – 17	2,0	25,2	19,5	32,0	8,0	3,8	11,5	23,3	Легкосуглинис таякрупнопыле вато-песчаная

На основании полученных данных даётся основное и дополнительное название почвы по гранулометрическому составу (см. форму 5).

Результаты гранулометрического анализа могут быть изображены в виде циклограммы или при наличии данных анализа почв по генетическим горизонтам – профильным методом (рис. 3.)

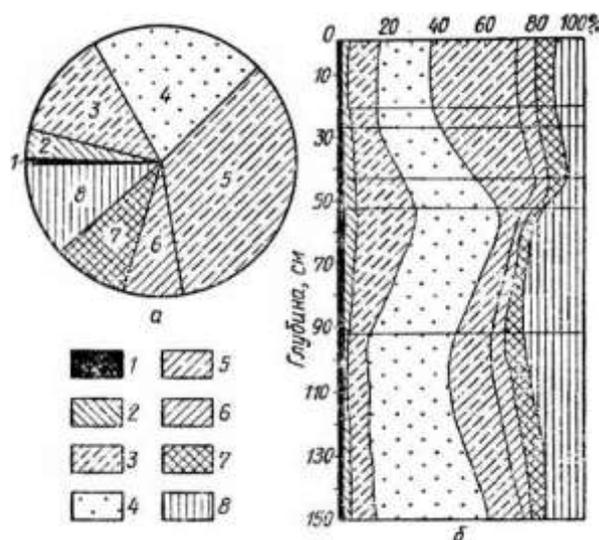


Рис. 3.Изображение гранулометрического состава циклограммой (а) и профильным методом

1 – потери при обработке; 2 – крупный песок; 3 – песок средний; 4 – песок мелкий; 5 пыль крупная; 6 – пыль средняя; 7 пыль мелкая; 8 – ил.

СТРУКТУРА ПОЧВЫ

Под структурой почвы понимают совокупность агрегатов или структурных отдельностей различной величины, формы, пористости, механической прочности и водопрочности.

Агрегаты диаметром больше 0,25 мм называют макроагрегатами, мельче 0,25 мм — микроагрегатами.

Агрономически ценной является комковато-зернистая структура с размером агрегатов от 0,25 до 10 мм, обладающих пористостью и водопрочностью. Такая структура обуславливает наиболее благоприятный водно-воздушный режим почвы. Водопрочными называются агрегаты, которые противостоят размывающему действию воды.

Агрегатный анализ методом Н.И. Саввинова

В задачу агрегатного анализа входит: 1) определение содержания агрегатов того или иного размера в пределах 0,25—10 мм; 2) выявление количества водопрочных агрегатов из выделенных структурных отдельностей.

Количество агрегатов определенного размера находят методом «сухого» агрегатного анализа, а водопрочных агрегатов — методом «мокрого» агрегатного анализа.

Метод «сухого» агрегатного анализа. Из образца нерастертой воздушно-сухой почвы берут среднюю пробу 0,5—2,5 кг. Осторожно выбирают корни, гальку и другие включения. Среднюю пробу просеивают через колонку сит с диаметром 10; 7; 5; 3; 2; 1; 0,5; 0,25 мм. На нижнем сите должен быть поддон. Почву просеивают небольшими порциями (100—200 г), избегая сильных встряхиваний. Когда сита разъединяют, каждое из них слегка постукивают ладонью по ребру, чтобы освободить застрявшие агрегаты. Агрегаты с сит переносят в отдельные фарфоровые или алюминиевые чашки. Когда всю среднюю пробу просеют, её разделяют на фракции. Каждую фракцию агрегатов отдельно собирают, взвешивают и рассчитывают ее процентное содержание от массы воздушно-сухой почвы.

Фракцию размером < 0,25 мм вычисляют по разности между массой почвы, взятой для анализа и суммы фракции >0,25 мм. За 100% принимается взятая для анализа навеска за вычетом массы включений (камни, гравий и др.). По данным сухого просеивания определяют коэффициент структурности:

$$K_{стр} = \frac{A}{B},$$

где $K_{стр}$ — коэффициент структурности; А — сумма агрегатов размером от 0,25 до 10 мм (%); Б — сумма агрегатов < 0,25 мм и комков > 10 мм (%).

Результаты записывают по следующей форме б.

Форма б

Результаты сухого агрегатного анализа

Название почвы	Генетический горизонт. Глубина взятия образца (в см)	Размер агрегатов (в мм) и их содержание (в % от массы воздушно-сухой почвы)								
		Сухое просеивание								
		>10	10-7	7-5	5-3	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,25	<0,25

Название почвы	Генетический горизонт. Глубина взятия образца (в см)	Размер агрегатов (в мм) и их содержание (в % от массы воздушно-сухой почвы)					
		Мокрое просеивание					
		>3	3-2	2-1	1-0,5	0,5-0,25	<0,25

Метод «мокрого» агрегатного анализа

Навеску почвы 50 г составляют из отсеянных структурных фракций. Из каждой фракции отвешивают на технохимических весах количество структурных отдельностей (в г), равное половине процентного содержания данной фракции в почве. Фракцию меньше 0,25 мм не включают в среднюю пробу, чтобы не забивались нижние сита при просеивании почвы. Поэтому навеска всегда бывает меньше 50 г, так как в нее не входят микроагрегаты (<0,25 мм).

Подготавливают набор из 5 сит диаметром 20 см, высотой 3 см с отверстиями (сверху вниз) 3; 2; 1; 0,5; 0,25 мм. Сита скрепляют металлическими пластинками и устанавливают в баке с водой так, чтобы над бортом верхнего сита находился слой воды 5-6 см.

Навеску высыпают в литровый цилиндр и насыщают водой, которую приливают осторожно по стенкам цилиндра, чтобы вытеснить из почвы воздух, не заземляя его (заземленный воздух разрушает агрегаты). Увлажненную почву оставляют на 10 минут в покое, после чего цилиндр доливают водой доверху. Для полного удаления воздуха цилиндр закрывают часовым стеклом, наклоняют до горизонтального положения и ставят вертикально. Когда воздух будет удален, цилиндр закрывают пробкой, следя, чтобы под ней не осталось воздуха, и быстро переворачивают вверх дном. Держат в таком положении, пока основная масса агрегатов не упадет вниз. Затем цилиндр переворачивают и ждут, когда почва достигнет дна. Так повторяют 10 раз, чтобы разрушить все непрочные агрегаты.

При последнем обороте оставляют цилиндр дном кверху, переносят к набору сит и погружают в воду над верхним ситом. Под водой открывают пробку цилиндра и, не отрывая его от воды, плавными движениями распределяют почву на поверхности верхнего сита.

Через минуту, когда все агрегаты $>0,25$ мм упадут на сито, цилиндр закрывают пробкой под водой, вынимают из воды и отставляют.

Почву, перешедшую на сито, просеивают под водой следующим образом: набор сит поднимают в воде, не обнажая оставшихся агрегатов на верхнем сите, и быстрым движением опускают вниз. В этом положении держат 2—3 секунды, чтобы успели просеяться агрегаты, затем медленно поднимают вверх и быстро опускают вниз. Сита встряхивают 10 раз, затем вынимают из бака два верхних сита, а нижние встряхивают еще 5 раз. Оставшиеся на ситах агрегаты смывают струей воды в большие фарфоровые чашки. Избыток воды в чашках сливают. Из больших чашек агрегаты смывают в заранее взвешенные маленькие чашечки, затем высушивают на водяной бане до воздушно-сухого состояния и взвешивают.

Масса фракций, умноженная на 2, дает процентное содержание водопрочных агрегатов того или иного размера. Процент агрегатов $<0,25$ мм определяют вычитанием из 100 суммы процентов полученных фракций.

По результатам агрегатного анализа вычисляют коэффициент структурности (К), под которым понимается отношение количества агрегатов от 0,25 до 10 мм (в %) к суммарному содержанию агрегатов $<0,25$ и >10 мм (в %). Чем больше величина К, тем лучше структура почвы. Диапазоны оценки следующие: более 1,5 - отличное агрегатное состояние, 1,5-0,67 - хорошее, менее 0,67 - неудовлетворительное

По количеству воздушно-сухих и водопрочных агрегатов оптимального размера С. И. Долгов и П. У. Бахтин предлагают следующую шкалу оценки структурного состояния почвы (табл. 7).

Оценка структурного состояния почвы

Содержание агрегатов 0,25—10 мм (в % от массы воздушно-сухой почвы)		Оценка структурного состояния
сухое просеивание	мокрое просеивание	
>80	>70	Отличное
80—60	70—55	Хорошее
60—40	55—40	Удовлетворительное
40—20	40—20	Неудовлетворительное
<20	<20	Плохое

МИКРО АГРЕГАТНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ Н. А. КАЧИНСКОГО

Благоприятное влияние на водно-физические свойства почв наряду с макроструктурой оказывает водопрочная, пористая микроструктура размером 0,25—0,01 мм. Поэтому для более полного представления о структурном состоянии почвы необходимо определять агрегаты меньше 0,25 мм.

Сопоставление результатов микроагрегатного и механического анализов позволяет судить о степени дисперсности почвы, прочности ее микроструктуры.

Ход анализа. Навеску 10—20 г¹ отвешивают на аналитических весах из воздушно-сухой почвы, растертой пестиком с каучуковым наконечником и просеянной через сито с отверстиями 1 мм. Почву высыпают в бутылку емкостью 500 мл, приливают 250 мл дистиллированной воды и оставляют на сутки. После этого бутылку, закрытую пробкой, встряхивают на мешалке с горизонтальными толчками (200 толчков в минуту) в течение двух часов. Затем содержимое бутылки переносят через сито с отверстиями 0,25 мм в литровый цилиндр. Оставшиеся на сите агрегаты промывают водой, переносят в предварительно взвешенную чашку.

Избыток воды сливают, остаток выпаривают на водяной бане и затем высушивают в сушильном шкафу при 105° С до постоянной массы.

¹ Для глин и тяжелых суглинков — 10 г, средних суглинков—15 г, легких — 20 г.

Объем суспензии в цилиндре доводят дистиллированной водой до 1 л и берут из него пробы пипеткой, как при механическом анализе. Расчет фракций в процентах массы сухой почвы проводят так же, как при механическом анализе.

Результаты микроагрегатного анализа записывают по следующей форме 7.

Форма 7

Результаты микроагрегатного анализа

Название почвы	Генетический горизонт. Глубина взятия образца (в см)	Диаметр фракций (в мм) и их содержание (в % от массы сухой почвы)						Фактор дисперсности по Н.А. Качинскому (в %)
		1-0,25	0,25-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	<0,001	

Факторы дисперсности и структурности почвы

Выход мелких фракций, особенно ила (<0,001 мм), при микроагрегатном анализе, выполненном без химических воздействий на почву, будет всегда меньше, чем при механическом анализе. Процентное отношение ила микроагрегатного к илу, полученному при механическом анализе, характеризует по Н. А. Качинскому степень ее распыляемости в воде или фактор дисперсности (Д):

$$Д = \frac{a}{b} \cdot 100\%$$

где: a — количество ила при микроагрегатном анализе (в %);
 b — количество ила при механическом анализе (в %).

Чем выше фактор дисперсности, тем менее прочна микроструктура. Фактор дисперсности лучших черноземов не превышает 10 %, дерново-подзолистых и каштановых почв—10—20%, у столбчатого солонца может подниматься до 60—80%.

А. Ф. Вадюнина предложила формулу расчета гранулометрического показателя структурности или фактора структурности (P) по результатам

только механического анализа:

$$\text{для гумусных почв (>2\%)} P_c = \frac{a+b}{c} \cdot 100,$$

$$\text{для малогумусных почв (<2\%)} P = \frac{a}{b+c} \cdot 100,$$

где: a — количество ила (в %); b — количество мелкой пыли (в %); c — количество средней и крупной пыли (в %).

Фактор структурности выражает процентное отношение механических фракций, обладающих цементирующей способностью к механическим фракциям, участвующим в структурообразовании как пассивный материал.

Чем выше фактор структурности, тем выше потенциальная способность к оструктуриванию.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПОЧВЫ

Почва как физическое тело состоит из трех фаз: твердой, жидкой и газообразной. Твердая фаза представлена минеральными и органическими веществами, жидкая — водой с растворенными в ней соединениями (почвенный раствор), а газообразная — почвенным воздухом.

Плотностью твердой фазы почвы называется отношение массы твердой фазы почвы в сухом состоянии к массе равного объема воды. Величина плотности твердой фазы почвы зависит от природы входящих в почву минералов и от количества органического вещества.

В среднем плотность твердой фазы у большинства почв равна 2,50—2,65 г/см³ и изменяется в зависимости от указанных причин. Чем больше гумуса содержит почва, тем меньше плотность твердой фазы. Так, чернозем с 10% гумуса имеет плотность твердой фазы около 2,4 г/см³, а дерново-подзолистая почва с 2,5% гумуса—2,6 г/см³. У торфов плотность твердой фазы зависит от степени разложения и зольности торфа и колеблется от 1,4 до 1,7 г/см³. Некоторые скелетные почвы имеют плотность твердой фазы 3,0 г/см³.

Знание плотности твердой фазы почвы необходимо для вычисления

скважности (пористости) почвы. Кроме того, величина плотности твердой фазы почвы дает некоторую ориентировку в петрографическом составе входящих в почву минералов и указывает на соотношение минеральной и органической частей.

Плотность твердой фазы почвы определяют пикнометрическим способом. Для ее вычисления надо знать объем и массу твердой фазы почвы. При пикнометрическом способе объем твердой фазы находят путем вытеснения воды взятой навеской почвы.

Ход анализа.

1. В колбу наливают около 250 мл дистиллированной воды, кипятят примерно полчаса для удаления из нее растворенного воздуха и охлаждают до комнатной температуры.

2. Берут пикнометр (или мерную колбу) на 100 мл, наливают в него до метки прокипяченную и охлажденную дистиллированную воду, измеряют температуру и взвешивают на аналитических весах.

3. Из просеянного через миллиметровое сито образца отвешивают на аналитических весах в стеклянный стаканчик или в какую-либо другую тару 9—10 г воздушно-сухой почвы. Одновременно берут навеску для определения гигроскопической влаги, если ее не определяли.

4. Из взвешенного пикнометра выливают немного больше $1/2$ объема воды и всыпают в него навеску почвы. Стаканчик, в котором находилась почва, снова взвешивают и по разности между стаканчиком с почвой и пустым стаканчиком находят массу почвы, взятой для определения плотности твердой фазы.

5. Почву и воду в пикнометре кипятят 30 минут для удаления воздуха, доливая дистиллированной водой по мере выкипания до половины его объема.

6. После кипячения пикнометр с содержимым охлаждают до комнатной температуры и доливают прокипяченную и охлажденную воду до метки, вытирают снаружи фильтровальной бумагой и взвешивают на аналитических весах. Нужно следить, чтобы температура пикнометра с водой и

почвой была одинаковой с первоначальной температурой пикнометра с водой.

Плотность твердой фазы почвы вычисляют по формуле:

$$d = \frac{A}{(B+A) - C},$$

где d — плотность твердой фазы почвы (в $\text{г}/\text{см}^3$); A — навеска сухой почвы (в г) $A = \frac{100a}{100+W}$, где a — навеска воздушно-сухой почвы (в г); W — гигроскопическая влажность (в %); B — масса пикнометра с водой (в г); C — масса пикнометра с водой и почвой (в г).

Плотностью почвы называют массу единицы ее объема в естественном сложении. При определении плотности узнают массу почвы в определенном объеме со всеми порами, имеющимися в почве. При определении же плотности твердой фазы узнают массу твердой фазы почв, занимающей сплошь весь объем, без пор. Таким образом, плотность одной и той же почвы всегда будет меньше плотности ее твердой фазы. Плотность характеризует взаимное расположение почвенных частиц и агрегатов и выражается в граммах на 1 см^3 . Она зависит от механического состава, содержания органического вещества и структурного состояния почвы.

Плотность минеральных почв колеблется от 1,0 до 1,8 $\text{г}/\text{см}^3$. В верхних горизонтах черноземных почв плотность составляет 1,0—1,2 $\text{г}/\text{см}^3$; в нижних — 1,3—1,6 $\text{г}/\text{см}^3$. У почв с небольшим содержанием гумуса плотность около 1,3—1,6 $\text{г}/\text{см}^3$. В нижних горизонтах почв с плотным сложением она составляет 1,6—1,8 $\text{г}/\text{см}^3$. Плотность целинных верховых болотных почв 0,04—0,08 $\text{г}/\text{см}^3$, старопахотных низинных болотных почв — 0,2—0,3 $\text{г}/\text{см}^3$.

При тех или иных анализах (содержание питательных веществ, определение влажности почвы и т. д.) расчеты делают обычно на 100 г твердой фазы почвы. Поскольку твердая фаза составляет от 70 до 50% объема почвы, а остальная часть приходится на поры (скважины), заполненные водой и воздухом, то расчеты на 100 г почвы не дают представления об общих запасах определяемых веществ в различных горизонтах почвы или в целом во всей ее толще. Знание плотности почвы позволяет высчитывать запасы воды, питательных веществ в пахотном или любом другом горизонте почвы. Таким образом, определение плотности почвы имеет важное агрономическое

значение.

От плотности почвы зависят водно-воздушные, тепловые и биологические свойства. С уплотнением суглинистых и глинистых почв уменьшается общая пористость и объем пор аэрации, увеличивается объем неактивных пор, в которых вода практически недоступна растениям, снижается скорость фильтрации, затрудняется распространение корней.

Чрезмерно рыхлое состояние почвы также неблагоприятно, так как почва при этом быстро иссушается, нарушается контакт семян, корней растений с почвой. Отрицательное влияние повышенной плотности на легких почвах (пески и супеси) сказывается слабее или вовсе не сказывается для ряда культур.

Н. А. Качинский предлагает следующую оценку плотности почв суглинистого и глинистого механического состава (табл. 8).

В лабораторных условиях плотность почвы определяют из рассыпного образца с нарушенным сложением почвы. Но такой метод не дает действительного представления о плотности почвы в ее естественном залегании. В полевых условиях берут в металлические цилиндры пробы почвы с ненарушенным сложением, что позволяет определять плотность почвы в естественном состоянии.

Таблица 8

Оценка плотности почв

Плотность	Качественная оценка	Плотность	Качественная оценка
<1	Почва вспушена или богата органическим веществом (дернина)	1,3—1,4	Пашня сильно уплотнена
1,0—1,1	Типичные величины для культурной свежевспаханной почвы	1,4—1,6	Типичные величины для подпахотных горизонтов
1,2	Пашня уплотнена	1,6—1,8	Сильно уплотненные иллювиальные горизонты почв

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПОЧВЫ ИЗ РАССЫПНОГО ОБРАЗЦА

1. Берут металлический цилиндр (высотой 10 см и диаметром 5 см) с сетчатым дном, кладут на дно кружок фильтровальной бумаги и взвешивают на технoхимических весах.

2. Насыпают в цилиндр почву из нерастертого образца, уплотняя его по мере наполнения (постукивают дном цилиндра о ладонь руки). Одновременно определяют влажность почвы.

3. Измеряют высоту насыпного слоя почвы, диаметр цилиндра и определяют объем почвы.

4. Взвешивают цилиндр с почвой и проводят необходимые расчеты. Находят плотность почвы по формуле:

$$d_v = \frac{m}{V}$$

где d_v – плотность, г/см³; m – масса сухой почвы, г; V – объем цилиндра, см³

$$m = \frac{100 \cdot A}{100 + W}$$

где A — масса влажной почвы (в г); W — влажность почвы (в %), если определяют плотность воздушно-сухой почвы, W — гигроскопическая влажность; V — объем цилиндра (в см³);

Объем цилиндра находят по формуле:

$$V = \pi r^2 h,$$

где π – 3,14; r – радиус цилиндра, см; h – высота цилиндра, см.

Окончательная формула имеет вид:

$$d_v = \frac{A \cdot 100}{(100 + W) \cdot V}$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПОЧВЫ В ОБРАЗЦАХ С НЕНАРУШЕННЫМ СЛОЖЕНИЕМ

1. Взвешивают на технoхимических весах металлический цилиндр (емкостью около 500 мл) с крышкой.

2. В почвенном разрезе выделяют генетические горизонты или слои, из которых будут брать пробы на плотность почвы.

3. Снимают с цилиндра обе крышки и врезают его в почву с помощью

оголовка или накрывают сверху деревянным брусом толщиной 3—4 см, а затем широким деревянным молотком вколачивают в почву так, чтобы верхний край цилиндра был точно на уровне почвы.

4. Закрывают цилиндр сверху крышкой. Почву вокруг цилиндра окапывают, подрезают снизу ножом, вынимают цилиндр из почвы. Почву с нижнего конца цилиндра срезают вровень с его краями, закрывают крышкой и очищают наружные стенки от приставшей почвы.

Пробы берут в 3—6-кратной повторности из каждого горизонта. Взяв из верхнего горизонта, берут пробы из нижележащего, для чего необходимый слой почвы снимают лопатой и образовавшуюся площадку выравнивают ножом с таким расчетом, чтобы можно было взять пробы в необходимой повторности. Одновременно берут пробы для определения полевой влажности.

5. После того как пробы взяты, взвешивают цилиндр с почвой на теххимических весах и ставят на насыщение водой для определения капиллярной влагоемкости.

Вычисляют плотность почвы, как и при определении из рассыпного образца.

ПОРИСТОСТЬ ПОЧВЫ

Между механическими элементами и агрегатами в почве имеются промежутки — поры. В них размещаются вода, воздух, микроорганизмы, корни растений. Объем пор в почве, их размер зависят от механического состава и структуры. Количество пор и соотношение их по размерам определяют важнейшие свойства почв и прежде всего водно-воздушные.

Суммарный объем пор в почве в единице объема называется **пористостью**. Общая пористость подразделяется на **капиллярную и некапиллярную пористость (поры аэрации)**.

Некапиллярные поры обычно заняты почвенным воздухом. Вода в них находится под действием гравитационных сил и не удерживается.

В капиллярных порах размещается вода, удерживаемая менисковыми

силами.

Поры, в которых находятся капиллярная вода, почвенный воздух, микроорганизмы и корни растений, называются **активными**. К **неактивным** относят поры, занимаемые связанной водой (прочносвязанная и рыхлосвязанная вода).

В агрономическом отношении важно, чтобы почвы располагали большим объемом капиллярных пор и при этом имели некапиллярную пористость не менее 20—25% от общей пористости. Если при влажности почвы, соответствующей предельной полевой влагоемкости, когда в почве находится наибольшее количество капиллярноподвешенной влаги, объем пор аэрации составляет величину меньше указанной, необходимы агротехнические или мелиоративные мероприятия по улучшению аэрации почв.

Общую пористость можно рассчитать на основании плотности твердой фазы и плотности почвы по формуле:

$$P_{\text{общ}} = \left(1 - \frac{d_v}{d}\right) \cdot 100$$

где $P_{\text{общ}}$ — общая пористость (в объемных процентах); d — плотность твердой фазы почвы, г/см³; d_v — плотность почвы г/см³.

Для оценки общей пористости суглинистых и глинистых почв Н. А. Качинский предлагает следующую шкалу (табл. 9).

Таблица 9

Оценка общей пористости почвы

Общая пористость, %	Качественная оценка
>70	Избыточно пористая. Почва вспушена
55—65	Отличная. Культурный пахотный слой
50—55	Удовлетворительная для пахотного слоя
<50	Неудовлетворительная для пахотного слоя
40—25	Чрезмерно низкая. Характерна для уплотненных иллювиальных горизонтов

ПОРИСТОСТЬ АЭРАЦИИ (ПОРЫ АЭРАЦИИ)

Пористость аэрации — это часть общей пористости почвы, заполненная воздухом. Она равна разности между объемом общей пористости и объемом воды, которая содержится в почве в момент определения пористости.

Пористость аэрации вычисляют на основании данных общей пористости, влажности и плотности почвы и выражают в процентах по отношению к объему почвы.

Пример: для расчета пористости аэрации необходимо следующие данные: $P_{\text{Общ}}$ — общая пористость (в %); W — влажность почвы, вычисленная на сухую почву; d_v — плотность почвы.

Прежде всего необходимо вычислить объем пор, занятых водой (P_w), то есть установить содержание воды в объемных процентах. Эту величину определяют по формуле:

$$P_w = d_v W.$$

Зная объем пор, занятых водой, легко вычислить пористость аэрации:

$$P_{\text{аэр}} = P_{\text{общ}} - P_w$$

ВЛАГОЕМКОСТЬ ПОЧВЫ

Свойство почвы удерживать влагу от стекания сорбционными и капиллярными силами называется водоудерживающей способностью. **Количество влаги, которое способна удержать почва, называется влагоемкостью.** В зависимости от того, в какой форме находится удерживаемая вода, различают *максимальную адсорбционную влагоемкость (МАВ), предельную полевую (наименьшую полевую) влагоемкость (ППВ), капиллярную влагоемкость (КВ) и полную влагоемкость (ПВ), или водовместимость.*

Максимальная адсорбционная влагоемкость (МАВ) — наибольшее количество прочносвязанной воды, удерживаемое сорбционными силами.

Предельная полевая влагоемкость (ППВ) — наибольшее количество

капиллярноподвешенной воды, которое может удерживать почва менисковыми или капиллярными силами после стекания всей гравитационной воды.

Капиллярная влагоемкость (КВ) — максимальное количество капиллярноподпертой воды, которое может содержаться в почве.

Полная влагоемкость (ПВ)— наибольшее количество воды, которое может вместить и удержать почва при затоплении всех пор водой.

Влагоемкость выражают в процентах массы сухой почвы, в процентах объема почвы, в миллиметрах, в кубических метрах на 1 га.

Предельная полевая влагоемкость является важнейшей характеристикой водных свойств почв. В природной обстановке она наблюдается после обильного увлажнения почв и стекания всей гравитационной влаги. При предельной полевой влагоемкости в почве имеется максимальное количество влаги, доступной растениям.

Разница между ППВ и ВЗ характеризует, по Н. А. Качинскому, **диапазон активной или продуктивной влаги.**

По А. М. Шульгину, оптимальные запасы продуктивной влаги в метровом слое почвы в период вегетации растений находятся в пределах 100—200 мм. Запас влаги в метровом слое почвы более 250 мм характеризуется как избыточный, а менее 50 мм — недостаточный.

Зная ППВ, можно вычислить **максимальную водоотдачу (МВО)** по разности между величиной полной влагоемкости (ПВ) и предельной полевой влагоемкости: $МВО = ПВ - ППВ$.

Величина ППВ используется для установления **нормы полива (М) в м³**. Для этого необходимо определить запас влаги в заданном слое почвы (W) в м³ и величину ППВ в м³.

Запас влаги в отдельном генетическом горизонте определяют по формуле:

$$W = a \cdot d_v \cdot H$$

где W – запас воды (м³/га) для слоя H; a- полевая влажность в %; d_v – плотность, г/см³; H – мощность горизонта в см.

Для пересчета запасов воды, вычисленных в м³/га, в миллиметры водного столба необходимо ввести коэффициент 0,1, так как запас воды в 1 мм водного столба равен запасу в 10 м³ воды на 1 га.

Норма полива рассчитывается по формуле:

$$M_{\text{м}^3} = \text{ППВ} - W.$$

Расходуясь на испарение и потребление растениями, капиллярно-подвешенная вода передвигается в жидкой форме к местам ее расхода в пределах всей увлажненной толщи почвы по капиллярам, сплошь заполненным водой. Но при определенном уровне влажности, характерном для каждой почвы, восходящее движение влаги по капиллярам резко затормаживается или прекращается вообще. Это обусловлено тем, что в почве исчезает сплошность заполнения капилляров водой, в связи с чем, оставаясь доступной для растений, она теряет свою подвижность.

Влажность почвы, соответствующая исчезновению сплошности заполнения капилляров, называется **влажностью разрыва капилляров (ВРК)**. Это важная почвенно-гидрологическая константа, характеризующая нижний предел оптимальной для растений влажности почвы.

В почвах величина ВРК довольно переменчива и в среднем составляет 50-70% от предельно-полевой влагоемкости. При достижении влажности почвы уровня ВРК наступает критический момент в снабжении растений влагой. Свободная вода, остающаяся в почве, сосредоточена преимущественно в наиболее мелких влагопроводящих порах, в углах стыка частиц и не контактирует со значительной частью корневой системы. Поэтому по мере уменьшения влажности почвы от ВРК к ВЗ складываются все более неблагоприятные условия для водного питания растений, в результате чего замедляется их развитие и снижается продуктивность.

Таким образом, продуктивная влага состоит из неподвижной, а поэтому малопродуктивной влаги, находящейся в диапазоне ВЗ–ВРК и подвижной, высокопродуктивной влаги, приходящейся на интервал ВРК–ППВ.

В первый период развития растений решающее значение имеют запасы продуктивной влаги в самом верхнем, пахотном слое почвы. В последующем растения потребляют влагу и из более глубоких горизонтов почвенного профиля. Ориентировочные данные для этого показателя приведены в таблице 10.

Запасы продуктивной влаги в метровом слое почвы менее 100 мм и выше 200 мм выходят за пределы оптимальных для большинства культур. Особенно негативно на их развитии отражаются избыточный (более 250 мм) и недостаточный (менее 50 мм) запасы влаги в почве.

Таблица 10

Оценка запасов продуктивной влаги (А.Ф. Вадюнина, З.А. Корчагина, 1986)

Мощность слоя почвы, см	Запасы воды, мм	Качественная оценка запасов воды
0-20	> 40	Хорошие
	20-40	Удовлетворительные
	< 20	Неудовлетворительные
0-100	> 160	Очень хорошие
	130-160	Хорошие
	90-130	Удовлетворительные
	60-90	Плохие
	< 60	Очень плохие

В диапазоне ППВ–ПВ находится гравитационная влага. Она легкодоступна для растений, но является избыточной, поскольку заполняет воздухоносные поры. В результате этого нарушается газообмен почвы и ухудшается снабжение корневых систем растений кислородом. Поэтому, такая влага будучи доступной **не является продуктивной**.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНОЙ ПОЛЕВОЙ ВЛАГОЕМКОСТИ

В поле, на типичном участке, выбирают площадку размером 2х2 м и обваловывают ее двойным кольцом уплотненных земляных валиков высотой 25—30 см. Поверхность почвы внутри площадки выравнивают и обрабатывают так, как принято для посева намеченной культуры. Подготовленную площадку заливают водой до полного насыщения почвы.

Чтобы установить количество воды, необходимое для заливки площадки из расчета промачивания почвы на заданную глубину, поступают следующим образом. Недалеко от площадки делают почвенный разрез. Определяют плотность почвы, плотность ее твердой фазы через каждые 10 см. На основании указанных характеристик вычисляют общую пористость и фактический запас воды в почвенных слоях. Результаты записывают по следующей форме 8.

Форма записи результатов анализа

Почва	Генетический горизонт и глубина взятия образца (в см)	Плотность твердой фазы	Плотность почвы	Общая пористость (в %)	Влажность		Влажность полного	
					К %	мм	В %	мм
Дерново-слабоподзолистая тяжелосуглинистая на покровном суглинке	Апах 0-10	2,60	1,1	60,0	15,0	16,5	54,5	60,0
	20-30	2,60	1,2	50,4	20,0	24,0	42,0	50,4
	30-40	2,65	1,5	43,4	20,0	30,0	29,0	43,4
	А ₂ В 40—50	2,65	1,6	40,0	20,0	32,0	25,0	40,0
	0—50	-	-	-	-	102,5	-	193,8

В нашем примере для полного насыщения почвенного слоя 0—50 см нужно 193,8 мм, или 1938 м³ воды. Фактический запас ее 1025 м³ на 1 га. Следовательно, для насыщения почвы требуется 1938—1025=913 м³ на 1 га, а на площадку в 2 м² — 0,182 м³, или 0,182 л. Учитывая потерю воды на растение, норму ее увеличивают в 1,5 раза.

Рассчитанный объем воды подают на площадку под постоянным напором воды 5 см. Слой воды 5 см поддерживают до тех пор, пока не будет израсходован весь объем воды. Когда вся вода впитается в почву, площадку закрывают клеенкой или полиэтиленовой пленкой, а сверху полуметровым слоем соломы для предохранения от испарения и оставляют для стекания гравитационной воды. Супесчаные и песчаные почвы выдерживают сутки, суглинистые и глинистые — 2—3 суток. По истечении этого срока берут почвенные пробы на влажность из разреза или буром через каждые 10 см не менее чем в трехкратной повторности.

Влажность, соответствующую предельной полевой влагоемкости, вычисляют в весовых, объемных процентах, в мм, в м³ на 1 га.

Н. А. Качинский дает следующую оценку предельной полевой

влагоемкости почвы (табл. 11).

Таблица 11

Оценка предельной полевой влагоемкости

Тяжелые по гранулометрическому составу почвы		Оценка	Легкие по гранулометрическому составу почвы
Влагоемкость в % от веса сухой почвы			
40-50	Наилучшая	Влагоемкость культурной песчаной почвы в пахотном слое 20-25 %	
30-40	Хорошая		
25-30	Удовлетворительная	Для полевых культур пригодны пески с влагоемкостью не менее 10%	
<25	Неудовлетворительная для пахотного слоя	Для лесных культур пригодны пески с влагоемкостью не менее 3-5%	

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОЙ ВЛАГОЕМКОСТИ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Ход анализа. Металлический цилиндр с почвой, который служил для определения ее плотности, помещают в специальную ванночку с водой так, чтобы сетчатое дно цилиндра стояло на фильтровальной бумаге, концы которой опущены в воду. Вода по порам бумаги передается почве, и происходит ее капиллярное насыщение.

Через каждые сутки цилиндр взвешивают на технохимических весах до тех пор, пока масса его не будет постоянной. Это укажет на то, что почва достигла полного капиллярного насыщения. На основании взвешивания и данных определения плотности почвы рассчитывают капиллярную влагоемкость в процентах по формуле:

$$KB = \frac{100(B-E)}{E}$$

где: KB — капиллярная влагоемкость (в %); B — масса почвы в цилиндре после

насыщения (в г); E — масса сухой почвы в цилиндре (в г).

Массу сухой почвы вычисляют по формуле:

$$E = \frac{100A}{100+W}$$

где A — масса воздушно-сухой почвы в цилиндре (в г); W — гигроскопическая влажность (в %).

Капиллярную влагоемкость в почве ненарушенного сложения определяют в металлическом цилиндре после установления плотности почвы с ненарушенным сложением. Крышки с цилиндра снимают. С нижней стороны надевают крышку с сетчатым дном или обвязывают цилиндр марлей и ставят для насыщения, как описано выше.

После полного капиллярного насыщения почву из цилиндра высыпают в фарфоровую чашку, быстро и тщательно перемешивают и берут 2—3 пробы в заранее взвешенный стаканчик. Средняя влажность проб будет соответствовать капиллярной влагоемкости почвы.

При определении капиллярной влагоемкости следует иметь в виду, что ее величина зависит не только от свойств почвы, но и от высоты почвенного образца, взятого для анализа. Условно характеризуют величину капиллярной влагоемкости количеством воды, которое может впитать столбик почвы высотой 10 см.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛНОЙ ВЛАГОЕМКОСТИ

Расчетный метод. Полная влагоемкость — это наибольшее количество влаги, которое содержится в почве при полном насыщении всех пор. Полную влагоемкость вычисляют по общей пористости:

$$\text{ПВ} = \frac{d-dv}{d} 100 \text{ объема почвы};$$

$$\text{ПВ} = \frac{d-dv}{d \cdot dv} 100\% \text{ массы сухой почвы},$$

где ПВ — полная влагоемкость; d — плотность твердой фазы; dv — плотность почвы.

Однако насыщение почвы до полной влагоемкости наблюдается не

всегда, так как в почве остается некоторое количество заземленного воздуха (5—8% объема почвы). Поэтому фактическая величина полной влагоемкости часто бывает меньше вычисленной по общей пористости.

Лабораторный метод. Пробу почвы в металлическом цилиндре после определения ее плотности и капиллярной влагоемкости ставят в ванночку на стеклянные отрезки палочек, наливают воду на 1—2 см выше почвы в цилиндре и оставляют на сутки. Затем, не вынимая из воды, цилиндр сверху плотно закрывают крышкой и переворачивают. Потом вынимают из воды, снимают сетчатое доньшко, закрывают крышкой и взвешивают на теххимических весах. Полную влагоемкость вычисляют по формуле:

$$ПВ = \frac{a-b}{b} 100,$$

где ПВ — полная влагоемкость (в %); a — масса почвы в цилиндре после наполнения водой (в г); b — масса сухой почвы в цилиндре (в г).

Массу сухой почвы в цилиндре вычисляют по формуле:

$$m_c = \frac{100 \cdot m_b}{100 + W}$$

где: m_c — масса сухой почвы, г; m_b — масса влажной почвы, г.

РАСЧЕТ ЗАПАСОВ ВЛАГИ В ПОЧВЕ

Запасы воды в отдельном горизонте или слое почвы определенной мощности определяют по формуле:

$$B = W \cdot d_v \cdot h,$$

где B — запас воды ($m^3/га$) в определенном слое почвы; W — влажность почвы, %; d_v — плотность почвы, $г/см^3$; h — мощность горизонта или слоя почвы, см.

В связи с тем, что выпадающие осадки измеряют в миллиметрах водного столба, целесообразно запасы влаги в почве выражать также и в этих единицах. Поскольку запас воды в 1 мм на площади 1 га соответствует $10 m^3$, то вычисления производят по формуле:

$$B_{мм} = W \cdot d_v \cdot h \cdot 0.1$$

Для определения запаса влаги в мм или м³/га в заданной толще почвы производят вычисления по отдельным горизонтам и суммируют полученные результаты для необходимого слоя:

$$ЗВ_{м^3/га} = (W_1 \cdot d_{v1} \cdot h_1) + (W_2 \cdot d_{v2} \cdot h_2) + \dots + (W_n \cdot d_{vn} \cdot h_n),$$

где ЗВ – запас влаги; W₁, d_v, h₁ – соответственно влажность, плотность и мощность первого слоя; W₂, d_{v2}, h₂ – второго и т.д.

При оценке запасов влаги в почве различают: общий запас влаги (ОЗВ), запас недоступной влаги (ЗНВ) и запас продуктивной влаги (ЗПВ).

Для расчета ОЗВ используют ППВ, ПВ, КВ или полевую влажность почвы (ВП). Последний показатель в отличие от почвенно-гидрологических констант не является постоянной величиной и характеризует влажность почвы в определенный момент времени.

Общий запас влаги дает представление о количестве всей воды, содержащейся в почве, включая и недоступную для растений. Поэтому, после того, как найден общий запас влаги, рассчитывают запас недоступной влаги. Его вычисляют аналогично общему запасу, но с использованием значений влажности завядания в тех же горизонтах:

$$ЗНВ = (ВЗ_1 \cdot d_{v1} \cdot h_1) + \dots + (ВЗ_n \cdot d_{vn} \cdot h_n).$$

По разности между ОЗВ и ЗНВ находят количество продуктивной влаги в почве.

$$ЗПВ = ОЗВ - ЗНВ$$

Наивысшему увлажнению почвы в полевых условиях при свободном стоке гравитационной влаги соответствует предельно-полевая влагоемкость. Разница между ППВ и ВЗ представляет собой **диапазон продуктивной (активной) влаги (ДПВ)** в почве.

$$W_{д.а.в.} = ППВ - ВЗ$$

Величина, равная разности между предельно-полевой влагоемкостью и фактической влажностью почвы в определенный момент времени, характеризует **дефицит влаги (ДВ)** в почве.

$$W_{д.в.} = ППВ - ВП$$

Диапазон активной влаги и дефицит влаги могут быть выражены как в %, так и м³/га и мм. Расчет их запасов проводят аналогично ОЗВ и ЗНВ, подставляя в формулу соответствующие показатели.

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЧВ

При крупномасштабных почвенных исследованиях для различных типов принято выполнять следующие виды анализов (по общесоюзной инструкции по крупномасштабному картированию 1973 г.).

В кислых почвах (подзолистые, серые лесные, бурые лесные, болотно-подзолистые и др.) определяют гигроскопическую влажность; гранулометрический (механический) состав по Качинскому; гумус по Тюрину; валовое содержание азота по Кьельдалю; рН водной и солевой суспензии потенциметрически со стеклянным электродом; поглощенные основания (Ca^{2+} , Mg^{2+}) по Гедройцу с использованием трилона «Б»; поглощенный H^+ по Гедройцу; гидролитическую кислотность по Каппену; обменную кислотность по Соколову.

В нейтральных почвах (черноземы, каштановые, коричневые и др.) определяют гигроскопическую влажность; гранулометрический (механический) состав по Качинскому (в карбонатных почвах подготавливают почву с применением пирофосфата натрия); содержание гумуса по Тюрину с использованием фенилантраниловой кислоты; валовое содержание азота по Кьельдалю; рН водной суспензии потенциметрически со стеклянным электродом (в некарбонатных почвах устанавливают и рН солевой суспензии); поглощенные основания (Ca^{2+} , Mg^{2+}) по Гедройцу с применением трилона «Б» (в некарбонатных почвах); в карбонатных почвах емкость поглощения по Бобко — Аскинази в модификации Грабова и Уваровой; поглощенный натрий по Гедройцу или вытеснением уксуснокислым аммонием (при предположении наличия солонцеватости) с конечным установлением содержания натрия пламеннофотометрически; CO_2 карбонатов по Гейслеру — Максимум;

сокращенную водную вытяжку с определением плотного остатка, $\text{HCO}_3^- \cdot \text{CO}_3^-$, Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} (при предположении наличия засоления).

В солонцах и солончаках определяют гигроскопическую воду; гранулометрический (механический) состав (с применением пирофосфата натрия); содержание гумуса по Тюрину с применением фенилантраниловой кислоты (в случае хлоридного засоления предварительно отмывают соли); pH водной суспензии потенциметрически со стеклянным электродом; водную вытяжку с определением плотного остатка: $\text{HCO}_3^- \cdot \text{CO}_3^-$, Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ; поглощенный натрий по Гедройцу или вытеснением уксуснокислым аммонием (с конечным определением натрия на пламенном фотометре); емкость поглощения по Бобко — Аскинази в модификации Грабарова и Уваровой; гипс; CO_2 карбонатов по Гейслеру — Максимюк.

В торфяных, перегнойно-торфяных почвах и торфяных горизонтах других почв определяют: гигроскопическую воду; валовое содержание азота по Кьельдалю; pH водной и солевой суспензии потенциметрически, со стеклянным электродом; гидролитическую кислотность по Каппену; обменную кислотность по Соколову; потерю от прокаливания и анализ золы (находят количество CaO , K_2O , P_2O_5).

Подвижные фосфаты в подзолистых, дерново-подзолистых и серых лесных почвах определяют по Кирсанову; в черноземах — по Чирикову и Труогу; в карбонатных почвах (сероземах, каштановых, бурых) — по Мачигину; в красноземах и желтоземах — по Аррениусу в модификации Гинзбург.

Обменный калий в подзолистых, дерново-подзолистых, серых лесных почвах и черноземах (некарбонатных) определяют по Масловой; в карбонатных почвах (сероземах, каштановых, бурых, черноземах) — по Гусейнову или Протасову.

pH солевой суспензии в кислых почвах устанавливают потенциметрически со стеклянным электродом или колориметрически, pH водной суспензии в щелочных почвах — потенциметрически со стеклянным

электродом.

Для специальных исследований набор анализов значительно шире, он включает валовой анализ, определение фракционного состава гумуса, буферности, минералогического состава и др.

В агрохимических лабораториях для контроля за качеством анализов проводят контрольное определение 10% проб от общего количества исследуемых образцов. В научной работе все анализы выполняют в трехкратной повторности, при методических исследованиях повторность увеличивают до 5—10 и более. Допустимые расхождения между результатами параллельных определений при анализе биологических объектов не должны превышать относительной ошибки 7%;

$$P = \frac{100 (M - Mi)}{M}$$

При трех и более повторностях вычисляют показатель точности P_T :

$$P_T = \frac{100m}{M}$$

Для определения P предварительно вычисляют m и σ по формулам:

$$m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}; \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum a^2}{n-1}},$$

где M — средняя арифметическая величина; M_i — величина параметра для отдельного определения; m — ее ошибка; n — число повторностей; σ — квадратическое отклонение; a — величина отклонения единичного определения от средней арифметической.

Для основных анализов приняты следующие допустимые расхождения между результатами параллельных определений (табл. 12).

Методы валового анализа отличаются более высокой точностью, однако некоторые из них имеют довольно большую относительную погрешность. Так, погрешность весовых методов в относительных процентах равна $\leq 0,01$; объемных методов $\approx 0,2\%$; фотометрического метода—1—4%; люминесцентных методов — 5—20%; спектральных эмиссионных—10—30%; рентгеноспектрального — 10—20%; полярографии $\pm 1\%$;

фотоэлектроколориметрии $\pm 2\%$.

Таблица 12

Допустимые расхождения между результатами параллельных определений

Определения	Допустимые отклонения
рН колориметрически	$\pm 0,2$ ед. рН
P ₂ O ₅ фотоэлектроколориметрически	$\pm 10\%$
K ₂ O пламеннофотометрически	$\pm 10\%$
Гидролитическая кислотность по Каппену	$\pm 10\%$
Сумма поглощенных оснований по Каппену: а) при <10 м.-экв. на 100 г	± 1 м.-экв.
б) при >10 м.-экв. на 100 г	± 2 м.-экв.
Поглощенные Са, Mg, Наобъемным методом	$\pm 10\%$
Наобъемным или пламеннофотометрическим методом	$\pm 10\%$
Емкость обмена в карбонатных почвах	$\pm 10\%$
Гипс в водной или солянокислой вытяжке	$\pm 10\%$
Гумус методом Тюринга в модификации Симакова	$\pm 10\%$
Валовой азот	$\pm 5\%$

В почвоведении принято результаты и вычисления всех химических анализов выражать в пересчете на сухую почву, высушенную при 105°С. Часто в литературе используется термин «абсолютно-сухая» наряду с термином «сухая». Называть высушенную почву при 105° абсолютно сухой не совсем правильно, поскольку в ней содержится некоторое количество воды, выделяемой при более высокой температуре.

При пересчетах следует помнить, что в почвоведении при вычислении массовой доли воды (влажности) за 100% принимают массу высушенной при 105°C, а не воздушно-сухой почвы.

Коэффициент пересчета результатов анализа на сухую навеску (почву) рассчитывается по формуле:

$$K_w = \frac{100+W}{100} \text{ или } \frac{100}{100-W},$$

где W — влажность (массовая доля влаги) воздушно-сухой почвы (%).

Массу сухой почвы (навески) можно найти по формуле:

$$m_c = m_{ec} \frac{100-W}{100}, \text{ или } m_{ec} \frac{100}{100+W},$$

где m_c — масса сухой навески (г); m_{ec} — масса воздушно-сухой навески (г); W — массовая доля влаги (%).

В научной литературе часто используют пересчеты на прокаленную (при 750-800°C), безгумусную и бескарбонатную навеску.

Коэффициенты пересчета результатов анализа на прокаленную, безгумусную, и бескарбонатную навески рассчитывают аналогично:

$$K_{nn} = \frac{100}{100-nn}, K_{гум} = \frac{100}{100-гум},$$
$$K_{Ca} = \frac{100}{100-Ca},$$

где nn — потеря от прокаливания; $гум$ — массовая доля гумуса; Ca — массовая доля карбонатов, выраженные в % на сухую почву.

В аналитической практике в случае применения растворов для титрования с молярной концентрацией эквивалентов веществ, отличающихся от стандартных растворов (когда растворы приготовлены не из фиксаналов), при расчетах результатов анализов используются или фактические молярные концентрации эквивалентов веществ (H), или вводятся поправки к титру (K), которые рассчитываются по формуле:

$$K = \frac{H_{\phi}}{H_{cm}}$$

где K — поправка к титру; H_{ϕ} — фактическая молярная концентрация эквивалентов вещества (ммоль/мл); $H_{ст}$ — стандартная молярная концентрация эквивалентов вещества (ммоль/мл).

В таблицах 13 и 14 приведены рекомендации для приготовления наиболее часто встречаемых растворов с разной концентрацией.

Таблица 13

Объем (мл) или масса (г) вещества для приготовления 1 л растворов с разной концентрацией (по Аринушкиной, 1970)

Исходное вещество			Молярная концентрация эквивалентов						
Формула	Молярная масса, г/моль		1	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
	вещества	эквивалента							
H ₂ SO ₄ (1,84)	98,08	49,04	28	14	5,6	2,8	1,4	0,56	0,28
HCl (1,19)	36,46	36,46	82	41	16,4	8,2	4,1	1,64	0,82
KMnO ₄ в кислой среде	158,03	31,61	-	-	-	3,16	1,58	0,63	0,32
NaOH	40,00	40,00	40,00	20,00	8,00	4,00	2,00	0,80	0,40
AgNO ₃	169,89	169,89	-	-	-	17,00	8,50	3,40	1,70
FeSO ₄ · (NH ₄) ₂ SO ₄ · 6H ₂ O (соль Мора)	392,16	392,16	-	-	78,40	39,20	19,60	7,84	3,92
K ₂ Cr ₂ O ₇	294,22	49,04	-	-	9,81	4,90	2,45	0,98	0,49
Комплексон III (ЭДТА)	372,25	372,25	-	-	-	37,22	18,61	7,44	3,72

Таблица 14

Объемы кислот и аммиака (мл), необходимые для приготовления 1 л растворов с разной массовой концентрацией (по Аринушкиной, 1970)

Исходное вещество			Массовая концентрация, %					
Формула	Плотность при 15°C, г/см ³	Концентрация, %	25	20	10	5	2	1
HCl	1,19	37,23	634,8	496,8	236,4	115,2	45,5	22,6
H ₂ SO ₄	1,84	95,6	167,7	129,9	60,6	29,3	11,5	5,6
HNO ₃	1,40	65,6	313,0	243,6	115,0	56,0	22,0	10,8
CH ₃ COOH	1,05	99,5	247,8	196,7	97,1	48,2	19,2	9,0
NH ₄ OH	0,91	25,0	1000	814,0	422,0	215,4	87,2	43,7

Единицы измерения уровней показателей

В почвоведении и агрохимии в качестве основных единиц уровней показателей чаще всего используют единицы массы и единицы количества вещества.

В 1960 г. 11-я Генеральная конференция по мерам и весам приняла Международную систему единиц — СИ (Système International d'Unités — SI).

В СИ основной единицей массы является килограмм, грамм и миллиграмм — дольные единицы килограмма. В почвоведении часто используют единицы, характеризующие массовую долю какого-либо вещества или элемента в почве. Под массовой долей понимается отношение массы компонента, содержащегося в системе, к общей массе этой системы. Массовую долю выражают в % (сотая доля, %), промиллях (тысячная доля, ‰), миллионных долях (млн^{-1} , в англоязычной литературе — ppm — parts per million). Единицы ppm широко используются для оценки малых концентраций веществ в иностранной литературе.

Для оценки эквивалентных соотношений между реагирующими или содержащимися в почвах компонентами используют не единицы массы, а единицы количества вещества. Основной единицей количества вещества в СИ является моль (mol), дольные единицы — децимоль (дмоль, dmol), сантимоль (смоль, smol), миллимоль (ммоль, mmol) и микромоль (мкмоль, μmol). Перечисленные дольные единицы соответствуют 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-6} доле моля.

В соответствии с СИ моль — единица количества вещества, состоящая из столько же структурных элементов, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода — (^{12}C), а именно — $6,022 \cdot 10^{23}$. Эквивалентом называют реальную или условную частицу, которая может быть эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Единицей количества вещества эквивалента также является моль.

Молярная масса вещества рассматривается как масса, отнесенная к количеству вещества. Единицей молярной массы в СИ является $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, или кг/моль , (г/моль , г/смоль , г/ммоль). Например, молярная масса $\text{Ca}^{2+} = 40,08$ г/моль ($0,040$ г/моль), молярная масса CaCl_2 составляет $110,99$ г/моль ($0,111$ г/ммоль).

Для пересчета количества вещества в исследуемой системе в его массу число молей вещества необходимо умножить на величину его молярной массы. Например, 1 кг почвы содержит 5 ммоль CaCl_2 , что равно $0,555$ г CaCl_2 в 1 кг почвы.

Молярная концентрация вещества рассматривается как число молей вещества, деленное на объем раствора и выражается в моль/л (или $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$).

Емкость катионного обмена, гидролитическую кислотность, сумму обменных оснований в системе СИ выражают в ммоль (+) / 100 г почвы. Необходимо помнить, что ммоль — эквивалент (система СИ) численно равен миллиграмм — эквиваленту (прежняя и используемая в настоящее время в России система).

Для оценки удельной электрической проводимости почвенных растворов в системе СИ используется единица сименс на метр (См/м , дСм/м , мСм/см , $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, $\text{dS} \cdot \text{m}^{-1}$, $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$).

В настоящем пособии параллельно используются единицы измерения прежней системы, применяемые в настоящее время в почвенно-агрохимических лабораториях, и единицы системы СИ. Когда используются единицы СИ, следует пояснение (в СИ).

ГУМУС ПОЧВЫ

Гумусом почвы называют сложный динамический комплекс органических соединений, образующихся при разложении и гумификации органических остатков в почве.

Гумус содержит: 1) обширную группу негумифицированных веществ, органических остатков и продуктов их распада; 2) группу гумусовых веществ,

составляющих главную и специфическую часть гумуса.

Существующие методики позволяют определять как отдельные группы гумусовых веществ, так и суммарное их содержание.

При определении суммарного содержания гумуса учитывают все формы органического вещества почвы. Поэтому при подготовке ее к анализу тщательно отбирают корешки и все видимые органические остатки с тем, чтобы по возможности исключить органические вещества негумусовой природы.

Классический метод определения гумуса почвы разработан русским ученым Г. Г. Густавсоном². Этот метод основан на сухом сжигании гумуса до углекислого газа при прокаливании почвы. CO₂ собирают, взвешивают и по его количеству вычисляют содержание гумуса.

В настоящее время в практике лабораторных работ для определения гумуса минеральных почв применяют метод Тюрина, основанный на сжигании органического вещества мокрым способом. Для вычисления количества органического вещества в торфяных почвах определяют потери при прокаливании (ППП).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМУСА МЕТОДОМ И. В. ТЮРИНА

Метод И. В. Тюрина отличается простотой, точностью и быстротой определения гумуса. Его широко применяют при массовых анализах почв.

Метод И. В. Тюрина* основан на окислении гумуса 0,4 н. раствором двуххромовокислого калия (K₂Cr₂O₇), приготовленного на серной кислоте, разведенной в воде в объемном отношении 1:1. По количеству хромовой кислоты, пошедшей на окисление гумуса, судят о его количестве.

Этим методом нельзя определять гумус в почвах, сильно засоленных хлоридами, а также содержащих закисное железо и большое количество марганца (получаются завышенные результаты). Карбонаты в почве не мешают определению гумуса.

²Густавсен Г. Г. Двадцать лекций агрономической химии. М., Сель-хозгиз, 1937.

Содержание гумуса, найденное по методу Тюрина, составляет 85-95% от количества, определяемого методом сухого сжигания по Густавсону. Для более полного окисления углерода органических соединений раствором дихромата калия И.В. Тюрин рекомендовал использовать в качестве катализатора 0,1-0,2 г Ag_2SO_4 . В этом случае окисляется 95-97% углерода органических соединений, однако в практике массовых анализов катализатор обычно не применяется.

Ход анализа.

1. Из подготовленной для определения гумуса и азота почвы берут навеску на аналитических или торзионных весах. Величина ее зависит от содержания гумуса в анализируемой почве: чем больше в ней гумуса, тем меньше навеска (табл. 15). При взвешивании на аналитических весах навеску почвы следует брать во взвешенную сухую пробирку.

Таблица 15

Навеска почвы для определения гумуса

Содержание гумуса (в %)	Навеска (в г)
>10	0,1
10—5	0,2
5—1	0,3
1—0,5	0,4
<0,5	0,5

2. Навеску почвы высыпают осторожно, не распыляя, на дно конической колбы объемом 100 мл.

3. Приливают в колбу с почвой из бюретки точно 10 мл (при содержании гумуса >10% следует приливать 15 мл) 0,4 н. раствора двухромовокислого калия, растворенного в серной кислоте, и содержимое осторожно перемешивают круговым движением колбы.

4. В горло колбы вставляют маленькую воронку, которая служит холодильником, ставят колбу на асбестовую сетку и нагревают жидкость на слабом пламени газовой горелки (или на электрической плитке). По мере нагревания из жидкости выделяются мелкие пузырьки CO_2 , которые при

закипании жидкости (что наблюдается через 3—5 минут) будут более крупными. Отмечают время начала закипания и умеренное кипячение продолжают 5 минут. Следят за колбой и не допускают бурного кипения, сопровождающегося выделением паров через воронку. При сильном и продолжительном кипячении увеличивается концентрация серной кислоты, что может привести к разложению хромовой кислоты, а отсюда и к неверным результатам анализа.

5. После кипячения колбе дают остыть, и ее содержимое переносят в колбу емкостью 500 мл. Сначала обмывают и вынимают воронку, а затем наливают в колбу на 100 мл дистиллированной воды и содержимое переливают в большую колбу на 500 мл, куда предварительно наливают около 100 мл дистиллированной воды. После этого маленькую колбу несколько раз ополаскивают водой, выливая ее каждый раз в большую колбу, пока в ней не соберется около 300 мл раствора.

6. К полученному в большой колбе раствору прибавляют 10 капель 85%-ной фосфорной кислоты и 8 капель дифениламина, все тщательно перемешивают и оттитровывают остаток хромовокислого калия (хромовой кислоты), 0,2 н. раствором соли Мора до перехода цвета раствора из бурого в зеленый.

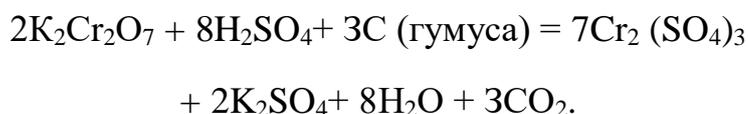
В начале титрования жидкость приобретает темно-красно-фиолетовую (бурю) окраску, которая перед концом титрования переходит в интенсивно-синюю, а в конце титрования — серовато-зеленоватую. При небольшом избытке соли Мора жидкость приобретает ярко-зеленую окраску. До перехода бурой окраски в синюю соль Мора надо приливать небольшими порциями, а после появления синей окраски и до ее перехода в зеленую — по каплям, тщательно перемешивая раствор в том и другом случае.

7. Дифениламин прибавляют как индикатор, а фосфорная кислота, устраняя влияние ионов окисного железа, обуславливает резкий переход синей окраски в зеленую.

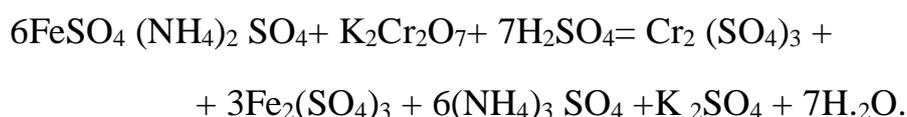
По окончании титрования отмечают и записывают число миллилитров соли

Мора, пошедшей на титрование остатка хромовокислого калия.

При нагревании хромовокислого калия в серной кислоте в присутствии гумуса почвы происходит окисление последнего до CO_2 :



При титровании солью Мора избытка хромовокислого калия (не израсходованного на окисление гумуса) происходит реакция:



8. Устанавливают, сколько соли Мора идет на титрование 10 мл раствора хромовокислого калия в серной кислоте (холостое определение) 3.

Содержание органического углерода вычисляют по формуле:

$$C = \frac{(a-b)K_M 100 \cdot 0,003 K_{H_2O}}{P}$$

где: С — содержание органического углерода (в % массы сухой почвы); а — содержание соли Мора, пошедшее на холостое титрование 10 мл хромовокислого калия (пункт 8); b — количество соли Мора, пошедшее на титрование остатка хромовокислого калия (пункт 7); K_M — поправка к титру моли Мора; 0,0003 — количество органического углерода, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора соли Мора в г. Применяя 0,2 н. раствор соли Мора, количество органического углерода, соответствующее 1 мл соли Мора, равно 0,0006 (в формуле нужно умножить на 0,0006); K_{H_2O} — коэффициент гигроскопичности для пересчета на сухую почву; P — навеска воздушно-сухой почвы (в г).

Вычисляют процентное содержание гумуса из расчета, что в его составе содержится в среднем 58% органического углерода (1 г углерода соответствует 1,724 г гумуса)

$$\text{Гумус (\%)} = C(\%) \cdot 1,724$$

Реактивы. 0,4 н. раствор двуххромовокислого калия в разбавленной серной кислоте (1:1), 0,2 н. раствор соли Мора, 85%-ный раствор ортофосфорной (H_3PO_4) кислоты, раствор дифениламина (C_6H_5)₂NH) в серной кислоте.

3 10 мл раствора хромовокислого калия выливают в полулитровую колбу. Добавляют 300 мл дистиллированной воды, фосфорной кислоты и дифениламина в таких же количествах, как и при определении гумуса, и титруют солью Мора до приобретения раствором грязно-зеленого цвета.

Так как соль Мора готовят вдвое слабее (0,2 н.), то на 10 мл 0,4н. хромовокислого калия ее идет обычно около 20 мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМУСА ПО И. В. ТЮРИНУ В МОДИФИКАЦИИ В. Н. СИМАКОВА

Ход анализа. На аналитических (или торзионных) весах берут навеску почвы, подготовленной для определения общего гумуса, с точностью до третьего знака. Рекомендуется придерживаться следующих навесок, представленных в таблице 16.

Навески почв переносят в сухие чистые конические колбочки объемом 100 мл и приливают к ним из бюретки точно по 10 мл 0,4 н. раствора хромовой смеси.

Таблица 16

**Навеска почвы для определения гумуса(Пономарева В.В.,
Плотникова Т.А., 1980)**

Окраска почвы	Предполагаемое содержание гумуса, %	Навеска почвы, г.
Белесая	<1	1
Серовато-белесая или бурая	1-2	1-0,5
Светло-серая или буровато-серая	2-4	0,5-0,2
Серая	4-7	0,2-0,15
Темно-серая	7-10	0,15-0,1
Черная	10-15	0,1-0,05

Хромовая смесь – густая вязкая жидкость. Если ее приливать быстро, то часть реактива останется на стенках бюретки, что приведет к большой неточности результатов анализа. Хромовую смесь нужно приливать медленно, с такой скоростью, чтобы были видны падающие капли. Носик бюретки должен прикасаться к горлышку колбы во избежание разбрызгивания реактива при свободном падении капель.

Колбы закрывают маленькими воронками или пробкой - холодильником и ставят на предварительно разогретую плитку. С момента появления крупных пузырьков газа раствор должен умеренно кипеть точно 5 мин. Не следует принимать за начало кипения интенсивное выделение мелких пузырьков поглощенного почвой воздуха, которое происходит еще до закипания. Кипение всегда должно быть более и или менее одинаковым по интенсивности: не

слишком бурным и не слишком слабым, а пузырьки чуть больше макового зернышка. **Кипение не должно сопровождаться выделением пара из воронки.**

В процессе кипения раствор хромовой смеси изменяет свою окраску от красновато-коричневой до буровато-коричневой, а иногда и зеленой. **Зеленый цвет хромовой смеси после окончания кипячения свидетельствует о том, что дихромата калия не хватило для полного окисления гумуса почвы. В этом случае анализ нужно повторить с меньшей навеской почвы.**

По истечении времени кипения колбы снимают с плитки и охлаждают. Воронку или пробку-холодильник, а также стенки колбы обмывают из промывалки дистиллированной водой, разбавляя раствор в колбе в 2-3 раза. Добавляют 5-6 капель индикатора (0,2% раствор фенилантраниловой кислоты) и титруют непрореагировавший остаток хромовой смеси 0,2 н. раствором соли Мора до перехода буровато-коричневой окраски сначала в фиолетовую, а затем в зеленую. Окраска хромовой смеси, особенно в конце титрования, меняется очень резко, поэтому титровать необходимо осторожно и все время энергично перемешивать содержимое колбочки круговыми движениями. Переход фиолетовой окраски в зеленую происходит от одной капли раствора соли Мора.

В строго аналогичных условиях проводят холостое определение в 2-х кратной повторности, добавляя в колбу вместо анализируемой почвы около 0,1 г прокаленной почвы или пемзы.

Наиболее достоверные результаты анализа получаются в тех случаях, когда разница между холостым и испытуемым титрованием составляет не меньше 2-4 и не больше 8-10 мл 0,2 н. раствора соли Мора. В противном случае навески почв были взяты неправильно. Тогда при повторном определении гумуса в первом случае навески почв нужно увеличить в 2-3 раза, а во втором – уменьшить в 1,5-2 раза.

Содержание органического углерода вычисляют по формуле:

$$C, \% = \frac{(V_1 - V_2) \cdot n \cdot 0,003 \cdot 100 \cdot K_{H_2O}}{m},$$

где С% – содержание углерода в почве, % от массы почвы; V₁ – количество раствора соли Мора, израсходованное на титрование 10 мл хромовой смеси в холостом опыте, мл; V₂ – количество раствора соли Мора, пошедшее на титрование хромовой смеси анализируемого образца, мл; н. – нормальность раствора соли Мора; 0,003 – молярная масса эквивалента углерода, г/моль; К_{н2о} – коэффициент пересчета на сухую почву; 100 – множитель для пересчета на 100 г почвы; m – навеска почвы, г.

Пример расчета. Навеска почвы, взятая для определения содержания гумуса, равна 0,325 г. На титрование холостой пробы пошло 22,6 мл раствора соли Мора, на титрование анализируемого образца затрачено 12,8 мл раствора соли Мора. Нормальность раствора соли Мора – 0,198. Коэффициент пересчета на сухую почву равен 1,04. Содержание органического углерода равно:

$$C = \frac{(22,6 - 12,8) \cdot 0,198 \cdot 0,003 \cdot 100 \cdot 1,04}{0,325} = 1,86\%.$$

Содержание гумуса равно:

$$\text{Гумус} = 1,86 \cdot 1,724 = 3,21\%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДГУМУСОВОЙ ФРАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Предгумусовая фракция органических веществ (детрит) состоит из органических веществ различной степени гумификации, прочно связанных с минеральной частью почвы. Это наиболее мобильная часть гумуса. Метод основан на отделении этой фракции с помощью тяжелых жидкостей (бромформ, тетрабромэтан, йодометилен, смесь йодистого калия и йодистого кадмия и др.) плотностью 1,8—2,0 г/см³. Сущность метода заключается в том, что при смешивании образца с тяжелой жидкостью частицы, плотность которых меньше или равна плотности жидкости, всплывают на поверхность, а более плотные остаются в осадке.

Содержание углерода предгумусовой фракции органических веществ определяют по разности между содержанием углерода в исходной почве и его содержанием в той же почве после отделения предгумусовой фракции.

Ход анализа.

1. Почву, пропущенную через сито с отверстиями 1 мм (30—40 г), растирают, просеивают через сито с отверстиями 0,25 мм и берут навеску 10 г на технических весах.

2. Навеску почвы помещают в делительную воронку на 50 мл и приливают 25 мл тяжелой жидкости. Содержимое воронки тщательно перемешивают и дают отстояться до осветления жидкости.

3. Осадок с делительной воронки сливают в стакан на 100 мл, приливают 25 мл тяжелой жидкости для повторного отделения оставшейся в осадке части предгумусовой фракции. Делительную воронку освобождают от тяжелой жидкости с предгумусовой фракцией и переносят в нее содержимое стакана после тщательного перемешивания.

4. Операции пункта 3 повторяют 3—5 раз до полного выделения предгумусовой фракции. Осадок почвы после последнего отделения сливают из делительной воронки на воронку с рыхлым фильтром. Почву на фильтре промывают дистиллированной водой (100 мл). При научных исследованиях лучше для промывания использовать этиловый спирт.

5. Фильтр с почвой помещают в фарфоровую чашку и высушивают в сушильном шкафу при 105°C. Одновременно высушивают 3—5 г исходной почвы (п. 1), пропущенной через сито с отверстиями 0,25 мм.

6. В исходной почве и в почве, освобожденной от предгумусовой фракции, определяют содержание органического углерода по И. В. Тюрину. По разности вычисляют содержание углерода предгумусовой фракции. Учитывая, что в предгумусовой фракции содержится примерно 50% углерода, при расчетах ее содержания используют коэффициент 2.

7. В случае необходимости получения препаратов предгумусовой фракции из делительной воронки (п. 3) ее переносят на воронку с фильтром, отмывают от тяжелой жидкости этиловым спиртом, высушивают в сушильном шкафу при 60°C и исследуют. Вместо делительных воронок лучше использовать центрифужные пробирки и провести центрифугирование.

Реактивы. Смесь йодистого калия и йодистого кадмия плотностью 1,8 г/см³, этиловый

спирт, реактивы для определения гумуса по И. В. Тюрину в модификации В. Н. Симакова.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ ТОРФЯНЫХ ПОЧВ

При массовых анализах торфяных почв для суждения о запасах органических и минеральных веществ в них можно воспользоваться данными по определению потери при прокаливании. Метод основан на сжигании навески торфяной почвы в муфеле при температуре 800° С.

Ход анализа.

1. В предварительно прокаленный и взвешенный тигель с крышкой отвешивают на аналитических весах 1—2 г торфяной почвы. Навеска не должна занимать больше 1/3 объема тигля. Одновременно берут в сушильный стаканчик 3—5 г почвы и определяют ее влажность.

2. Открытый тигель с навеской ставят в холодную муфельную печь и постепенно нагревают ее до 800° С.

3. После двухчасового прокаливания при указанной температуре тигель вынимают из муфеля, ставят на асбестовый лист, закрывают крышкой и охлаждают 5 минут. Затем тигель помещают в эксикатор на 30 минут до полного охлаждения.

4. Охлажденный тигель взвешивают и снова ставят в муфель на прокаливание в течение 40 минут. После повторного прокаливания снова охлаждают и взвешивают, как указано выше. Прокаливание ведут до постоянной массы или до того, как изменение массы не будет превышать 0,001 г. Если зола при сжигании торфа сплавилась, то после охлаждения тигля ее растворяют несколькими каплями азотной кислоты, потом добавляют 1 мл насыщенного раствора NH_4NO_3 , высушивают и снова озоляют.

5. Вычисляют зольность и потерю от прокаливания торфяной почвы.

Зольность в процентах массы сухой почвы определяют по формуле:

$$ЗТ = \frac{a(100+b)}{c}$$

где ЗТ — зольность торфа (в %); a — масса золы (в г); b — влажность торфяной почвы (в %); c

— навеска воздушно-сухого торфа (в г).

Потерю от прокаливания вычисляют по формуле:

$$A = 100 - 3T,$$

где A — потеря от прокаливания, выраженная в % от массы сухой почвы;
 $3T$ — зольность (в % от массы сухой почвы).

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ГУМУСА ПОЧВ

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ГУМУСА МИНЕРАЛЬНЫХ ПОЧВ МЕТОДОМ М. М. КОНОНОВОЙ И Н. П. БЕЛЬЧИКОВОЙ

Метод разработан авторами применительно к различным типам и подтипам минеральных почв. Им могут быть определены три основные группы гумусовых веществ: гуминовые кислоты, фульвокислоты и нерастворимый остаток гумусовых веществ. Дополнительно могут быть охарактеризованы подвижность гумуса и природа гумусовых кислот. Извлекают гумусовые вещества смесью раствора пирофосфата натрия и щелочи.

Применение пирофосфата натрия, как и некоторых нейтральных солей органических кислот (натриевых солей щавелевой, винной и др.), для выделения гумусовых веществ из почв основано на способности растворов этих солей к образованию нерастворимых осадков или растворимых комплексов с кальцием, железом, алюминием и некоторыми другими поливалентными катионами, с которыми связаны в почве гумусовые вещества. Большую роль играет реакция раствора пирофосфата натрия: по мере повышения его рН с 7 до 9,5 выход гумусовых веществ возрастает. Как показали исследования авторов, наибольшее количество этих веществ извлекает смесь 0,1 М раствора пирофосфата натрия с 0,1 н. NaOH, имеющая рН около 13; при однократной обработке почвы смесью выход гумусовых веществ приближается к количеству гуминовых кислот и фульвокислот, получаемому по методу И. В. Тюрина для первой группы гумусовых веществ (многократное извлечение 0,1 н. раствором

NaOH из предварительно декальцинированной почвы). При некоторых колебаниях соотношение гуминовых кислот и фульвокислот остается близким в обоих методах.

Удобство работы с пиррофосфатом натрия состоит в том, что на извлечение органических веществ затрачивается сравнительно мало времени (10—12 часов). В отличие от действия NaOH предварительное декальцинирование почвы разведенными растворами минеральных кислот (HCl или H₂SO₄) и повторные обработки почвы растворителем не оказывают существенного влияния на выход гумусовых веществ даже при большом количестве в почве обменного кальция или карбонатов.

В ускоренном методе определения состава гумуса исключены длительный (особенно в случае карбонатных почв) процесс декальцинирования почвы и многократные обработки ее 0,1 н. раствором NaOH.

Подготовка почвы анализу. Из воздушно-сухого образца почвы берут 40—50 г, тщательно отбирают корешки и видимые глазом органические остатки. Крупные комки почвы раздавливают пестиком с резиновым наконечником, затем почву растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с отверстиями 1 мм. Операцию повторяют до тех пор, пока вся проба не будет пропущена через это сито. Подготовленную почву используют на определение состава гумуса.

Для установления общего содержания углерода и азота органического вещества в исходной почве из воздушно-сухого образца берут 5 г почвы, тщательно отбирают из нее корешки, растирают и просеивают через сито с отверстиями 0,25 мм.

Определение углерода и азота в исходной почве. Содержание углерода в исходной почве находят по методу И. В. Тюрина; общего азота — по Кьельдалю.

Извлечение гумусовых веществ из почвы смесью пиррофосфата натрия и едкого натра. Из подготовленного образца почвы берут 5 г, переносят в коническую колбу на 250 мл и заливают в конце рабочего дня 100

мл свежеприготовленной смеси пирофосфата натрия с NaOH, содержащей в 2 л раствора 44,6 г $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 4 г NaOH. Концентрация пирофосфата натрия в таком растворе 0,1 М, а NaOH— 0,1 н., рН смеси около 13.

Колбу плотно закрывают резиновой пробкой для изоляции от углекислого газа воздуха, содержимое ее тщательно перемешивают, избегая размазывания почвы по стенкам, и оставляют на 16 часов. Затем раствор вместе с почвой тщательно перемешивают в колбе и переносят на воронку с простым бумажным фильтром диаметром 15—17 см, вставленным в конус из плотного фильтра (синяя лента) диаметром 7—9 см. Фильтры должны быть сухими.

Если раствор при фильтровании получается мутным, его снова переносят на фильтр. Когда начинает фильтроваться прозрачный раствор, его собирают в сухую приемную колбу.

В случае сильногумусированных почв (например, черноземов) для дальнейших определений достаточно отфильтровать около 50—60 мл, в случае менее гумусированных — отфильтровывают всю вытяжку.

Вместо фильтрования через бумажные фильтры можно применять центрифугирование. В том и другом случае необходимо строго следить, чтобы вытяжка была прозрачной. Коагулятор ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) авторы добавлять не рекомендуют. Остаток почвы на фильтре отбрасывают.

Определение содержания углерода в вытяжке. Для гумусированных почв берут 2—5 мл, для слабогумусированных 10—15 мл вытяжки.

Взятый пипеткой раствор помещают в коническую колбу на 100 мл и нейтрализуют, прибавляя 1 н. H_2SO_4 по каплям до появления в растворе легкой мути. Колбу ставят на кипящую водяную баню и выпаривают содержимое досуха. Затем определяют содержание органического углерода по методу И. В. Тюрина, добавляя в колбу для равномерного кипения и устранения перегревания жидкости на кончике ножа прокаленные пемзу или почву.

Углерод в вытяжке определяют в двукратной повторности, вычисляя его содержание в процентах от массы почвы и в процентах общего количества С в исходной почве.

Определение в вытяжке содержания углерода гуминовых кислот.

Берут пипеткой определенный объем вытяжки (25 мл для сильногумусированных почв и 40—50 мл для средне- и слабогумусированных) и переносят в химический стакан соответствующей емкости; туда же при перемешивании стеклянной палочкой по каплям прибавляют для коагуляции геля гуминовых кислот H_2SO_4 (плотность 1,84) до появления мути в растворе, что наблюдается при рН около 1,5—2. Для этого необходимо прилить около 0,2—0,5 мл серной кислоты, избытка ее следует избегать.

После тщательного перемешивания стеклянной палочкой раствор в стакане закрывают часовым стеклом и помещают на горячую этернитовую плитку или на электроплитку с обнаженной спиралью, но обязательно прикрывают слоем асбеста. Умеренное нагревание при температуре не выше 80°C ведут в течение 30 минут, после чего стакан снимают с плитки и оставляют на ночь для полного осаждения геля гуминовых кислот.

Утром приступают к фильтрованию, которое выполняют на маленьких воронках через плотный фильтр (синяя лента) диаметром 7 см, предварительно смоченный 0,05 н. раствором H_2SO_4 . Сначала из стакана на фильтр переносят кислый раствор, а затем осадок (гель) гуминовой кислоты. Фильтр с осадком несколько раз промывают холодным 0,05 н. раствором H_2SO_4 до получения бесцветного фильтрата (в начале промывания фильтрат обычно окрашен в желтый цвет от примеси фульвокислот).

Кислый раствор вместе с промывными водами отбрасывают, а воронку с фильтром вместе с осадком гуминовых кислот вставляют в горлышко мерной колбы емкостью 25—100 мл (в зависимости от объема осадка) и приступают к растворению осадка горячим 0,05 н. раствором NaOH .

Как для промывания осадка гуминовых кислот 0,05 н. H_2SO_4 , так и для его растворения 0,05 н. NaOH удобно пользоваться небольшими промывалками, струей из которых осадок может быть взмучен.

Раствор NaOH сначала наливают небольшими порциями в стаканчик, в котором проводили осаждение, для растворения приставшего к его стенкам

осадка, пользуясь стеклянной палочкой, а затем переносят на фильтр. Промывают фильтр тем же раствором до полного растворения геля гуминовой кислоты, о чем свидетельствует отсутствие окраски фильтра. Раствор гумата натрия в мерной колбе охлаждают при комнатной температуре, после чего дистиллированной водой доводят объем до черты.

Для определения содержания углерода гуминовых кислот берут пипеткой 5 -10 - 20 мл раствора (в зависимости от интенсивности его окраски). Далее анализ ведут, как и при установлении общего содержания углерода в вытяжке.

Содержание С гуминовых кислот вычисляют в процентах от массы почвы и в процентах к общему количеству углерода в исходной почве.

Определение в вытяжке содержания углерода фульвокислот. Количество С фульвокислот (правильнее—органических веществ, остающихся в кислом растворе при осаждении из вытяжки гуминовых кислот) определяют по разности между общим содержанием углерода в вытяжке и его содержанием в гуминовых кислотах. Количество С фульвокислот вычисляют в процентах от массы почвы и в процентах к общему содержанию углерода в исходной почве.

Определение содержания углерода в остатке почвы. Количество углерода в остатке почвы (С гуминов) после выделения гумусовых веществ находят по разности между содержанием органического С в исходной почве и в вытяжке.

Дополнительные определения. Установление количества углерода органических веществ, переходящих в раствор при обработке навески почвы 0,1 н. H_2SO_4 . Анализ проводят по методу В.В.Пономаревой. Он дает представление о растворимости органических веществ почвы в минеральных кислотах. Растворимые в этих кислотах органические соединения характерны для подзолистых почв и красноземов.

5 г почвы помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, заливают 200 мл 0,1 н. H_2SO_4 и после тщательного перемешивания оставляют до утра, прикрыв колбу часовым стеклом.

На следующий день сернокислую вытяжку фильтруют в мерную колбу на

500 мл через фильтр из обычной фильтровальной бумаги. Почву на фильтре промывают 0,1 н. H_2SO_4 ; к фильтрату в мерной колбе доливают дистиллированной воды до черты, и смесь хорошо перемешивают. Для определения углерода берут пипеткой 25— 50 мл вытяжки, помещают в коническую колбу на 100 мл, нейтрализуют сухим порошком Na_2CO_3 до появления осадка R_2O_3 , выпаривают на кипящей водяной бане досуха, добавляют прокаленную пемзу и сжигают хромовой смесью по Тюрину. Количество углерода вычисляют в процентах от массы почвы и в процентах общего содержания углерода органических веществ почвы.

Определение свободных и связанных с подвижными формами R_2O_3 гуминовых кислот, выделяемых при непосредственной обработке почвы 0,1 н. $NaOH$, проводится как и при извлечении смесью пирофосфата натрия и едкого натра.

Разность между общим содержанием гуминовых кислот, извлекаемых из почвы раствором $Na_4P_2O_7 + NaOH$, и фракций этих кислот (свободных и связанных с подвижными формами R_2O_3) дает представление о фракции кислот, связанных с кальцием.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННО-ГРУППОВОГО СОСТАВА ГУМУСА ПОЧВЫ ПО СХЕМЕ И. В. ТЮРИНА [В МОДИФИКАЦИИ В. В. ПОНОМАРЕВОЙ. Т. А. ПЛОТНИКОВОЙ, 1975]

Данная методика позволяет разделить гумус почвы на три фракции гуминовых кислот и четыре фракции фульвокислот и гумин — нерастворимую часть гумуса почвы. Схема анализа включает следующие операции (рис. 4)

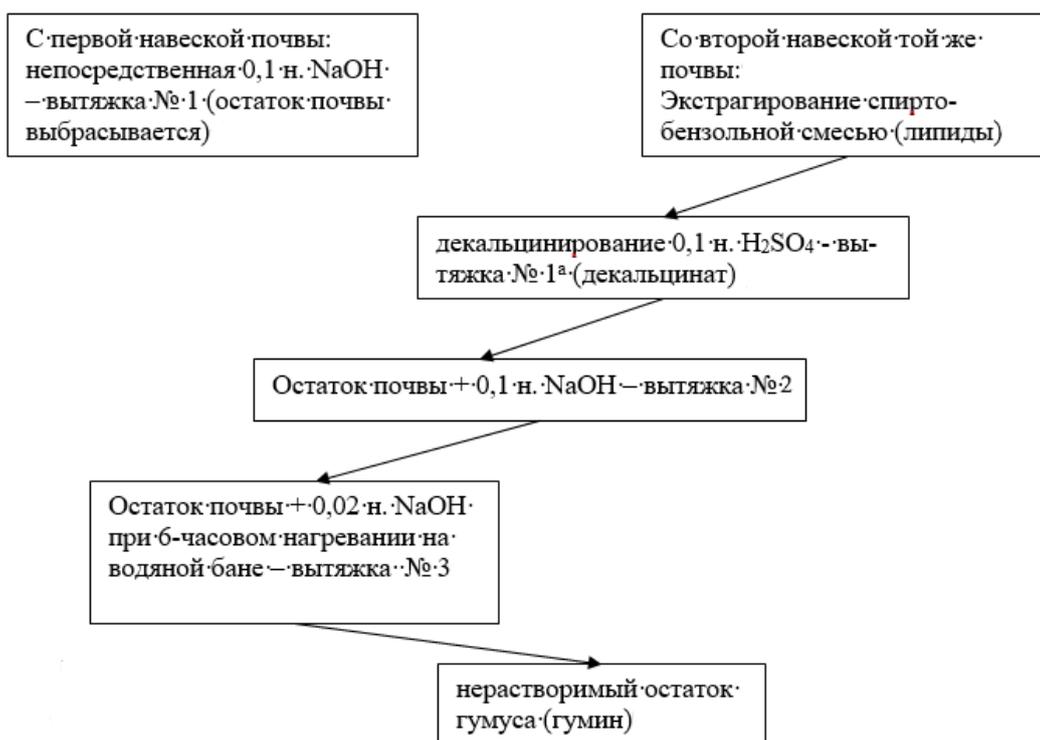


Рис 4. Схема анализа определения фракционно-группового состава гумуса
Гуминовые кислоты

Фракция 1—растворимая непосредственно в 0,1 н. NaOH из отдельной навески, свободная и связанная с подвижными полуторными окислами; фракция бурых гуминовых кислот (по прежней терминологии — ульминовых кислот).

Фракция 2—растворимая в 0,1 н. NaOH после предварительного декальцинирования почвы, связанная в основном с Са.

Фракция 3 — растворимая в 0,02 н. NaOH при 6-часовом нагревании на водяной бане, связанная с глинистыми минералами и неподвижными формами полуторных окислов.

Фульвокислоты

Фракция 1-а — растворимая в 0,1 н. H₂SO₄ при декальцинировании почвы, свободная и связанная с подвижными полуторными окислами («агрессивная» фракция).

Фракция 1 — растворимая в 0,1 н. NaOH из недекальцинированной почвы (из отдельной навески) и связанная в почве с фракцией 1 гуминовых кислот.

Фракция 2 — растворимая в 0,1 н. NaOH после предварительного декальцинирования и связанная с фракцией 2 гуминовых кислот.

Фракция 3 — растворимая в 0,02 н. NaOH при 6-часовом нагревании на водяной бане и связанная с фракцией 3 гуминовых кислот.

Гумины

Нерастворимый остаток почвы характеризует прочность закрепления гумусовых веществ с глинистой фракцией или слабую степень гумификации органического вещества. Кроме того, в торфах, в лесных подстилках и в горизонтах, обогащенных неразложившимися растительными остатками, определяется фракция воско-смола и битумов.

1. Определение фракции воско-смола и битумов (по современной терминологии липидов). Это определение авторы считают необязательным для большинства минеральных почв и рекомендуют только при анализе органического вещества торфяных почв, лесных подстилок и при специальных исследованиях

Ход анализа.

Для этого навески 10—20 г экстрагируют в аппарате Сокслета смесью спирта и бензола 1:1 до полного выделения фракции воско-смола и битумов. Фракция в целом определяется по массе после отгонки органического растворителя на водяной бане и высушивания остатка до постоянной массы при температуре 70—80° С. Содержание углерода в этой фракции принимается равным 72%.

Дальнейший ход анализа разделяется на две параллельные работы: 1) определение гумусовых веществ в щелочной вытяжке из отдельно взятой навески почвы; 2) последовательное выделение различных фракций органического вещества из другой навески той же почвы.

2. Непосредственная вытяжка 0,1 н. NaOH (вытяжка № 1). Из образца почвы, пропущенной через сито в 1 мм, берут навеску почвы 10 г и помещают ее в коническую колбу на 250—300 мл. К навеске приливают 200 мл 0,1 н.

NaOH, почву хорошо перемешивают с растворителем, колбу закрывают резиновой пробкой и оставляют до следующего дня (20—24 часа). На следующий день приливают в колбу насыщенный раствор (50 мл) Na_2SO_4 для коагуляции илистых частиц и ускорения фильтрации, хорошо перемешивают раствор, оставляют колбу в покое на 10—15 минут, снова перемешивают непосредственно перед фильтрацией и фильтруют через бумажный простой, не складчатый, фильтр диаметром 15—17 см. Если первые порции фильтрата получаются мутными, их снова выливают на фильтр, добиваясь абсолютной прозрачности фильтрата.

В полученной щелочной вытяжке определяют: **С вытяжки, С гуминовых кислот**. Определения проводятся в той же последовательности и теми же приемами, что и в предыдущей методике в пирофосфатной вытяжке. Однако при этом В. В. Пономарева рекомендует проводить осаждение гуминовых кислот 1,0 н. раствором серной кислоты. Осаждение проводится при pH раствора 1,3—1,5.

Углерод фульвокислот вычисляют по разности между общим С щелочной вытяжки и С гуминовых кислот.

Общее содержание органического углерода вытяжки $S_{\text{общ}}$. В конические колбочки объемом 100 мл берут от 10 до 50 мл вытяжки в зависимости от густоты ее окраски. Прибавляют немного прокаленной пемзы и выпаривают на водяной бане досуха. Органический углерод в сухих остатках определяют по методу И.В.Тюрина в двух повторностях, в случае расхождения определение следует повторить.

Следует учесть, что точность определения органического углерода в вытяжках, так же как и в почвах, зависит в общем от содержания С во взятой пробе. Нужно стремиться к тому, чтобы на окисление испытуемой пробы расходовалось около половины взятого количества хромовой смеси. Если на окисление затрачивается больше половины взятого окислителя, что сопровождается позеленением раствора, результаты определения С будут заниженными, так как при концентрации $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ниже 0,2 н. уменьшается

полнота окисления гумуса. Как считают В.В. Пономарева и Т.А. Плотникова (1980) определение углерода по методу И.В. Тюрина можно считать надежным, если разница между холостым и испытуемым титрованием составляет не менее 2 и не более 8-10 мл 0,2 н. раствора соли Мора при величине холостого титрования 20-22 мл. В противном случае нужно повторить определение С, взяв для этого большую или меньшую пробу раствора.

Содержание углерода гуминовых кислот $S_{ГК}$. В небольшой стакан емкостью 100-200 мл берут пипеткой 50-100 мл щелочной вытяжки и прибавляют к ней двойное эквивалентное количество 1 н. H_2SO_4 , то есть соответственно 10 или 20 мл, с таким расчетом, чтобы рН был в пределах 1-2. Содержимое стаканчика нагревают на водяной бане до 70-80° и после некоторого отстаивания отфильтровывают выпавший осадок **ГК** через небольшой беззольный фильтр.

Осадок **ГК** в стаканчике и на фильтре промывают 2-3 раза 0,05 н. раствором H_2SO_4 для удаления механически задержанных фульвокислот. После этого приступают к растворению гуминовых кислот. Воронку с осадком **ГК** вставляют в мерную колбу объемом 100 мл и растворяют осадок небольшими порциями горячего 0,1 н. раствора NaOH. Предварительно горячим раствором 0,1 н. NaOH тщательно ополаскивают стаканчик, так как на его стенках всегда остаются частички гуминовых кислот. Растворившиеся в стаканчике **ГК** переносят на фильтр, где находится основная масса осадка **ГК**. После полного растворения **ГК** щелочной раствор доводят в мерной колбе дистиллированной водой до метки и отсюда берут пипеткой в зависимости от окраски раствора **ГК** 5-25 мл для определения углерода. Определение проводится так же, как и определение общего углерода щелочной вытяжки.

Содержание углерода фульвокислот $S_{ФК}$ находится по разности между $S_{общ}$ щелочной вытяжки и $S_{ГК}$.

Из другой навески почвы последовательно выделяют различные фракции гумуса.

Последовательное выделение различных фракций гумуса

3. Декальцинирование почвы. 10 г почвы помещают в коническую колбу на 250 мл, приливают 200 мл 0,1 н. H_2SO_4 , хорошо перемешивают, колбу плотно закрывают и оставляют до следующего дня (на 20—24 часа). На другой день сернокислую вытяжку фильтруют в колбу на 500—1000 мл через фильтр средней плотности. Кальций вытесняют из почвы вначале декантацией, а затем переносят всю почву на фильтр и продолжают промывание почвы на фильтре 0,1 н. H_2SO_4 до полного вытеснения Ca (проба на кальций со щавелевокислым аммонием).

Проба с щавелевокислым аммонием. В пробирку приливают около 3 мл фильтрата, приливают несколько капель 10%-ного раствора NH_4OH до слабого запаха, подкисляют 10% раствором CH_3COOH , добавляют 3 мл 4%-ного раствора щавелевокислого аммония и нагревают до кипения. При наличии кальция в фильтрате появляется белая муть или осадок щавелевокислого кальция. При отсутствии мути обработку почвы кислотой заканчивают.

После вытеснения обменного кальция почву на фильтре промывают 2-3 раза дистиллированной водой, слабо подкисленной серной кислотой, для удаления из навесок избытка серной кислоты. Сернокислую вытяжку вместе с промывными водами переносят в мерную колбу, доводят до определенного объема (250-500-1000 мл) и хорошо перемешивают. В вытяжках определяют содержание органического углерода по методу И.В. Тюрина. Для этого выпаривают 10-100 мл вытяжки (в зависимости от ее окраски), предварительно нейтрализовав её сухой содой или 1 н. раствором $NaOH$ до начала выпадения полуторных оксидов. Следует учитывать, что *органические вещества декальцината неустойчивы к микробиологическому разложению, поэтому анализ их нельзя откладывать больше чем на 2-3 дня.*

После полного отмывания Ca сернокислую вытяжку вместе с промывными водами переносят в мерную колбу на 500—1000 мл и в ней определяют содержание углерода фракции 1-а фульвокислот. С этой целью

25—50 мл вытяжки помещают в коническую колбу на 100 мл, нейтрализуют сухим порошком Na_2CO_3 до появления осадка R_2O_3 , выпаривают на кипящей водяной бане досуха, добавляют прокаленную почву и проводят определение углерода по Тюрину.

В карбонатных почвах для декальцинирования к навеске почвы приливают приблизительно эквивалентное содержанию карбонатов количество 1,0 н. раствора HCl (если содержание карбонатов неизвестно, то HCl приливают до прекращения вскипания). Затем прибавляют 200—250 мл 0,1 н. HNO_3 . На следующий день отфильтровывают раствор от почвы через гладкий фильтр и промывают почву в колбе и на воронке вначале 0,1 н. раствором HCl до удаления кальция, а затем 0,1 н. раствором H_2SO_4 до удаления Cl^- . Так как в солянокислой вытяжке Cl^- препятствует определению углерода по Тюрину, то допускается в карбонатных почвах углерод фракции фульвокислот 1-а не определять.

4. 0,1 н. NaOH -вытяжка после декальцинирования почвы (вытяжка № 2). В эту вытяжку переходят бурые гуминовые кислоты и фульвокислоты, извлекаемые непосредственной щелочной вытяжкой, описанной выше, а также гуминовые кислоты (черные) и фульвокислоты, связанные с кальцием и растворимые в щелочи только после декальцинирования почвы.

Сразу же после декальцинирования влажные навески почв смывают с бумажного фильтра в ту колбу, где проводилось декальцинирование. Замедление с этой операцией приведет к подсыханию навески почвы на фильтре, после чего ее трудно будет количественно смыть с фильтра. Эта операция требует большой тщательности и осторожности. В колбу, куда должна быть смыта навеска почвы, вставляют воронку диаметром 10—15 см с коротким и широким горлом. В чистую промывалку наливают точно 200 мл 0,1 н. NaOH и этим количеством щелочи смывают с фильтра, не вынимая его из воронки, всю почву обратно в колбу. Следует избегать разбрызгивания раствора щелочи и частиц почвы.

После того как навеска почвы полностью смыта с фильтра в колбу и

остатки раствора щелочи в промывалке вылиты в ту же колбу, ее закрывают пробкой или стеклом и оставляют до следующего дня (на 20—24 часа). В течение рабочего дня содержимое колбы несколько раз перемешивают. На следующий день в колбу прибавляют 50 мл насыщенного раствора Na_2SO_4 для коагуляции тонких илистых суспензий и ускорения фильтрации. Содержимое колбы хорошо перемешивают, оставляют в покое на 10—15 минут, выжидая свертывания илистых частиц, после чего снова перемешивают непосредственно перед фильтрованием и тотчас же фильтруют через плотно пригнанный к воронке бумажный фильтр, перенося на него раствор вместе с почвой. Остатки почвы в колбе и на воронке промывают слабым 1—2%-(ным) раствором Na_2SO_4 до полного или почти полного просветления (обесцвечивания) промывных вод. Щелочную вытяжку вместе с промывными водами доводят до определенного объема (400—500 мл) и хорошо перемешивают. В отдельных ее порциях определяют:

- а) содержание органического С, по Тюрину (как для щелочной вытяжки);
- б) содержание С гуминовых кислот, по Тюрину (как для щелочной вытяжки);
- в) содержание С фульвокислот по разности между содержанием общего С в вытяжке и С гуминовых кислот;
- г) коэффициент оптической плотности гуминовых кислот $E_{\text{СГК}}^{\text{мг/мл}}$, определяемый с одним синим светофильтром (Т. А. Плотникова, В. В. Пономарева, 1967).

5. 0,02 н. NaOH-вытяжка при нагревании на водяной бане (вытяжка № 3). В эту вытяжку переходят гуминовые кислоты и фульвокислоты, прочно связанные с глинистой фракцией и устойчивыми формами полуторных окислов.

Остаток почвы после предыдущей щелочной вытяжки в сыром состоянии смывают в ту же колбу отмеренными в чистую промывалку 200 мл 0,02 н. раствора NaOH. Смывание идет быстрее, если раствор щелочи предварительно подогреть до 70—80° С. Затем колбу накрывают часовым стеклом во избежание

испарения жидкости и ставят на кипящую водяную баню на 6 часов, считая от момента, когда содержимое колб достаточно разогреется на водяной бане. Фильтрацию вытяжек и промывание остатков почвы на фильтре проводят на следующий день после прибавления 50 мл насыщенного раствора Na_2SO_4 и при комнатной температуре так же, как описано выше для предыдущих щелочных вытяжек. Вытяжку вместе с промывными водами доводят до определенного объема, и в ней проводят те же определения, что и в предыдущих щелочных вытяжках.

6. Углерод остатка гумуса, нерастворимого при данной схеме анализа, определяют по разности между содержанием органического C_v в почве и суммой C всех выделенных фракций гумусовых веществ, исключая C непосредственно щелочной вытяжки.

По описанной схеме и методике можно анализировать одновременно 10—16 образцов почв, на что затрачивается в зависимости от опытности аналитика 3—4 недели. При фракционировании гумуса можно определять в получаемых вытяжках не только углерод, но, если необходимо, и азот. Однако в этом случае навеску почв и объемы растворителей, которые рекомендованы в описании метода, необходимо увеличить в 2 раза.

Очень важно соблюдение по возможности строго одинаковых условий фракционирования гумуса в разных почвах и разными аналитиками. Главными условиями являются соотношение навесок почв с растворителями, время воздействия растворителей, концентрация растворителей, температурные условия растворения и другие методические детали, о которых говорилось выше.

Кроме того, точность определения органического C в вытяжках, так же как и в почвах, зависит в общем от содержания C во взятой пробе. Нужно стремиться к тому, чтобы на окисление испытуемой пробы расходовалось около половины, но не больше взятого количества хромовой смеси, то есть чтобы на титрование испытуемой пробы расходовалось не менее половины того количества соли Мора, которое идет на холостое титрование. Если на

окисление затрачивается больше половины взятого количества окислителя, что сопровождается позеленением раствора, результаты определения С будут заниженными, так как при концентрации CrO_3 ниже 0,2 н. уменьшается полнота окисления гумуса. Определение С по Тюрину можно считать надежным, если разница между холостым и испытуемым титрованием составляет не менее 2 мл и не более 10—12 мл соли Мора при величине холостого титрования 20—22 мл. В противном случае нужно повторить определение С, взяв для этого соответственно большую или меньшую пробу раствора.

Вычисление результатов анализа. Результаты определения группового и фракционного состава гумуса принято выражать в процентах к общему содержанию органического С в почве. Сначала данные состава гумуса вычисляют в процентах к почве с точностью до двух знаков после запятой, при очень малых величинах — с точностью до трех знаков. Окончательные данные состава гумуса в процентах к общему С следует вычислять с точностью до одного знака после запятой — такова максимальная разрешающая способность этого метода. В некоторых случаях, например при выведении средних чисел из массовых данных, можно выражать состав гумуса в процентах к общему С в целых числах.

В случае экстрагирования почв спирто-бензолом содержание воско-смола вычисляют в процентах к почве по формуле:

$$\% \text{ воско-смола} = \frac{100 \cdot q}{p}$$

где q — найденное в опыте количество восков и смол (в г); p — навеска почвы (в г).

Принимая содержание С в воско-смолах равным 72%, вычисляют содержание углерода восков и смол (в % к почве):

$$\% \text{ С воско-смола} = \frac{q \cdot 0.72 \cdot 100}{p}$$

и в процентах к общему содержанию органического углерода в почве

$$\text{С воско-смола} = \frac{q \cdot 0.72 \cdot 100}{p\% \cdot \text{С}_{\text{общ}} \text{ почвы}} \cdot 100.$$

Содержание общего углерода (С) в кислотных и щелочных вытяжках, а также С гуминовых кислот вычисляют в процентах к почве по формуле:

$$\%C = \frac{(a-b) \cdot K_m \cdot 0,0003 \cdot 100}{p}$$

и в процентах к общему содержанию органического углерода в почве:

$$\%C = \frac{(a-b) \cdot K_m \cdot 0,0003 \cdot 100}{p\%C_{\text{общ.почвы}}} \cdot 100$$

где а – количество 0,1 н соли Мора (в мл), израсходованное на титрование 10 мл хромовой смеси в холостом опыте; b- количество 0,1 н соли Мора (в мл), израсходованное на титрование избытка хромовой смеси после окисления гумусовых веществ; Км – поправка к титру соли Мора; 0,0003 коэффициент пересчета на 1 г углерода при использовании 0,1 н. раствора соли Мора; р – навеска почвы, соответствующая количеству вытяжки или раствора гуминовой кислоты, взятому для определения углерода, г.

Общее содержание углерода (С_{общ}) в % от массы почвы в декальцинате и щелочных вытяжках находят также по формуле

$$C_{\text{общ}\%} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot n \cdot 0,003 \cdot V_0 \cdot 100}{m \cdot V_v},$$

где m – навеска почвы, г; n. - нормальность раствора соли Мора; 0,003 – молярная масса эквивалента углерода, г/моль; V₀ – общий объем декальцината или щелочной вытяжки, мл; V_v – объем декальцината или щелочной вытяжки, взятый для выпаривания, мл; V₁ – количество раствора соли Мора, пошедшее на титрование хромовой смеси в холостом опыте, мл; V₂ – количество раствора соли Мора, пошедшее на титрование хромовой смеси в анализируемом образце, мл.

Содержание С фульвокислот в щелочных вытяжках вычисляют по разности между общим содержанием в них С гумусовых веществ и С гуминовых кислот:

$$\%C_{\text{фк}} = \%C_{\text{щел. выт.}} - \%C_{\text{гк}}$$

Результаты определения фракционно-группового состава гумуса почвы оформляют в виде таблиц (форма 9 и 10).

Форма 9

Содержание органического С в вытяжке почв

Показатели	Содержание органического С в вытяжках из почв (форма 1)
------------	---

	Общий С в почве (в %)	Непосредственная 0,1 н. NaOH-вытяжка № 1, С			0,1 и. H ₂ SO ₄ вытяжка, С общий	0,1 н. NaOH-вытяжка после декальцинирования № 2, С			0,02 и. NaOH-вытяжка № 3, С		
		общий	ГК	ФК		общий	ГК	ФК	общий	ГК	ФК
% к почве	3,44	0,35	0,07	0,28	0,12	1,45	1,11	0,34	0,60	0,29	0,31
% к общему С почвы	T ₁₀₀	10,2	2,0	8,2	3,4	42,1	32,2	9,9	17,5	8,5	9,0

Форма 10

**Состав гумуса, % к общему С почвы*
(форма 10 составляется на основании данных формы 9)**

С общи	Фракции гуминовых кислот**				Фракции фульвокислот***					Сумма фракций	$\frac{ГК}{ФК}$	E _{СГК} мг/мл
	1	2	3	сумма	1-а	1	2	3	сумма			
3,4	2,0	30,2	8,5	40,7	3,4	4,8	5,1	9,0	22,3	63,0	1,8	20,2

* Состав гумуса обычно выражают в процентах к общему органическому С почвы, в случае необходимости – в процентах к массе почвы

** Фракции гуминовых кислот: 1 - определяется в щелочной вытяжке № 1; 2 – вычисляется по разности между содержанием гуминовых кислот в щелочной вытяжке № 2 и № 1; 3 – определяется в щелочной вытяжке № 3.

*** Фракции фульвокислот: 1-а – определяется в 0,1 н H₂SO₄ – вытяжке;

1 – вычисляется по разности между содержанием фульвокислот в щелочной вытяжке 1 и в 0,1 н H₂SO₄-вытяжке;

2- вычисляется по разности между содержанием фульвокислот в щелочной вытяжке № 2 и в щелочной вытяжке № 1 за вычетом фульвокислот 1-а;

3 – определяется в щелочной вытяжке № 3

Использование системы показателей гумусового состояния позволяет получить целостную и объективную картину об особенностях органической части почвы и характере ее трансформации под влиянием природных или антропогенных факторов (табл. 17).

Таблица 17

Показатели гумусового состояния почв(Л.А.Гришина и Д.С. Орлов, 1978)

Показатель, единицы измерения	Уровень, характер проявления	Пределы величин
Мощность подстилки (для лесных почв), см	Очень мощная	>10
	Мощная	5-10
	Средней мощности	2-5
	Маломощная	<2

Отношение запасов органического вещества в подстилке и в минеральном профиле	Эктоморфное распределение Мезоморфное распределение Эндоморфное распределение	>1 ~1 <1
Содержание гумуса в гумусовых горизонтах, %	Очень высокое Высокое Среднее Низкое Очень низкое	>10 6-10 4-6 2-4 <2
Запас гумуса в слоях 0-20 см (0-100 см), т/га	Очень высокий Высокий Средний Низкий Очень низкий	>200 (>600) 150-200(400-600) 100-150(200-400) 50-100(100-200) <50(<100)
Профильное распределение гумуса в метровой толще	Резко убывающее Постепенно убывающее Равномерное Нарастающее Бимодальное	--- --- --- --- ---
Обогащенность гумуса азотом по отношению С : N	Очень высокая Высокая Средняя Низкая Очень низкая	<5 5-8 8-11 11-14 >14
Степень гумификации органического вещества. $C_{ГК}/C_{Общ} \cdot 100\%$	Очень высокая Высокая Средняя Слабая Очень слабая	>40 30-40 20-30 10-20 <10
Тип гумуса, $C_{ГК} : C_{ФК}$	Гуматный Фульватно-гуматный Гуматно-фульватный Фульватный	>2 1-2 0,5-1 <0,5
Содержание "свободных" гуминовых кислот, % к сумме ГК	Очень высокое Высокое Среднее Низкое Очень низкое	>80 60-80 40-60 20-40 <20

Так, черноземам свойственно высокое содержание гумуса и его постепенное уменьшение с глубиной. Дерново-подзолистые почвы характеризуются

характеризуются низким содержанием гумуса, количество которого с глубиной резко падает. Бимодальное распределение гумуса, то есть наличие двух максимумов в его содержании один из которых приурочен к гумусовому

горизонту, а второй находится на той или иной глубине почвенного профиля, свидетельствует об иллювиировании гумуса, или о реликтовой природе второго гумусового горизонта.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛОВОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ПОЧВЫ

В состав минеральной части почвы в наиболее значительных количествах входят следующие элементы: Si, Al, Fe, Ti, Mn, Ca, Mg, S, P, K, Na, которые обычно при анализах выражают в виде окислов. В почвах и породах сиаллитной коры выветривания SiO_2 содержится около 60—80%, а в аллитной—40—50%, в песчаных почвах до 97%. В большинстве пород сиаллитной коры выветривания Al_2O_3 составляет около 8—12%, а Fe_2O_3 —2—6%. Количество CaO и MgO чаще равно 0,5—2%, а в карбонатных и гипсоносных горизонтах за счет увеличения CaO — до 5—10%. Содержание P_2O_5 колеблется от 0,1 до 0,3%; K_2O — от 1 до 2,5%; Na_2O —от 0,5 до 1,5%; SO_3 —от 0,1 до 0,6%; iO_2 —от 0,4 до 0,6%; MnO—от 0,05 до 0,3%.

В значительной степени элементы, которые необходимо определить, связаны в кристаллических решетках первичных и вторичных минералов. Для перевода таких соединений в раствор почву сплавляют в основном с серноокислыми и углекислыми солями Na, K; смесь почвы с ними плавится при более низкой температуре (700—900°C), чем первичные и вторичные минералы почвы (1200—1800°C). Образующиеся щелочные соли кремневой кислоты растворяют в HCl и определяют элементы. Кремнекислота мешает определению почти всех элементов, поэтому ее отделяют из анализируемой пробы. В фильтрате, освобожденном от кремнекислоты, находят Fe, Al, Mn, Ti, P, Ca и Mg. Железо и алюминий мешают определению Ca, Mg, S. В связи с этим содержание Si, как правило, Ca и Mg устанавливают в фильтрате после осаждения полуторных окислов. Na и K определяют на пламенном фотометре, приготавливая соответствующий сплав, исключаяющий катион K^+ или Na^+ , или после разрушения алюмосиликатов плавиковой кислотой. Ниже дано описание

ускоренного метода валового анализа минеральной части почвы.

Для проведения анализа берут три навески почвы. Одна навеска служит для определения содержания гигроскопической влаги, вторая для определения потери при прокаливании, третью навеску используют для спекания почвы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

На аналитических весах отвешивают около 1 г почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм и помещают во взвешенный фарфоровый тигель (высота 3-4 см, верхний диаметр до 4 см). Тигель ставят в муфельную печь и прокаливают почву при 750-800° в течение 2-3 ч. Охлаждают в эксикаторе и быстро взвешивают. Убыль в весе соответствует потерям при прокаливании. Они состоят из потерь адсорбированной, кристаллизационной и конституционной воды, потерь от выделения CO₂ при разложении карбонатов, органического вещества и пр.

Величину потери при прокаливании находят по формуле:

$$ППП\% = \frac{m_1 \cdot 100}{m_0} \cdot K_{H_2O} - W_{ГВ} ,$$

где:ППП – потеря при прокаливании, %; m_1 – масса компонентов, теряющихся при прокаливании, г; m_0 – навеска воздушно-сухой почвы, г; K_{H_2O} – коэффициент пересчета на сухую навеску; $W_{ГВ}$ – гигроскопическая вода, %; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЧВЫ СПЕКАНИЕМ

Спекание позволяет проводить разложение почвы при температуре ниже точки плавления. Процессы, происходящие при спекании, относятся к твердофазным процессам, т.е. к таким, в которых как исходные, так и конечные продукты твердые. Эти процессы в большинстве случаев очень сложные и до конца не достаточно изучены. В процессе спекания происходит разрыхление кристаллической решетки минералов, и диффузия щелочных металлов вглубь решетки кристалла при этом диффузия ионов натрия идет быстрее, чем ионов калия, в результате чего образуются растворимые в воде и кислотах продукты.

При спекании особое внимание обращают на тщательное растирание почвенного образца и равномерное перемешивание его с плавнем, для того чтобы обеспечить их тесный контакт.

При разложении почвы спеканием в качестве плавня используют карбонат натрия (Na_2CO_3). Спекание проводят при температуре 850-900 °С в фарфоровых тиглях в присутствии нитрата калия служащего окислителем.

Спекание почвы с содой (карбонатом натрия) по Добрицкой

Для разложения почвы и перевода ее нерастворимых соединений в растворимые производят спекание почвы с содой (Na_2CO_3). Перед спеканием из плотных беззольных фильтров вырезают 5-7 кружочков по размеру дна фарфорового тигля и кладут их на дно тигля. Из такого же фильтра сворачивают конус по размеру внутренней поверхности тигля так, чтобы конус плотно прилегал к его стенкам и был на 1-2 мм ниже края тигля, острый угол конуса при этом загибают. Кружочки и конус пропитывают насыщенным раствором сульфата калия (K_2SO_4), периодически подсушивая их в сушильном шкафу до тех пор, пока на поверхности не появятся кристаллики соли. Эта операция необходима для того, чтобы предотвратить разрушение тигля в процессе спекания почвы. В подготовленный таким образом тигель переносят подготовленную для спекания смесь почвы и плавня. Для приготовления смеси на аналитических весах отвешивают на глянцевой бумаге 0,5-1 г прокаленной почвы, растертой в халцедоновой, агатовой или яшмовой ступке до состояния пудры. Навеску почвы хорошо перемешивают со смесью, состоящей из 2 г тонко растертой безводной соды + 0,1 г KNO_3 . Тигель закрывают фарфоровой крышечкой, ставят в слабо нагретую муфельную печь и спекают 2 часа при температуре 850-900 °С. Спекшаяся смесь после охлаждения, если все операции были выполнены правильно, легко вынимается из тигля.

Спекание почвы с CaCO_3 и NH_4Cl по Смиту в фарфоровых тиглях (Воробьева Л.А., 2006)

Для определения валового содержания натрия и калия используют спекание почвы с карбонатом кальция и хлоридом аммония. В процессе

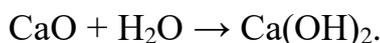
нагревания почвы со смесью карбоната кальция и хлорида аммония происходит термическое разложение реагентов:



Образующийся оксид кальция взаимодействует с силикатами и алюмосиликатами с образованием силиката кальция; часть элементов переходит в оксиды, а щелочные и отчасти щелочноземельные элементы – в хлориды. Для ортоклаза реакция выглядит следующим образом:



Диоксид углерода не участвует в реакции, но ускоряет процесс спекания, увеличивая пористость и реакционную способность компонентов. При выщелачивании спека водой в раствор переходят хлориды щелочных металлов, большое количество хлорида кальция и гидроксида кальция, образующегося при взаимодействии оксида кальция с водой:



Остальные компоненты спека в воде не растворяются. Кальций осаждают в виде оксалата или карбоната кальция, а щелочные металлы остаются в растворе. Их определяют пламеннофотометрическим методом.

Ход анализа. На аналитических весах берут навеску почвы, растертой до состояния пудры, массой около 0,5 г (с точностью до 0,0001 г) и помещают в агатовую или яшмовую ступку. Добавляют 0,5 г NH_4Cl , отвешенных с точностью до 0,01 г и тщательно перемешивают смесь пестиком. Отвешивают 2 г CaCO_3 с точностью до 0,01 г и порциями добавляют его к смеси в ступке. Каждую порцию CaCO_3 тщательно перетирают с почвой и хлоридом аммония. Тщательное перемешивание почвы с тонко измельченными солями – важное условие успешного разложения почвы спеканием.

Чтобы при нагревании почва не взаимодействовала с глазурью тигля на дно фарфорового тигля помещают 3-4 кружочка фильтровальной бумаги, вырезанных по размеру дна. Бумагу предварительно пропитывают гидроксидом

алюминия и высушивают. Затем в тигель помещают высушенный конус из фильтровальной бумаги пропитанной гидроксидом алюминия, а в него осторожно переносят из ступки перетертую смесь почвы с солями. Содержимое конуса уплотняют, осторожно постукивая тиглем о поверхность стола. Ступку и пестик очищают от частичек почвы небольшим количеством (приблизительно 0,5 г) сухой соли CaCO_3 и переносят эту соль из ступки в конус, распределяя поверх смеси почвы с солями.

Тигель ставят в холодную муфельную печь, постепенно нагревают ее до 200-300 °С и выдерживают 30 мин. Затем нагрев увеличивают и в течение 1-1,5 ч почву спекают при температуре 750-800 °С.

Извлекают тигель из муфеля и дают ему охладиться. После этого с помощью стеклянной палочки, и если необходимо небольшого количества горячей дистиллированной воды, полностью переносят спек в стакан объемом 300 мл. Тигель несколько раз обмывают горячей дистиллированной водой над стаканом со спеком.

Приливают в стакан 25-50 мл горячей дистиллированной воды и помещают его на 15-20 мин на горячую водяную баню. Кусочки спека разминают стеклянной палочкой, не вынимая ее из стакана. Если спек разминается плохо, нагревание на бане делают более продолжительным. Спек должен превратиться в рыхлую гомогенную массу, после чего содержимое стакана фильтруют через рыхлый фильтр (белая лента), оставляя осадок в стакане. Фильтрат собирают в чистый стакан емкостью 500 мл. Осадок 8-12 раз промывают при перемешивании хорошо прокипяченной (без CO_2) дистиллированной водой порциями по 25-30 мл. Каждый раз после отстаивания надосадочную жидкость сливают по стеклянной палочке на фильтр. Фильтрат проверяют на присутствие ионов Cl^- (проба с 1%-ным раствором AgNO_3). Слабая опалесценция допустима. Промытый осадок проверяют на полноту спекания: приливают в стакан с осадком произвольное количество 10%-ного раствора HCl и нагревают 10-15 мин на водяной бане. Если после этого осадок целиком превращается в белые хлопья $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или если заметны единичные

крупинки железистых минералов, спекание выполнено хорошо. При наличии песчинок, хрустящих частиц породы процедуру спекания необходимо повторить с новой навеской почвы.

Фильтрат, собранный в стакан емкостью 500 мл, нагревают до 70-80 °С, добавляют 1-2 капли фенолфталеина и по каплям, при перемешивании стеклянной палочкой, приливают 25%-ный раствор аммиака до явно розовой окраски индикатора. Приливают 35 мл 10%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, перемешивают, кипятят 2 мин и оставляют раствор с осадком на 30 мин на горячей водяной бане. После этого охлаждают стакан до комнатной температуры и отфильтровывают осадок через рыхлый фильтр (белая лента). Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 500 мл. Осадок промывают 6-10 раз хорошо прокипяченной горячей дистиллированной водой (без CO_2), собирают промывные воды в ту же колбу. Осадок отбрасывают. Раствор в колбе после охлаждения доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В растворе определяют калий и натрий пламеннофотометрическим методом.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ

Определение кремния желатиновым методом

Метод основан на коагуляции полимеризованной кремниевой кислоты органическим соединением с высокой молекулярной массой – желатином. Принято считать, что отрицательно заряженные коллоидные частицы кремниевой кислоты коагулируют под влиянием крупных положительно заряженных частиц желатина. Монокремниевые и поликремниевые кислоты обладают разными свойствами. Поликремниевые кислоты легко коагулируют и выпадают в осадок под влиянием желатина. Неполимеризованные моно- и дикремниевые кислоты желатином не осаждаются. Разница между результатами определения содержания кремния солянокислым (двойное осаждение) и желатиновым (однократное выделение) методами невелика и составляет обычно около 0,2%.

Ход анализа. Спекшуюся смесь после охлаждения переносят в фарфоровую чашку емкостью 200-250 мл, приливают 25 мл горячей дистиллированной воды, накрывают большим часовым стеклом и затем постепенно прибавляют 10 мл концентрированной HCl, осторожно приподнимая стекло во избежание разбрызгивания раствора.

Чашку с содержимым ставят на кипящую водяную баню и нагревают до полного растворения спека, не снимая часового стекла. Время от времени кусочки не растворившегося спека разминают стеклянным пестиком (палочка с расплюснутым концом). Затем стекло обмывают над чашкой дистиллированной водой, удаляют его и раствор выпаривают до состояния влажных солей при периодическом перемешивании стеклянным пестиком, так как возможно образование плёнки, которая будет мешать выпариванию раствора. К полученному влажному остатку солей прибавляют 20 мл концентрированной HCl, опять накрывают часовым стеклом и помещают на 10 мин на кипящую водяную баню.

Снимают стекло и при энергичном круговом помешивании тем же пестиком прибавляют 5 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора желатина, продолжая быстро перемешивать раствор в течение 2-3 мин. Затем в чашку прибавляют немного мацерированной фильтровальной бумаги, приливают 25 мл горячей дистиллированной воды для растворения образовавшихся солей, оставляют на горячей бане еще на 10 мин и фильтруют декантацией (не перенося на фильтр выделившийся осадок SiO₂) через фильтр с белой лентой, диаметром 11 см в мерную колбу объемом 250 мл. Под конец осадок из чашки переносят на фильтр, смывая его сильной струей горячего 1%-ного раствора HCl. Чашку тщательно вытирают кусочком фильтра, который затем смывают 1%-ным раствором HCl на фильтр с осадком.

Осадок продолжают промывать 1%-ным раствором HCl до исчезновения в фильтрате реакции на железо. Для этого собирают в пробирку ~ 2 мл кислого фильтрата прямо из-под воронки и приливают 2-3 капли 10% раствора роданида калия или аммония и, если не появится красная или розовая окраска

от роданида железа, то осадок заканчивают промывать двукратным наполнением воронки одной горячей дистиллированной водой. Фильтрат в колбе доливают до метки дистиллированной водой, хорошо перемешивают и используют для дальнейших анализов. В фильтрате от кремниевой кислоты обычно определяют сумму полуторных оксидов, железо, алюминий, кальций, магний, титан, марганец, фосфор и серу

Подсушенный на воронке фильтр с осадком кремниевой кислоты переносят в взвешенный фарфоровый тигель, прикрывают крышкой, осторожно озоляют и прокаливают в муфеле при 900° до постоянной массы. Продолжительность первого прокаливания – 1,5 часа, второго – 40 мин. Результаты заносят в форму 11

Форма 11

Почва, генетический горизонт, глубина образца, см	Номер тигля	Масса пустого тигля, г	Масса тигля с прокаленным осадком SiO ₂ , г	Масса осадка SiO ₂ , г
Подзолистая, А ₁ 2-14	2	14,2544	15,0689	0,8145

Содержание кремния в виде SiO₂ находят по формуле:

$$SiO_2 \% = \frac{m_1 \cdot 100}{m_0},$$

где SiO₂% – содержание кремния, % от массы почвы; m₀ – навеска почвы, взятая для спекания, г; m₁ – масса осадка SiO₂, г; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

Пример расчета. Для спекания взято 1,0045 г прокаленной почвы. Масса прокаленного осадка SiO₂ составила 0,8145 г. Содержание SiO₂ равно:

$$SiO_2 = \frac{0,8145 \cdot 100}{1,0045} = 81,09\%.$$

Реактивы.

1. HCl х. ч., плотность 1,19; 2. 1%-ный раствор желатины. Раствор готовят добавлением к 100 мл H₂O при 70° С 1 г мелконарезанной желатины. При помешивании на водяной бане

добиваются полного растворения (температура не более 70° С). Раствор пригоден в течение 2 дней при нагревании перед использованием; 3. 1%-ный раствор HCl. 4. 10%-ный раствор роданида KCN или NH₄CNS (хранят в темной склянке).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛУТОРНЫХ ОКСИДОВ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

К полуторным оксидам, относят соединения, в которых на один атом металла приходится 1,5 атома кислорода. Обычно под полуторными оксидами (R₂O₃) понимают содержание в почве Al₂O₃ и Fe₂O₃. В большинстве почв общее содержание Al₂O₃ + Fe₂O₃ находится на втором месте после SiO₂ и составляет 8-20%, а в красноземах доходит до 40-50%. Характер распределения полуторных оксидов по профилю почвы служит важным диагностическим признаком почвенных процессов – наличия или отсутствия элювиально-иллювиальной дифференциации почвенного профиля. Молекулярные отношения SiO₂: R₂O₃ и Al₂O₃ : Fe₂O₃ используют для суждения о типах кор выветривания и косвенной характеристики минералогического состава почв. В валовом анализе почв полуторные оксиды определяют в солянокислом фильтрате, полученном после отделения SiO₂, аммиачным, ацетатным или уротропиновым методами.

Аммиачный метод используют при анализе некарбонатных почв, где содержание R₂O₃ больше содержания кальция и магния. В фильтрате, получаемом после отделения R₂O₃, определяют кальций, магний и серу.

В высококарбонатных почвах и в железо-марганцевых конкрециях, содержащих более 1% MnO, содержание R₂O₃ определяют ацетатным методом.

Определение полуторных оксидов аммиачным методом

Метод основан на осаждении железа и алюминия раствором аммиака в виде гидроксидов:



При нейтрализации фильтрата от кремниевой кислоты раствором аммиака последовательно осаждаются гидроксиды титана (pH 1-1,5), железа (pH 2-5) и алюминия (pH 4,5-6,5). Одновременно в осадок выпадают Cr, Cu, фосфаты и ванадаты железа и алюминия и другие элементы.

Ход анализа. Берут пипеткой 100 мл фильтрата от кремниевой кислоты и помещают в химический стакан. Нагревают раствор почти до кипения (до первых пузырьков), снимают и приливают по каплям 25 %-ный раствор NH_4OH , тщательно размешивая стеклянной палочкой каждую каплю. Когда часть кислоты будет нейтрализована, раствор помутнеет и приобретет буроватый оттенок за счет образования гидроксида железа, прибавляют в стакан 3-4 капли индикатора метилового красного. Нейтрализацию продолжают 10 %-ным раствором NH_4OH прибавляя его по каплям, каждую из которых тщательно перемешивают, до изменения окраски индикатора из красной в желтую, после чего добавляют еще 2-3 капли 10 %-ного раствора NH_4OH . Окраска индикатора метилового красного изменяется в интервале рН 4,4-6,2. Этот интервал близок к величине рН, при которой происходит полное осаждение из раствора гидроксидов Fe и Al. **Избытка аммиака необходимо избегать**, поскольку в сильнощелочной среде может произойти растворение гидроксида алюминия, обладающего амфотерными свойствами.

Стакан переносят на горячую водяную баню, прикрывают часовым стеклом и оставляют на ней на 5-10 мин. для полной коагуляции и оседания осадка. В стакане образуется хлопьевидный осадок, который может иметь разную окраску (от почти белой до бурой), что зависит от соотношения железа и алюминия, поскольку осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ белого цвета. Как только осадок осядет на дно, его сразу же отфильтровывают в горячем состоянии декантацией через рыхлый фильтр; под конец осадок переносят на фильтр, снимают при помощи кусочка фильтра и палочки, приставшие на стенках стакана кусочки осадка, и смывают все содержимое стакана на фильтр горячим 1 %-ным раствором NH_4NO_3 имеющим рН ~6,2. (Для проверки реакции 1 %-ного раствора NH_4NO_3 к нему добавляют 2-3 капли метилового красного и перемешивают. Раствор должен окраситься в желтый цвет. Если раствор имеет красную окраску к нему по каплям и перемешивании приливают раствор аммиака, добиваясь желтой окраски промывной жидкости).

Если осадок R_2O_3 большой, то проводят их **переосаждение** и тщательно очищают стакан от осадка нет необходимости. Переосаждение проводят, чтобы освободиться от примесей, поскольку при первом осаждении осадок R_2O_3 поглощает значительное количество ионов, находящихся в растворе. Осадок вместе с фильтром переносят в тот же стакан, в котором проводилось первое осаждение, приливают 15-20 мл (в зависимости от величины осадка) 10%-ного раствора HCl , размельчают фильтр стеклянной палочкой до кашеобразного состояния и растворяют осадок. Приливают 50-100 мл дистиллированной воды и нейтрализуют раствор до слабокислой реакции 25%-ным раствором NH_4OH , добавляют индикатор метиловый красный, нагревают раствор до кипения и проводят второе осаждение гидроксидов 10%-ным раствором NH_4OH , как и в первом случае. Отстоявшийся раствор фильтруют в колбу с фильтратом от первого осаждения R_2O_3 , полностью перенося на фильтр осадок вместе с кашеобразной бумажной массой.

Осадок на фильтре промывают небольшими порциями горячего 1 %-ного раствора NH_4NO_3 до отрицательной реакции на ионы Cl^- в фильтрате. Качественную реакцию проводят следующим образом: в пробирку набирают 1-2 мл фильтрата, приливают ~ 1 мл концентрированной HNO_3 (пл. 1,4), 2-3 капли 1 %-ного раствора $AgNO_3$ и перемешивают. Белый осадок $AgCl$ или сильная опалесценция раствора свидетельствуют о загрязнении осадка на фильтре ионами хлора и необходимости дальнейшего промывания осадка. Если ионы Cl^- присутствуют в осадке, то возможна частичная потеря Fe^{3+} вследствие образования $FeCl_3$, который улетучивается при $t > 320$ °C при прокаливании осадка.

После завершения отмывки осадка R_2O_3 от Cl^- фильтрат переносят в мерную колбу объемом 200-250 мл, доводят дистиллированной до метки и тщательно перемешивают. Раствор используют для определения кальция, магния и серы*.

*По мнению Ю.И. Добрицкой при значительном содержании в фильтрате от полуторных оксидов аммонийных солей затрудняется дальнейшее

комплексометрическое определение кальция, поскольку раствор приобретает высокую буферность, что препятствует доведению реакции среды до 13,0. Поэтому для отмывки осадка R_2O_3 от примесей рекомендуется вместо 1%-ного горячего раствора NH_4NO_3 использовать горячий нейтральный (pH 6,0-6,5) 1 %-ный раствор $NaNO_3$. После освобождения осадка R_2O_3 от Cl^- в колбу с фильтратом прибавляют 5 мл 1 н. раствора $NaOH$ и для разложения образовавшихся аммонийных солей кипятят на электроплитке 15 мин. Колбу с фильтратом охлаждают и доводят до метки дистиллированной водой.

Фильтр с осадком R_2O_3 помещают во взвешенный тигель и прокаливают до постоянной массы в муфельной печи при температуре 850-1100 °С. При большой доле железа (осадок интенсивно окрашен) температура должна быть не выше 850-950 °С иначе часть Fe_2O_3 может восстановиться, и масса осадка будет заниженной. При низком содержании железа (осадок светлый) желательно прокалывать осадок при температуре > 1000 °С. Результаты заносят в форму 12.

Форма 12

Почва, генетический горизонт, глубина образца, см	Номер тигля	Масса пустого тигля, г	Масса тигля с прокаленным осадком R_2O_3 , г	Масса осадка R_2O_3 , г
Подзолистая, А ₁ 2-4	2	14,2544	14,2930	0,0386

Содержание R_2O_3 в почве находят по формуле:

$$R_2O_3 \% = \frac{m_1 \cdot V_0 \cdot 100}{m_0 \cdot V_1},$$

где $R_2O_3\%$ – содержание полуторных оксидов, % от массы почвы; m_1 – масса прокаленного осадка полуторных оксидов, г; V_0 – общий объем фильтрата от кремниевой кислоты, мл; m_0 – навеска почвы, взятая для спекания, г; V_1 – объем фильтрата, взятый для осаждения полуторных оксидов, мл; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

Пример расчета. Общий объем фильтрата от кремниевой кислоты 250 мл. Для осаждения полуторных оксидов взято 100 мл фильтрата. Навеска

прокаленной почвы – 1,0045 г, масса прокаленного осадка R_2O_3 0,0386 г.

Содержание R_2O_3 в почве составляет:

$$R_2O_3 = \frac{0,0386 \cdot 250 \cdot 100}{100 \cdot 1,0045} = 9,61\%.$$

Реактивы.

1. *HCl* концентрированная (плотность 1,19), свободная от примеси железа.
2. 25%-ный раствор аммиака, не содержащий CO_2 .
3. 10%-ный раствор NH_4OH , не содержащий CO_2 . В мерную колбу объемом 500 мл, содержащую ~ 200 мл дистиллированной воды, с помощью мерного цилиндра приливают 211мл 25%-ного раствора аммиака, перемешивают, доводят дистиллированной водой до метки и снова перемешивают.
4. 1%-ный раствор NH_4NO_3 , не содержащий CO_2 . В мерную колбу объемом 1 л, содержащую ~ 800 мл дистиллированной воды, помещают 10 г соли нитрата аммония, растворяют, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Проверяют реакцию среды по метиловому красному.
5. Метиловый красный – 0,1%-ный спиртовой раствор. 0,1 г индикатора растворяют в 100 мл 60%-ного спирта.
6. 1%-ный раствор $NaNO_3$. В мерную колбу объемом 1 л, содержащую ~ 800 мл дистиллированной воды, помещают 10 г соли нитрата натрия, растворяют, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Проверяют реакцию среды по метиловому красному.
7. 1 н. раствор $NaOH$. В мерную колбу объемом 500 мл, содержащую ~ 400 мл дистиллированной воды, помещают 20,0 г $NaOH$, растворяют, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.
8. 1%-ный раствор $AgNO_3$. В мерную колбу объемом 100 мл, содержащую ~ 60 мл дистиллированной воды, помещают 1 г соли $AgNO_3$, растворяют, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.
9. HNO_3 концентрированная (плотность 1,4).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

Валовое содержание Fe_2O_3 в суглинистых и глинистых почвах обычно составляет 1,5-6%. Распределение железа в почвенном профиле является важным диагностическим признаком и позволяет выявить направленность почвообразовательного процесса. Величины молекулярных отношений $Al_2O_3:Fe_2O_3$ используют для диагностики кор выветривания. При валовом анализе почв для определения содержания железа используют различные методы: атомно-абсорбционную спектроскопию, комплексометрическое титрование и др.

Определение железа фотометрическим методом. Обычно для определения содержания железа применяют фотометрический метод с использованием сульфосалициловой кислоты. В зависимости от pH среды сульфосалициловая кислота образует с Fe^{3+} три различно окрашенных комплексных соединения. При pH 2-3 образуется комплексное соединение красно-фиолетового цвета, при pH 4-8 – коричневато-оранжевого цвета. В щелочной аммиачной среде (pH 8-11) железо образует с сульфосалициловой кислотой внутрикомплексное железосульфосалицилатное соединение, окрашенное в желтый цвет. Желтая окраска этого соединения устойчива в течение месяца и более. Сульфосалициловая кислота образует устойчивые комплексные соединения со многими металлами, поэтому при проведении анализа добавляют ее избыток, чтобы предотвратить осаждение гидроксидов Al, Mg, Ca. Для предотвращения осаждения гидроксида марганца в раствор предварительно добавляют гидроксиламин солянокислый.

Ход анализа. В мерную колбу объемом 100 мл отбирают пипеткой 10-25 мл фильтрата от кремниевой кислоты. Приливают 25 мл воды, прибавляют 0,5 г гидроксиламина и 5-10 мл 25 % раствора сульфосалициловой кислоты. Раствор в колбе перемешивают до растворения соли и прибавляют 25%-ный раствора NH_4OH до появления слабого запаха. Если раствор помутнеет от выпадения гидроксидов металлов, то для их растворения добавляют еще сульфосалициловой кислоты. Раствор снова перемешивают и добавляют еще 2 мл 25%-ного раствора NH_4OH . Окрашенный желтый раствор доливают до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность в области длин волн 420-430 нм.

Калибровочный график готовят из стандартного раствора, содержащего в 1 мл 0,1 мг Fe_2O_3 . В мерные колбы объемом 100 мл приливают 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10 мл стандартного раствора железа, прибавляют 25 мл дистиллированной воды, а затем приливают такое же количество 25%-ных растворов сульфосалициловой кислоты и NH_4OH , как и в исследуемый раствор, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Получают серию

окрашенных растворов с содержанием Fe_2O_3 от 0,1 до 1,0 мг/100 мл. Через 10 мин измеряют оптическую плотность. По полученным отсчетам строят график зависимости оптической плотности от концентрации Fe_2O_3 и находят содержание железа в испытуемой пробе, после чего вычисляют его содержание в почве по формуле:

$$Fe_2O_3\% = \frac{a \cdot V_0 \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000},$$

где $Fe_2O_3\%$ – содержание железа, % от массы почвы; a – содержание железа, найденное по калибровочному графику, мг/100 мл; V_0 – общий объем фильтрата от кремниевой кислоты; V_1 – объем фильтрата, взятый для определения железа; m – навеска почвы, взятая для спекания, г; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы; 1000 – коэффициент перевода мг в г.

Пример расчета. Для определения железа в мерную колбу объемом 100 мл взято 10 мл фильтрата от кремниевой кислоты из колбы объемом 250 мл. Количество Fe_2O_3 найденное по калибровочному графику равно 0,95 мг/100мл, навеска прокаленной почвы – 1,0045 г. Содержание Fe_2O_3 равно:

$$Fe_2O_3 = \frac{0,95 \cdot 250 \cdot 100}{1,0045 \cdot 10 \cdot 1000} = 2,36\%.$$

Реактивы.

1. *25%-ный раствор сульфосалициловой кислоты.* В мерной колбе объемом 100 мл, содержащей ~ 50 мл дистиллированной воды, растворяют 25 г сульфосалициловой кислоты и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой.

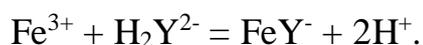
2. *25%-ный раствор NH_4OH ,* не содержащий CO_2 .

3. *Стандартный раствор железа.* В мерной колбе объемом 1 л, содержащей 600 мл 5%-ного раствора H_2SO_4 (не содержащего Fe^{3+}), растворяют 0,6040 г «х.ч.» железо-аммонийных квасцов $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, доводят 5%-ным раствором H_2SO_4 (не содержащего Fe^{3+}) до метки, добавляют 2 капли концентрированной HNO_3 (пл. 1,4) для окисления закисного железа и тщательно перемешивают. Раствор содержит 0,1 мг Fe_2O_3 в 1 мл. Стандартный раствор может быть приготовлен из ГСО – государственных стандартных образцов.

4. *5%-ный раствор H_2SO_4 .* В мерную колбу объемом 1 л, содержащую ~ 800 мл дистиллированной воды, с помощью мерного цилиндра приливают 29,3 мл концентрированной H_2SO_4 (пл. 1,84), перемешивают, доводят дистиллированной водой до метки и снова перемешивают.

Определение железа комплексонометрическим методом

Метод основан на способности комплексона III при pH 1-1,5 образовывать с ионом Fe^{3+} малодиссоциированный комплекс:



Эта реакция при 50-55 °С протекает стехиометрически. В качестве индикатора используют сульфосалициловую кислоту, которая в сильноокислой среде образует с ионом трехвалентного железа растворимое соединение лилово-красного цвета. В точке эквивалентности лилово-красная окраска переходит в лимонно-желтую, характерную для комплексоната железа. Интенсивность окраски зависит от содержания железа. При содержании железа более 1 мг Fe_2O_3 в 100 мл раствора окраска отчетливая, однако, при высоком содержании железа в конце титрования раствор приобретает желтовато-зеленый цвет. Чтобы желто-зеленая окраска не была слишком интенсивной и не мешала титрованию, раствор не должен содержать более 100 мг Fe_2O_3 в 100 мл.

Ход анализа. Тщательно перемешивают колбу с фильтратом от кремниевой кислоты и отбирают пипеткой 25 мл, которые помещают в коническую колбу объемом 250 мл, прибавляют 7 капель концентрированной HNO_3 (пл. 1,4) и нагревают до кипения, чтобы окислить Fe^{2+} до Fe^{3+} . Нейтрализуют раствор 10%-ным раствором NH_4OH до появления устойчивой слабой мути, прибавляя его по каплям и перемешивании. Или же помещают в колбу кусочек индикаторной бумаги конго-рот и прибавляют 10%-ный раствор NH_4OH по каплям и перемешивании до перехода синей окраски индикаторной бумаги в бурую. Прибавляют 10 мл 1 н. раствора HCl и доводят объем раствора в колбе до 100 мл дистиллированной водой.

Нагревают раствор в колбе до 50-55 °С, приливают 1 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и *медленно титруют горячий*, окрашенный в лилово-красный цвет раствор 0,01 М раствором комплексона. *Шпритцательном перемешивании* до перехода окраски в лимонно-желтую.

Скорость реакции невелика, поэтому медленное титрование является важным условием правильности выполнения анализа.

При низком содержании железа окраска раствора в точке эквивалентности получается светло-желтой, почти бесцветной. Для точного установления точки эквивалентности рекомендуется сравнивать окраску титруемого раствора с окраской перетитрованного раствора. Содержание Fe_2O_3 находят по формуле:

$$F_2O_3\% = \frac{a \cdot M \cdot V_0 \cdot 79,85 \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000},$$

где $Fe_2O_3\%$ – содержание железа, % от массы почвы; a – объем комплексона III, затраченный на титрование, мл; M – молярность комплексона III; V_0 – объем фильтрата от кремниевой кислоты, мл; $79,85$ $\frac{1}{2}$ молекулярной массы Fe_2O_3 ; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы; m – навеска почвы, г; V_1 – объем фильтрата от кремниевой кислоты, взятый для титрования, мл; 1000 – коэффициент пересчета в г.

Пример расчета. На титрование 25 мл фильтрата от кремниевой кислоты, общий объем которого 250 мл, затрачено 4,2 мл 0,01 М раствора комплексона III. Навеска почвы равна 1,0045 г. Содержание Fe_2O_3 составило:

$$F_2O_3 = \frac{4,2 \cdot 0,01 \cdot 250 \cdot 79,85 \cdot 100}{1,0045 \cdot 25 \cdot 1000} = 3,34\%.$$

Примечание. При низком содержании железа в фильтрате от кремниевой кислоты титрование лучше проводить в присутствии роданида как индикатора, а не сульфосалициловой кислоты. Для этого аликвоту фильтрата от кремниевой кислоты нейтрализуют по бумаге конго-рот 10%-ным раствором NH_4OH , приливают 10 мл 1 н. раствора HCl , разбавляют дистиллированной водой до объема 100 мл. Колбу с раствором нагревают до 50-55 °С, добавляют 5 мл 20%-ного раствора роданида калия или аммония и титруют 0,005 М раствором комплексона III из микробюретки до исчезновения розовой окраски.

Реактивы.

1. HNO_3 концентрированная (пл. 1,4).
2. 10%-ный раствор NH_4OH . В мерную колбу объемом 100 мл, содержащую ~ 40 мл дистиллированной воды приливают 42,2 мл 25%-ного раствора NH_4OH , доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.
3. Индикаторная бумага конго-рот.

4. *1 н. раствор HCl*. В мерную колбу объемом 1 л, содержащую ~ 400 мл дистиллированной воды с помощью мерного цилиндра приливают 82 мл концентрированной HCl (пл. 1,19), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

5. *10%-ный раствор сульфосалициловой кислоты*. В мерную колбу объемом 100 мл, содержащую ~ 40 мл дистиллированной воды, вносят 10 г соли сульфосалициловой кислоты, растворяют, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

6. *20%-ный раствор роданида калия (аммония)*. В мерную колбу объемом 100 мл, содержащую ~ 40 мл дистиллированной воды, вносят 20 г соли роданида калия (аммония), растворяют, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Определение алюминия фотометрическим методом

Алюминий – один из наиболее распространенных химических элементов. По содержанию в почвах, без учета кислорода, – это второй после кремния химический элемент. Часто его количество находится в пределах 5-15%. Содержание алюминия в почве и распределение по почвенному профилю используют для диагностики процессов почвообразования, а величины молекулярных отношений $Al_2O_3 : Fe_2O_3$ служат для диагностики кор выветривания.

При валовом анализе почв для определения содержания алюминия используют атомно-абсорбционную спектроскопию, фотометрический метод и комплексометрическое титрование. Нередко валовое содержание алюминия находят расчетным путем, вычитая из количества полуторных оксидов сумму Fe_2O_3 , TiO_2 и P_2O_5 .

Фотометрические методы определения алюминия основаны исключительно на реакциях комплексообразования алюминия с окрашенными органическими реагентами, так как этот катион не обладает хромофорными свойствами. Для анализа используют алюминон, ксиленовый оранжевый, хромазуrol и др. Интенсивность окраски зависит не только от концентрации алюминия в растворе, но и от pH, температуры, присутствия других катионов, которые необходимо маскировать и др., поэтому все эти методы несовершенны.

Определение алюминия фотометрическим методом по Ю.И. Добрицкой

В мерную колбу объемом 50 мл помещают 5 мл фильтрата от кремниевой кислоты и доводят дистиллированной водой до метки. После перемешивания из нее отбирают на определение алюминия 3-5 мл, помещают в мерную колбу объемом 100 мл, приливают 25 мл дистиллированной воды и перемешивают. Затем прибавляют 0,5 мл 20 %-ного раствора роданида калия, для связывания и восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} прибавляют 5 мл 10 %-ного раствора HCl-гидроксиламина. После обесцвечивания раствора (через 3-5 мин) приливают 1 мл 10 %-ного раствора ацетата аммония, перемешивают и для создания рН среды 4,7 прибавляют 5 мл ацетатного буферного раствора с рН 7,0. После перемешивания добавляют 3 мл 0,3 %-ного водного раствора алюминона. Колбу с содержимым ставят на электроплиту, доводят до кипения и после охлаждения под краном, доливают дистиллированной водой до метки и измеряют оптическую плотность при длине волны 525-540 нм.

Калибровочный график готовят из стандартного раствора алюминия, содержащего 0,04 мг Al_2O_3 в 1 мл. В мерные колбы объемом 100 мл отбирают от 1 до 10 мл стандартного раствора, прибавляют по 1 мл раствора железа, содержащего 0,1 мг Fe_2O_3 в 1 мл, и далее добавляют все реагенты в той же последовательности, как и в испытуемые растворы. Оптическую плотность измеряют в тех же кюветах. По полученным отсчетам строят график зависимости оптической плотности от концентрации Al_2O_3 и находят содержание алюминия в испытуемой пробе. Содержание Al_2O_3 в почве находят по формуле:

$$Al_2O_3 \% = \frac{a \cdot V_0 \cdot 100 \cdot V_2}{V_1 \cdot m \cdot V_3 \cdot 1000},$$

где $Al_2O_3\%$ – содержание алюминия, % от массы почвы; a – содержание алюминия, найденное по калибровочному графику, мг/100 мл; V_0 – общий объем фильтрата от кремниевой кислоты, мл; V_1 – объем фильтрата от кремниевой кислоты, взятый для разведения, мл; V_2 – объем разведенного фильтрата от кремниевой кислоты, мл; V_3 – объем разведенного фильтрата от кремниевой кислоты, взятый для окрашивания алюминоном, мл; m – навеска почвы, взятая для спекания, г; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы; 1000 – коэффициент перевода мг в г.

Пример расчета. 5 мл фильтрата от кремниевой кислоты, общий объем которого 250 мл, разведено в мерной колбе объемом 50 мл. На окрашивание взято 5 мл разведенного фильтрата и перенесено в мерную колбу объемом 100 мл. Количество Al_2O_3 найденное по калибровочному графику равно 0,16 мг/100 мл, навеска прокаленной почвы – 1,0045 г. Содержание Al_2O_3 равно:

$$Al_2O_3 = \frac{0,16 \cdot 250 \cdot 100 \cdot 50}{5 \cdot 1,0045 \cdot 5 \cdot 1000} = 7,96\%.$$

Реактивы.

1. *20%-ный раствор роданида калия.* Навеску соли KSCN массой 20 г помещают в мерную колбу объемом 100 мл, содержащую ~ 50 мл дистиллированной воды, растворяют, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в темной склянке.

2. *10%-ный раствор HCl-гидроксиламина.* Навеску соли $NH_2OH \cdot HCl$ массой 10 г помещают в мерную колбу объемом 100 мл, содержащую ~ 50 мл дистиллированной воды, растворяют, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

3. *10%-ный раствор ацетата аммония.* Навеску соли CH_3COONH_4 массой 10 г помещают в мерную колбу объемом 100 мл, содержащую ~ 50 мл дистиллированной воды, растворяют, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

4. *Ацетатный буфер с pH 7,0.* 126 г CH_3COONa растворяют в дистиллированной воде и доводят до объема 800 мл. 25 мл ледяной уксусной кислоты доводят дистиллированной водой до 200 мл. Смешивают оба раствора вместе.

5. *0,3%-ный раствор алюминона.* 0,3 г алюминона растворяют ~ в 50 мл дистиллированной воды и доводят дистиллированной водой до объема 100 мл.

6. *Стандартный раствор алюминия.* Готовят из ГСО или в мерной колбе объемом 1 л, содержащей 600 мл дистиллированной воды, растворяют 0,3580 г $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор содержит 0,04 мг Al в 1 мл.

Вычисление содержания алюминия по разности

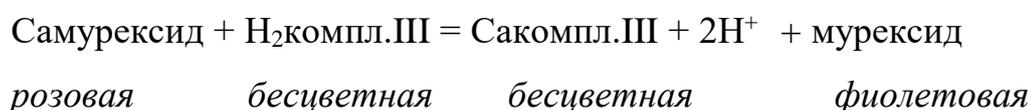
При определении содержания Al_2O_3 по разности из количества R_2O_3 вычитают содержание Fe_2O_3 , TiO_2 и P_2O_5 . Результаты такого определения содержания Al_2O_3 обычно несколько выше данных, полученных прямым методом, поскольку в этом случае к содержанию Al_2O_3 приплюсовывается и содержание других элементов, выпадающих в осадок вместе с R_2O_3 в виде примеси. Кроме того, ошибки, допущенные при определении суммы полуторных оксидов, Fe_2O_3 , TiO_2 и P_2O_5 будут отражаться на величине Al_2O_3 .

Пример расчета. Содержание полуторных оксидов равно 12,24%. Содержание Fe_2O_3 – 3,18%, TiO_2 – 0,56%, P_2O_5 – 0,12%. Содержание Al_2O_3 по разности будет равно: $12,24 - (3,18 + 0,56 + 0,12) = 8,38\%$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В почвах, не содержащих свободных карбонатов, валовое содержание CaO и MgO часто близкое и обычно варьирует от нескольких десятых до 1-2%. В карбонатных почвах содержание CaO может превышать 10%. В валовом анализе содержание кальция и магния чаще всего определяют в фильтрате от полуторных оксидов комплексометрическим методом.

Метод основан на способности комплексона III (трилона Б) извлекать ион кальция (или магния) из его растворимого окрашенного комплексного соединения с некоторыми индикаторами с изменением окраски раствора. При использовании для определения кальция в качестве индикатора мурексида реакция протекает по схеме:



Для выполнения анализа берут две аликвоты. В одной определяют содержание кальция, в другой – сумму кальция и магния, количество магния находят по разности между вторым и первым определениями.

Определение кальция

Из колбы с фильтратом после выделения полуторных оксидов отбирают пипеткой 25-50 мл, переносят в коническую колбу объемом 250 мл и доводят дистиллированной водой до 100 мл. Прибавляют 2-3 капли 1 %-ного раствора Na_2S и 1-2 мл 5 %-ного раствора гидросиламина, 15 мл 20%-ного раствора NaOH или KOH (рН раствора становится около 13), перемешивают. Непосредственно перед титрованием вносят на кончике шпателя индикатор мурексид до розовой окраски раствора. Медленно, при постоянном и

энергичном перемешивании, титруют анализируемую пробу 0,01 М раствором комплексона III (трилона Б) до перехода окраски из розовой в фиолетовую. Титрование рекомендуется проводить в присутствии перетитрованной пробы.

В качестве индикатора можно использовать флуорексон, который считается лучшим индикатором на кальций. Этот индикатор требует более щелочной среды, чем мурексид, а буферным раствором для него служит раствор КОН. С солями калия готовится и смесь индикатора.

Ход анализа с флуорексоном следующий. Аликвотную часть испытуемого раствора (25-50 мл) разбавляют дистиллированной водой, вносят 2-3 капли 1%-ного раствора Na_2S , 1-2 мл 5%-ного раствора гидроксиламина и 1-2 капли 0,2%-ного водного или спиртового раствора малахитового зеленого. Раствор окрашивается в голубовато-зеленый цвет. Прибавляют 20%-ный раствор КОН до обесцвечивания испытуемого раствора, а затем еще 10 мл 20%-ного раствора КОН. Вносят 30-50 мг сухой смеси флуорексона с KCl или KNO_3 и перемешивают. Раствор окрашивается в желтоватый цвет с интенсивной зеленой флуоресценцией. Титруют анализируемую пробу комплексона III (трилоном Б) до оранжево-розовой окраски при резком уменьшении зеленой флуоресценции. Малахитовый зеленый и особенно раствор КОН добавляют к испытуемому раствору непосредственно перед титрованием, а не заранее.

Содержание CaO находят по формуле:

$$\text{CaO}\% = \frac{a \cdot M \cdot V_0 \cdot V_1 \cdot 0,05608 \cdot 100}{V_{ал1} \cdot V_{ал2} \cdot m},$$

где $\text{CaO}\%$ – содержание кальция, % от массы почвы; a – количество комплексона III (трилона Б) пошедшее на титрование, мл; M – молярность комплексона III (трилона Б); V_0 – общий объем фильтрата от кремниевой кислоты, мл; V_1 – общий объем фильтрата от полуторных оксидов, мл; $V_{ал1}$ – объем фильтрата от кремниевой кислоты, взятый для осаждения полуторных оксидов, мл; $V_{ал2}$ – объем фильтрата от полуторных оксидов, взятый для определения кальция, мл; 0,05608 – г/ммоль CaO ; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы; m – навеска почвы, взятая для спекания, г.

Определение суммы кальция и магния

Для определения магния в другой аликвотной части фильтрата после выделения полуторных оксидов титруют комплексона III (трилоном Б) сумму

Ca и Mg в щелочной среде (pH 10) в присутствии индикатора хромогена черного.

В коническую колбу объемом 250 мл отбирают такое же количество фильтрата после выделения полуторных оксидов, как и на определение Ca. Фильтрат в колбе разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, прибавляют 1-2 мл 5 %-ного раствора гидроксилamina, 2-3 капли 1 %-ного раствора Na₂S, приливают 10 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора с pH около 10,5 и хорошо перемешивают. Затем прибавляют на кончике шпателя индикатор хромоген черный. Раствор окрашивается в розово-фиолетовый цвет. После этого титруют анализируемую пробу 0,01 М раствором комплексона III (трилона Б) до перехода окраски раствора в четкую сине-голубую без розового оттенка. Переход окраски в эквивалентной точке очень отчетливый. Из количества миллилитров комплексона III (трилона Б), пошедшего на титрование суммы Ca и Mg, вычитают количество мл комплексона III (трилона Б), пошедшее на титрование одного кальция и по разности вычисляют количество магния в пробе почвы.

$$MgO\% = \frac{(a_2 - a_1) \cdot M \cdot V_0 \cdot V_1 \cdot 0,04031 \cdot 100}{V_{al1} \cdot V_{al2} \cdot m},$$

где MgO% – содержание магния, % от массы почвы; a₂ – объем комплексона III (трилона Б) пошедший на титрование суммы кальция и магния, мл; a₁ – объем комплексона III (трилона Б) пошедший на титрование кальция, мл; M – молярность комплексона III (трилона Б); V₀ – общий объем фильтрата от кремниевой кислоты, мл; V₁ – общий объем фильтрата от полуторных оксидов, мл; 0,04031 – г/ммоль MgO; V_{al1} – объем фильтрата от кремниевой кислоты, взятый для осаждения полуторных оксидов, мл; V_{al2} – объем фильтрата от полуторных оксидов, взятый для определения суммы кальция и магния, мл; m – навеска почвы, взятая для спекания; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

Пример расчета. Навеска почвы, взятая для спекания равна 1,0045 г. Объем фильтрата от кремниевой кислоты составил 250 мл, из него для выделения полуторных оксидов взято 50 мл. Объем фильтрата от полуторных оксидов составил 200 мл. Для определения кальция и суммы кальция и магния взято по 50 мл фильтрата от полуторных оксидов. На титрование кальция пошло 0,85 мл 0,01 М комплексона III (трилона Б), на сумму кальция и магния – 1,46 мл.

Содержание СаО и MgO равно:

$$CaO = \frac{0,85 \cdot 0,01 \cdot 250 \cdot 200 \cdot 0,05608 \cdot 100}{50 \cdot 50 \cdot 1,0045} = 0,95\%.$$

$$MgO = \frac{(1,46 - 0,85) \cdot 0,01 \cdot 250 \cdot 200 \cdot 0,04031 \cdot 100}{50 \cdot 50 \cdot 1,0045} = 0,49\%.$$

Реактивы.

1. *1%-ный раствор $Na_2S \cdot 9H_2O$* . 1 г сульфида натрия растворяют ~ в 50 мл дистиллированной воды, доводят дистиллированной водой до объема 100 мл и перемешивают. Раствор может храниться не более 5 дней. Лучше пользоваться свежеприготовленным раствором.

2. *5%-ный раствор HCl -гидроксиламина*. 5 г $NH_2OH \cdot HCl$ растворяют ~ в 50 мл дистиллированной воды, доводят дистиллированной водой до объема 100 мл и перемешивают.

3. *20%-ный раствор KOH* . 200 г KOH отвешивают в фарфоровый чашке. Растворяют щелочь в фарфоровом стакане в 800 мл дистиллированной воды, которую приливают порциями при перемешивании. При растворении щелочи происходит сильный разогрев раствора. После охлаждения содержимое стакана переливают в бутылку с каучуковой пробкой.

4. *Индикатор мурексид*. Смесь 1 части сухого индикатора с 40 частями «х.ч.» $NaCl$ или KCl , перетертая в агатовой ступке до однородного тонкого порошка. Хранят в темной склянке.

5. *0,01 М раствор комплексона III (трилона Б)*. Готовят из фиксанала.

6. *0,2%-ный раствор малахитового зеленого*. 0,2 г индикатора растворяют ~ в 50 мл дистиллированной воды, доводят до объема 100 мл и перемешивают.

7. *Индикатор флуорексон*. Смесь индикатора и KCl в соотношении 1:100 растирают в агатовой ступке до тонкого однородного порошка.

8. *Хлоридно-аммиачный буфер с pH 10*. Навеску соли «х.ч.» NH_4Cl массой 25 г растворяют в 100 мл дистиллированной воды, приливают 200 мл 20%-ного раствора NH_4OH , доводят дистиллированной водой до объема 1 л и перемешивают.

9. *20%-ный раствор NH_4OH* . В мерную колбу объемом 1 л, содержащую ~ 100 мл дистиллированной воды, с помощью мерного цилиндра приливают 814 мл 25%-ного раствора NH_4OH , перемешивают, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

10. *Индикатор хромоген черный*. 0,25 г индикатора растирают в агатовой ступке с 25 г одной из «х.ч.» солей ($NaCl$ или KCl) до однородно окрашенного порошка.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА

Определение фосфора фотометрическим методом

Валовое содержание фосфора в почвах невысокое – 0,1-0,2%, причем значительная его часть, до 60-70% от валового содержания, входит в состав органического вещества. Фосфор минеральных соединений в основном представлен фосфатами кальция, алюминия и железа. Из существующих методов определения фосфора наиболее пригодными для анализа почв считаются фотометрические методы.

В основе фотометрических методов определения фосфора лежит его способность образовывать фосфорномолибденовуюгетерополикислоту, слабо окрашенную в желтый цвет. При введении в раствор восстановителя (аскорбиновой кислоты, $SnCl_2$ и др.) $Mo(VI)$, входящий в состав

фосфорномолибденовойгетерополикислоты, переходит в Mo(V) с образованием «молибденовой сини» – окрашенного в синий или голубой цвет (в зависимости от содержания фосфора) комплекса фосфорномолибденовой кислоты.

Образование окрашенного в синий цвет комплекса происходит в узком интервале pH. Мешают определению фосфора Fe^{3+} при содержании > 2 мг/50 мл, $SiO_2 > 4$ мг/50 мл, гумусовые вещества и др. При высоком содержании Fe^{3+} его необходимо восстановить до Fe^{2+} или осадить по Уоррену и Пью.

Определение фосфора с использованием в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты. 5-10 мл фильтрата от кремниевой кислоты помещают в мерную колбу объемом 100 мл, добавляют до половины объема дистиллированную воду, 2-3 капли α - или β -динитрофенола и нейтрализуют 10 %-ным раствором NH_4OH , добавляя его по каплям при постоянном помешивании до появления желтой окраски, которую убирают добавляя по каплям 10 %-ный раствор H_2SO_4 .

В колбу приливают 16 мл реактива «Б», доводят объем до метки дистиллированной водой, закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают. В присутствии фосфора раствор окрашивается в голубой цвет. Окраска устойчива в течение 24 час.

Оптическую плотность измеряют при длине волны 650 или 840-882 нм не раньше, чем через 10 мин после окрашивания. Содержание фосфора находят по калибровочному графику.

Для построения калибровочного графика в мерные колбы объемом 100 мл приливают 1, 2, 4, 6, 8 и 10 мл рабочего стандартного раствора фосфора, содержащего 0,01 мг P_2O_5 в 1 мл, что будет соответствовать 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 мг P_2O_5 в колбе. *Рабочий стандартный раствор* готовят из *основного стандартного раствора* разбавлением его в 10 раз. При окрашивании эталонных растворов выполняют те же операции, что и при окрашивании анализируемых. Измеряют оптическую плотность и строят калибровочный график, по которому находят концентрацию P_2O_5 в анализируемой пробе. Содержание P_2O_5 в почве рассчитывают по формуле:

$$P_2O_5 \% = \frac{a \cdot V_0 \cdot 100}{V_1 \cdot m \cdot 1000},$$

где $P_2O_5\%$ – содержание P_2O_5 , % от массы почвы; a – количество фосфора, найденное по калибровочному графику, мг/100 мл; V_0 – общий объем фильтрата от кремниевой кислоты, мл; V_1 – объем фильтрата, взятый для определения фосфора, мл; m – навеска почвы, взятая для спекания, г; 1000 – коэффициент перевода мг в г; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

Пример расчета. Для определения фосфора взято 10 мл фильтрата от кремниевой кислоты, общий объем которого равен 250 мл. Количество фосфора, найденное по графику, равно 0,034 мг/100 мл, навеска прокаленной почвы, взятая для спекания, равна 1,0045 г. Содержание P_2O_5 в почве составило:

$$P_2O_5 = \frac{0,034 \cdot 250 \cdot 100}{10 \cdot 1,0045 \cdot 1000} = 0,09\%.$$

Определение фосфора с использованием в качестве восстановителя $SnCl_2$.

5-10 мл фильтрата от кремниевой кислоты помещают в стаканчик емкостью 50 мл, разбавляют дистиллированной водой до объема 25-30 мл и нагревают до кипения. Снимают с огня и прибавляют в горячий раствор на кончике ножа немного порошка или мелкой стружки металлического алюминия, прикрыв стаканчик стеклом. Перемешивают раствор круговым движением и оставляют стоять до обесцвечивания и охлаждения до комнатной температуры.

Обмывают стекло над стаканчиком небольшим количеством дистиллированной воды и фильтруют раствор через маленький плотный фильтр в мерную колбу емкостью 100 мл. Несколько раз промывают стакан и фильтр дистиллированной водой в ту же колбу.

К раствору в колбе прибавляют 2-4 капли индикатора α - или β -динитрофенола и нейтрализуют его приливая по каплям 10%-ный раствор аммиака при перемешивании до появления желтой окраски которую убирают приливая по каплям и перемешивая 10%-ный раствор H_2SO_4 . Приливают в

колбочку дистиллированную воду до объема 90-95 мл, добавляют 4 мл 2,5%-ного раствора молибденовокислого аммония в серной кислоте и перемешивают. Прибавляют в колбочку 6 капель свежеприготовленного раствора SnCl_2 , доводят дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают.

Максимальная синяя окраска развивается через 5-10 мин после начала окрашивания, а затем интенсивность окраски снижается. Поэтому измерение оптической плотности необходимо проводить не позже, чем через 10 мин после окрашивания. Одновременно следует окрашивать не больше 5-6 анализируемых растворов. Приготовление растворов для построения калибровочного графика и формула для расчета содержания фосфора в почве, приведены в методике с использованием в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты.

Реактивы.

1. 10%-ный раствор NH_4OH , не содержащий CO_2 . В мерную колбу объемом 500 мл, содержащую ~ 200 мл дистиллированной воды, с помощью мерного цилиндра приливают 211 мл 25%-ного раствора NH_4OH , перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и снова перемешивают.

2. 10%-ный раствор H_2SO_4 . В мерную колбу объемом 1 л, содержащую ~ 500 мл дистиллированной воды, с помощью мерного цилиндра помещают 60,6 мл концентрированной H_2SO_4 (пл. 1,84), перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и снова тщательно перемешивают.

3. Реактив «Б». 1,056 г аскорбиновой кислоты растворяют в 200 мл реактива «А» и перемешивают. Реактив «Б» используют свежеприготовленным (в течение 24 часов).

4. Реактив «А». навеску соли пиромолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ массой 6 г растворяют в 250 мл дистиллированной воды. 0,145 г сурьмяновиннокислого калия $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Оба эти раствора смешивают с 500 мл 5 н. раствора H_2SO_4 в мерной колбе объемом 1 л, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

5. 5 н. раствор H_2SO_4 . С помощью мерного цилиндра 140 мл концентрированной H_2SO_4 (пл. 1,84) осторожно приливают в фарфоровый стакан с 800 мл дистиллированной воды, перемешивают, охлаждают и доводят дистиллированной водой до объема 1 л.

6. Алюминий металлический. Порошок или стружка.

7. α -динитрофенол, или β -динитрофенол $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2$. Раствор этих индикаторов готовят растворением 0,25 г индикатора, в 100 мл дистиллированной воды при нагревании до 50 °С. На следующий день сливают прозрачный раствор с выпавших кристаллов и используют в работе.

8. Раствор молибденовокислого аммония в 10 н. H_2SO_4 . Готовят раствор 10 н. H_2SO_4 : к 500 мл дистиллированной воды, налитой в фарфоровый стакан, с помощью мерного цилиндра осторожно, при перемешивании, приливают 280 мл концентрированной H_2SO_4 (пл. 1,84) и охлаждают. Затем готовят водный раствор молибденовокислого аммония: 25 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 200 мл дистиллированной воды при нагревании; если в растворе присутствуют механические примеси, фильтруют его через плотный фильтр. Охлаждают полученный раствор. Приливают раствор молибденовокислого аммония к 10 н.

раствору серной кислоты небольшими порциями при постоянном перемешивании. После охлаждения доводят дистиллированной водой общий объем раствора до 1 л и хранят в бутылки из темного стекла.

9. *Раствор дихлорида олова.* Навеску соли $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,25 г растворяют в 10 мл 10%-ного раствора HCl при нагревании на водяной бане и охлаждают. Растворение дихлорида олова непосредственно в 10%-ном растворе HCl идет медленно и иногда при этом выпадает небольшая муть, которая не мешает определению, так как при взаимодействии с раствором молибденовокислого аммония она исчезает.

При приготовлении раствора дихлорида олова лучше поступать следующим образом. Навеску соли $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 2,5 г растворяют при нагревании в 24 мл концентрированного раствора HCl (пл. 1,19). После охлаждения доводят дистиллированной водой объем раствора до 100 мл.

10. *10%-ный раствор HCl .* В колбочку объемом 100 мл, содержащую ~ 50 мл дистиллированной воды, с помощью мерного цилиндра приливают 23,6 мл концентрированной HCl (пл. 1,19), перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

11. *Основной стандартный раствор P_2O_5 .* Навеску соли KH_2PO_4 массой 0,1917 г растворяют в мерной колбе объемом 1 л, содержащей 600 мл дистиллированной воды, добавляют 1 мл толуола и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор содержит 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл. Для приготовления *рабочего стандартного раствора* 5 мл основного стандартного раствора помещают в мерную колбочку объемом 50 мл, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Рабочий стандартный раствор содержит 0,01 мг P_2O_5 в мл.

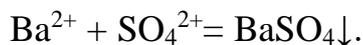
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ

Содержание серы в верхних горизонтах незасоленных почв варьирует от 0,01 до 0,2-0,4 % SO_3 , а в засоленных почвах достигает нескольких десятков процентов. Сера входит в состав различных органических и минеральных соединений. В верхних гумусовых горизонтах почв на долю органических соединений часто приходится 70-80 % всех запасов серы. Доля минеральных соединений серы увеличивается по мере снижения содержания гумуса, накопления легкорастворимых сульфатов и гипса. Сульфаты щелочных и щелочно-земельных элементов (гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тенардит Na_2SO_4 , мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, казерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др.) – наиболее распространенная форма минеральных соединений серы в почвах. В болотных почвах встречаются пирит и марказит FeS_2 .

При валовом анализе содержание серы находят гравиметрическим или комплексонометрическим методом.

Определение серы сульфатов гравиметрическим методом

Метод основан на осаждении сульфат-ионов в виде соли $BaSO_4$ хлоридом бария:



Массу прокаленного осадка $BaSO_4$ пересчитывают на SO_3 .

Осаждение сульфат-ионов проводят в солянокислом растворе, поскольку присутствие HCl препятствует образованию других труднорастворимых солей ($BaCO_3$, $BaHPO_4$, $CaCO_3$) и способствует образованию крупнокристаллического осадка $BaSO_4$. Из нейтральных растворов этот осадок выделяется в виде мелких кристаллов, проходящих через поры фильтра.

Определению сульфатов мешают алюминий и железо, соосаждающиеся на осадке $BaSO_4$, а также большое количество кальция, поскольку может образоваться малорастворимый гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Поэтому осаждение сульфатов проводят в фильтрате от полуторных оксидов, а при анализе карбонатных почв кальций осаждают из раствора до осаждения сульфатов.

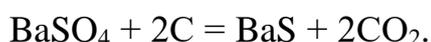
Ход анализа. Берут пипеткой 50 или 100 мл фильтрата от полуторных оксидов и переносят в химический стакан. При большом количестве SO_4^{2-} , что имеет место в почвах сульфатного типа засоления, фильтрат разбавляют дистиллированной водой до 100-200 мл. Подкисляют фильтрат 10 %-ным раствором HCl до явно розовой окраски метилового красного, после чего приливают еще 1 мл концентрированной HCl (пл. 1,19) на каждые 100 мл раствора. Раствор нагревают до кипения и приливают по каплям 2-10 мл горячего 10 %-ного раствора $BaCl_2$ (при слабом помутнении раствора требуется 2 мл осадителя, при сильном, при анализе засоленных почв, – до 10 мл), тщательно перемешивая стеклянной палочкой каждую каплю осадителя.

Накрывают стакан часовым стеклом и слабо кипятят 5-10 мин. При большом осадке кипятят не более 2-3 мин при постоянном помешивании раствора. Ставят стакан на кипящую водяную баню на 2-3 час, после чего делают пробу на полноту осаждения SO_4^{2-} . Для этого в прозрачный

отстоявшийся раствор по стенке стакана приливают несколько капель горячего 10%-ного раствора $BaCl_2$. Если около стенки образуется муть от выделившегося осадка, добавляют еще некоторое количество $BaCl_2$, нагревают стакан до кипения, дают осадку отстояться и, если нет уверенности в полноте осаждения, повторяют пробу еще раз.

Стакан с осадком держат на горячей водяной бане 4-6 час. Если осадок едва заметен, время отстаивания увеличивают до 12-24 час (на горячей водяной бане или в теплом месте), после чего приступают к фильтрованию. Фильтрование проводят через плотный беззольный фильтр диаметром 7-9 см, предварительно 2-3 раза обработав его (наполнив доверху) кипящей дистиллированной водой, чтобы уменьшить поры фильтра. По мере фильтрования и накопления фильтрата его просматривают на содержания осадка. В случае присутствия осадка фильтрат снова пропускают через тот же фильтр.

Осадок промывают холодной дистиллированной водой, слегка подкисленной HCl . Промывание ведут сначала в стакане декантацией, а затем переносят осадок на фильтр и продолжают промывать дистиллированной водой до отсутствия реакции на Cl^- с 1%-ным раствором $AgNO_3$, подкисленным азотной кислотой. Качественную реакцию проводят следующим образом: набирают в пробирку 1-2 мл фильтрата, приливают ~ 1 мл концентрированной HNO_3 , 2-3 капли 1%-ного раствора $AgNO_3$ и перемешивают. Белый осадок или сильная опалесценция раствора свидетельствуют о загрязнении осадка хлорид-ионами и необходимости дальнейшего промывания осадка. После завершения отмывки фильтр с осадком подсушивают на воронке, помещают во взвешенный фарфоровый тигель и ставят в холодную муфельную печь в вытяжном шкафу. Включают печь и по мере ее нагревания обугливают и озоляют фильтр. Постепенное обугливание необходимо вследствие того, что может произойти восстановление части $BaSO_4$ до сульфида по реакции:



Осадок прокаливают при температуре 700-750 °С. Выше 800 °С осадок разлагается по реакции: $BaSO_4 \rightarrow BaO + SO_3$. Продолжительность первого прокаливания 30 мин, повторного – 20 мин.

По массе прокаленного осадка $BaSO_4$ находят содержание SO_3 в почве по формуле:

$$SO_3 \% = \frac{a \cdot V_0 \cdot V_1 \cdot 100 \cdot 0,343}{m \cdot V_{al_1} \cdot V_{al_2}},$$

где $SO_3\%$ – содержание серы, % от массы почвы; a – масса прокаленного осадка $BaSO_4$; V_0 – общий объем фильтрата от кремниевой кислоты, мл; V_1 – общий объем фильтрата от полуторных оксидов, мл; 0,343 – коэффициент пересчета $BaSO_4$ в SO_3 ; m – навеска прокаленной почвы, взятая для спекания, г; V_{al_1} – объем фильтрата от кремниевой кислоты, взятый для осаждения полуторных оксидов, мл; V_{al_2} – объем фильтрата от полуторных оксидов взятый для осаждения серы, мл.

Пример расчета. Навеска почвы, взятая для спекания, равна 1,0224 г, общий объем фильтрата от кремниевой кислоты составил 250 мл, из него для выделения полуторных оксидов взято 50 мл. Объем фильтрата от полуторных оксидов составил 200 мл. Для осаждения сульфатов взято 100 мл фильтрата от полуторных оксидов. Масса прокаленного осадка $BaSO_4$ равна 0,0020 г. Содержание серы равно:

$$SO_3 \% = \frac{0,0020 \cdot 250 \cdot 200 \cdot 100 \cdot 0,343}{1,0224 \cdot 50 \cdot 100} = 0,67.$$

Примечание. Определение SO_4^{2-} значительно ускоряется, если до прибавления осадителя внести в раствор 5-10 капель 1%-ного раствора пикриновой кислоты, нагреть до кипения и прилить горячий раствор $BaCl_2$. Кипятят раствор 5 мин, ставят на горячую баню на 20-30 мин, а затем фильтруют и промывают осадок, как описано выше.

Реактивы.

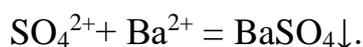
1. 10 %-ный раствор $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Навеску соли $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ массой 20 г помещают в мерную колбу объемом 200 мл, содержащую ~ 100 мл дистиллированной воды, растворяют, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.
2. HCl концентрированная (плотность 1,19).
3. 10%-ный раствор HCl . В мерную колбу объемом 200 мл, содержащую ~ 140 мл дистиллированной воды, приливают мерным цилиндром 47,3 мл концентрированной HCl (пл. 1,19), перемешивают, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.
4. Метиловый красный – 0,1%-ный спиртовой раствор. В 100 мл 60%-ного спирта растворяют 0,1 г индикатора.

5. 1%-ный раствор $AgNO_3$. 1 г соли $AgNO_3$ помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, содержащую ~ 50 мл дистиллированной воды, растворяют, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Хранят раствор в темной склянке.

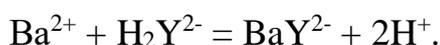
6. HNO_3 концентрированная (плотность 1,4).

Определение серы сульфатов комплексометрическим методом

Сульфат-ионы нельзя оттитровать комплексоном III, поскольку он взаимодействует только с катионами. Поэтому сульфат-ионы определяют комплексометрическим методом косвенно – по избытку ионов Ba^{2+} , вводимых в анализируемый раствор для осаждения сульфат-ионов:



Взаимодействие Ba^{2+} с комплексоном III протекает по схеме



Комплексное соединение бария характеризуется невысокой прочностью, поэтому оттитровать Ba^{2+} комплексоном III возможно лишь в присутствии ионов магния, который образует с комплексоном III более прочный комплекс. Изменение окраски раствора происходит в тот момент, когда комплексон III извлечет магний из его соединения с металлиндикатором.

Поскольку ионы магния вступают во взаимодействие с комплексоном III лишь тогда, когда все ионы бария будут им связаны, изменение окраски раствора служит косвенным показателем завершения реакции комплексона III с ионами бария.

Комплексометрическое определение SO_4^{2-} возможно в том случае, когда его содержание в пробе составляет от 1-2 до 20 мг SO_4^{2-} . При меньшем содержании увеличивают объем титруемой пробы, а при большем следует разбавить анализируемый раствор.

Ход анализа. Берут пипеткой 50-100 мл фильтрата от полуторных оксидов и переносят в коническую колбу объемом 250 мл. Доливают дистиллированной водой до 100 мл, опускают кусочек бумажки конго красного и подкисляют разбавленным раствором HCl (1 : 1) до сине-фиолетовой окраски индикаторной бумажки ($pH = 3,0$).

Нагревают раствор в колбе до кипения, приливают из бюретки в горячий анализируемый раствор 10 мл осадительной смеси $BaCl_2 + MgCl_2$, хорошо перемешивают и оставляют стоять на 2-3 час или на сутки. После завершения отстаивания не отфильтровывая осадка $BaSO_4$, вносят в колбу с ним 2-3 капли 1 %-ного раствора Na_2S , 1-2 мл 5 %-ного раствора солянокислого гидроксиламина и нейтрализуют (по каплям !) 10%-ным раствором NH_4OH до изменения бумажки конго в красный цвет ($pH = 5,2$). Приливают 10 мл буферной смеси $NH_4Cl + NH_4OH$ ($pH = 10$), добавляют на кончике шпателя металлиндикатор хромоген черный, перемешивают и титруют 0,01 М раствором комплексона III до изменения окраски раствора из розово-фиолетовой в сине-голубую. В конце титрования следует добавить еще немного индикатора и буферного раствора.

После этого (или предварительно) титруют осадительную смесь $BaCl_2 + MgCl_2$. Для этого 10 мл осадительной смеси помещают в коническую колбу объемом 250 мл, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, вносят 10 мл буферной смеси $NH_4Cl + NH_4OH$ ($pH = 10$), добавляют на кончике шпателя металлиндикатор хромоген черный, перемешивают и титруют 0,01 М раствором комплексона III до изменения окраски раствора из розово-фиолетовой в сине-голубую.

Чтобы учесть, сколько комплексона III расходуется на связывание ионов кальция и магния, содержащихся в анализируемой пробе, определяют содержание в ней этих ионов, если такое определение не проводилось по ходу анализа. Для этого берут пипеткой такое же количество фильтрата от полуторных оксидов, как и на определение SO_4^{2-} (50-100 мл), разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, прибавляют 2-3 капли 1%-ного раствора Na_2S , 1-2 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксиламина и 10 мл буферной смеси $NH_4Cl + NH_4OH$ ($pH = 10$), добавляют на кончике шпателя металлиндикатор хромоген черный, перемешивают и титруют 0,01 М

раствором комплексона III до изменения окраски раствора из розово-фиолетовой в сине-голубую.

Учитывая результаты титрования и поправки из контрольного опыта на чистоту реактивов, а также поправку на содержание MnO, который тоже титруется по хромогену, находят содержание SO₃ по формуле:

$$SO_3\% = \frac{[a - (b - c)] \cdot V_0 \cdot V_1 \cdot 0,0008006 \cdot 100}{m \cdot V_{al_1} \cdot V_{al_2}},$$

где SO₃% – содержание серы, % от массы почвы; а – количество раствора комплексона III, затраченное на титрование осадительной смеси BaCl₂ + MgCl₂, мл; b – количество раствора комплексона III, затраченное на титрование анализируемого раствора после осаждения BaSO₄, г; c – количество раствора комплексона III, затраченное на титрование суммы ионов Ca²⁺ и Mg²⁺, содержащихся в анализируемой аликвотной части раствора; 0,0008006 – г/моль SO₃; Val₁ – объем фильтрата от кремниевой кислоты, взятый для осаждения полуторных оксидов, мл; Val₂ – объем фильтрата от полуторных оксидов взятый для титрования, мл; m – навеска почвы, взятая для спекания, г.

Пример расчета. Навеска прокаленной почвы, взятая для спекания, равна 1,0224 г, общий объем фильтрата от кремниевой кислоты составил 250 мл, из него для выделения полуторных оксидов взято 50 мл. Объем фильтрата от полуторных оксидов составил 200 мл. Для определения серы взято 100 мл фильтрата от полуторных оксидов. На титрование анализируемого раствора после осаждения BaSO₄ пошло 16,4 мл 0,01 М раствора комплексона III. На титрование осадительной смеси BaCl₂ + MgCl₂ израсходовано 15,2 мл 0,01 М раствора комплексона III, на титрование суммы ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ пошло 1,4 мл этого раствора. Содержание серы равно:

$$SO_3\% = \frac{[15,2 - (16,4 - 1,4)] \cdot 250 \cdot 200 \cdot 100 \cdot 0,0008006}{1,0224 \cdot 50 \cdot 100} = 0,16.$$

Реактивы.

1. HCl, разбавленная 1 : 1. К 100 мл дистиллированной воды осторожно приливают мерным цилиндром 100 мл концентрированной HCl (пл. 1,19), охлаждают и перемешивают.

2. Индикаторная бумага конго красного.

3. Осадительная смесь BaCl₂ + MgCl₂. Готовят 0,01 М раствор BaCl₂, растворяя 2,08 г соли BaCl₂ в 1 л дистиллированной воды и 0,01 М раствор MgCl₂, растворяя 2,03 г соли MgCl₂ · 6H₂O в 1 л дистиллированной воды и смешивают оба раствора в равных объемах.

4. 1%-ный раствор Na₂S · 9H₂O. Навеску соли Na₂S · 9H₂O, массой 1 г, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, содержащую ~ 50 мл дистиллированной воды, растворяют, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Раствор хранится не более 5 дней. Можно заменить раствор сульфида натрия сухой солью диэтилдитиокарбамината

натрия или его 0,1 %-ным водным раствором, внося в испытуемую пробу 1 мл этого раствора.

5. *5%-ный раствор солянокислого гидроксиламина.* Навеску соли $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$, массой 5 г, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, содержащую ~ 50 мл дистиллированной воды, растворяют, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

6. *10%-ный раствор NH_4OH .* В мерную колбу объемом 100 мл, содержащую ~ 50 мл дистиллированной воды, приливают мерным цилиндром 42,2 мл 25 %-ного раствора NH_4OH , перемешивают, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

7. *Буферная смесь $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ($\text{pH} = 10$).* В мерной колбе объемом 1 л, содержащей 100 мл дистиллированной воды, растворяют навеску «х.ч.» соли NH_4Cl массой 25 г, приливают 200 мл 20%-ного раствора NH_4OH , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

8. *20%-ный раствор NH_4OH .* В мерную колбу объемом 200 мл, приливают мерным цилиндром 162,8 мл 25%-ного раствора NH_4OH , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

9. *Металлиндикатор хромоген черный $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$.* 0,25 г индикатора и 25 г х.ч. соли NaCl растирают до тонкого однородно окрашенного порошка. Хранят в темной баночке с притертой пробкой.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ И НАТРИЯ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ

Валовое содержание калия и натрия в почвах относительно невысокое: калия 2-3%, натрия – 1-3%. В незасоленных почвах они преимущественно находятся в кристаллической решетке полевых шпатов, а калий также слюд и гидрослюд, причем калий обычно преобладает над натрием. В засоленных почвах содержание натрия существенно возрастает в связи с аккумуляцией его легкорастворимых солей (NaCl , Na_2SO_4 , NaHCO_3 , Na_2CO_3). Присутствие натрия в обменном состоянии (3-5% и более от емкости обмена) обуславливает солонцеватость почв и связанное с ней ухудшение их физических и физико-химических свойств.

Для разложения почвы и перевода калия и натрия в растворимое состояние используют фтористоводородную кислоту (см. 2.1.1) или спекание с NH_4Cl и CaCO_3 по Л. Смиту (см. 2.1.3). Количественное определение калия и натрия преимущественно производится пламеннофотометрическим и атомно-абсорбционным методами.

Ход анализа. В серию стаканчиков емкостью 50 мл наливают произвольное количество (20-25 мл) рабочих стандартных растворов с концентрацией калия и натрия от 5 до 100 мг/л и анализируемые растворы.

Пламенный фотометр настраивают на определение одного из элементов. Сначала производят «утомление» фотоэлемента. Для этого под распылитель прибора подставляют стаканчик с самым концентрированным рабочим стандартным раствором и выдерживают 10 мин, добиваясь, чтобы стрелка не уходила за пределы шкалы. После «утомления» фотоэлемента вводят в распылитель прибора дистиллированную воду и устанавливают стрелку гальванометра в нулевое положение. Затем последовательно вводят в распылитель прибора рабочие стандартные растворы в порядке увеличения концентрации, начиная с наименьшей концентрации, поэтому распылитель при переходе от одного рабочего стандартного раствора к другому можно не промывать дистиллированной водой. Для каждого раствора записывают показания прибора и на основе их строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс концентрации элемента в растворах (мг/л), по оси ординат – соответствующие показания прибора. Соблюдая те же условия работы на приборе, снимают показания для испытуемых растворов, обязательно промывая распылитель прибора дистиллированной водой после каждого измерения. Затем в такой же последовательности проводят определение второго элемента.

Проверку калибровочных графиков или отдельных их точек делают тем чаще, чем менее стабильны условия возбуждения пламени, но не реже, чем через каждые 8-10 мин.

По показаниям прибора устанавливают по калибровочным графикам концентрацию элементов в анализируемых растворах и находят их содержание в почве:

$$K_2O(Na_2O)\% = \frac{a \cdot V \cdot 100}{m \cdot 1000 \cdot 1000} \cdot K,$$

где $K_2O (Na_2O)\%$ – содержание $K_2O (Na_2O)$, % от массы почвы; a – концентрация $K_2O (Na_2O)$, найденная по калибровочному графику, мг/л; V – объем мерной колбы, в которой находился анализируемый раствор, мл; m – навеска воздушно-сухой почвы, взятая для

спекания, г; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы; К – коэффициент пересчета на прокаленную почву; 1000 – коэффициент пересчета миллиграммов в граммы; 1000 – коэффициент пересчета концентрации K_2O (Na_2O) на 1мл.

Пример расчета. Содержание K_2O , найденное по калибровочному графику, равно 25 мг/л, общий объем фильтрата после спекания 500 мл, навеска воздушно-сухой почвы, взятая для спекания, равна 0,5024 г, коэффициент пересчета на сухую почву – 1,02. Валовое содержание K_2O составило:

$$K_2O\% = \frac{25 \cdot 500 \cdot 100}{0,5024 \cdot 1000 \cdot 1000} \cdot 1,02 = 2,54\%.$$

Реактивы.

1. *Основной стандартный раствор с содержанием K_2O 1 мг/мл.* Навеску 1,583 г «х.ч.» соли KCl , высушенной до постоянной массы при температуре 105 °С, помещают в мерную колбу емкостью 1 л, содержащую 400-500 мл дистиллированной воды. Растворяют, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

2. *Основной стандартный раствор с содержанием Na_2O 1 мг/мл.* Навеску 1,886 г «х.ч.» соли $NaCl$, высушенной до постоянной массы при температуре 105 °С, помещают в мерную колбу емкостью 1 л, содержащую 400-500 мл дистиллированной воды. Растворяют, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

3. *Серия рабочих стандартных растворов.* Отмеривают бюреткой основной стандартный раствор в мерные колбы емкостью 1 л в следующих количествах:

№ рабочего стандартного раствора.....	1	2	3	4	5	6
Объем основного стандартного раствора.....	5	10	25	50	75	100
Содержание K_2O (Na_2O), мг/л.....	5	10	25	50	75	100

Приливают дистиллированную воду до метки, хорошо перемешивают и переливают в емкость для хранения. Для приготовления серии рабочих стандартных растворов меньшего объема (500, 250, 200 мл) основной стандартный раствор отмеряют бюреткой в соответственно меньших количествах

Результаты валового анализа оформляют в виде таблицы 18:

Таблица 18

Результаты валового анализа (в % от массы прокаленной почвы)

Почва, горизонт, глубина образца, см	Гигроскопическая влажность, %	Потери при прокаливании, %	SiO_2	R_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	TiO_2	P_2O_5
Подзолистая суглинистая. А ₁ 1-4											

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРО- И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

К спектральным методам анализа, применяемым для количественного определения элементов в почве, относятся эмиссионный и атомно-абсорбционный методы. Эмиссионный метод основан на измерении интенсивности излучения линий спектра определяемого элемента. Он подразделяется на спектрографический и пламеннофотометрический. Атомно-абсорбционный метод основан на измерении величины поглощения линий спектра внешнего источника света атомами определяемого элемента, находящимися в парах пробы поглощающей ячейки. Спектрографическим методом возможно определение Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Mn, Zn, Co, Си, Ni. Пламеннофотометрическим методом возможно определение Fe, Ca, Mg, K, Na, Mn. Атомно-абсорбционным методом возможно определение Si, Fe, Al, P, Ca, Mg, Na, K, Mn, S, Cl, N, Zn, Cu, Co, Ni.

Наибольшее распространение в лабораториях получил метод пламенной фотометрии. Наименьшая концентрация калия и натрия, которую можно установить на пламенном фотометре, составляет 0,5 мг на 1 л, или $5 \cdot 10^{-5}\%$. Принцип работы пламенного фотометра основан на том, что введенный в пламя элемент дает типичный для него спектр, интенсивность которого зависит от концентрации элемента. Через светофильтр наиболее характерная часть спектра исследуемого элемента пропускается па фотоэлемент, в котором лучистая энергия спектра превращается в электрическую (возникает фототок), определяемую высокочувствительным микроамперметром (10^{-2} ампер). По силе возникшего тока и судят о концентрации введенного в пламя элемента. Чем больше потенциал возбуждения атома, тем при более высокой температуре происходит возбуждение элементов. В связи с этим К, Na можно определять в пламени воздух — светильный газ, воздух — пропан; Ca, Mg в пламени воздух — пропан, воздух — ацетилен; Fe определяется только в пламени, имеющем еще более высокую температуру — кислород — ацетилен. С повышением температуры пламени у атомов возбуждается большее число электронов,

можно получить большее количество характеристических линий, увеличивается сила фототока, но в то же время усиливается мешающее влияние других компонентов.

Для определения концентрации элемента на пламенном фотометре необходимо: 1) приготовление испытуемого раствора; 2) приготовление шкалы образцовых растворов и построение градуировочной кривой; 3) определение концентрации элемента в испытуемом растворе.

Приготовление испытуемого раствора. Испытуемый раствор прежде всего должен быть прозрачен и не должен содержать взвешенных частиц. По химическому составу он не должен содержать веществ, сильно увеличивающих вязкость раствора, значительно увеличивающих или уменьшающих ионизацию ионов, и ионов, имеющих почти аналогичный характер спектра. Определению калия другие элементы почвенного раствора почти не мешают. Определению Натрия наибольшей степени мешает Са; при определении необходимо проведение компенсации. Определению Магния мешают Fe, Mn, Ca, Na. Кислоты снижают адсорбцию на 5% независимо от разбавления. В присутствии Al, P от 5 до 200 мг/мл при наличии кислот адсорбция Mg повышается на 1—2%. Определению Са мешают Fe, Al, фосфаты, Ва, которые рекомендуется предварительно удалять. Испытуемый раствор должен иметь концентрацию определяемого элемента в пределах 10^{-1} — 10^{-5} %. При полностью открытой диафрагме прибора испытуемый раствор должен давать отсчет в средней части шкалы. Для очень концентрированных растворов необходимо разведение; разбавленные растворы упаривают.

Приготовление шкалы образцовых растворов и построение градуировочной кривой.

Для определения количества элемента необходимо знать показания пламенного фотометра для ряда растворов этого элемента, но с известной концентрацией. С этой целью строится шкала образцовых растворов. Для К и Na отвешивают на аналитических весах перекристаллизованные KCl — 1,5826 г или NaCl—2,5413 г, переносят навески в литровую мерную колбу и доводят ее

содержимое водой до метки. Концентрация K_2O и Na_2O в полученном растворе составляет по 1 г на 1 л. Разбавлением рабочих растворов готовят шкалы образцовых растворов с концентрацией 4, 8, 12, 20, 40, 80 мг на 1 л. Снимают показания прибора, соответствующие образцовым растворам, и строят градуировочную кривую. Для этого по вертикали откладывают величину отсчета прибора, а по горизонтали — концентрацию в миллиграммах на 1 л. Если в основном ведутся определения иона в одной вытяжке, то по горизонтали рационально откладывать после соответствующего пересчета содержание иона в миллиграммах на 100 г почвы. Кислотные вытяжки, как правило, влияют на степень ионизации иона и, следовательно, на величину отсчета прибора. При использовании таких вытяжек следует и градуировочную кривую строить не по водным растворам, а по раствору десорбента. Для научных исследований такого правила полезно придерживаться для всех вытяжек. Чтобы избежать мешающего влияния ионов, переходящих в вытяжки из почвы, чаще применяют метод добавок. При этом методе в образцовый раствор, по которому строится шкала, добавляют те же компоненты, что и в испытуемом растворе (или по крайней мере основные мешающие компоненты). Добавки дают в тех же количествах, что и предполагаемые концентрации в почвенном растворе (для определения K и Na подобный прием не применяется).

Вычисление результатов анализа. Пользуясь данными фотометрирования (показаниями отсчетов на микроамперметре) испытуемых растворов калия и натрия и их градуировочными кривыми, определяют концентрацию искомого элемента и записывают ее в журнал.

Расчет K_2O (или Na_2O) ведут по формуле:

$$A = \frac{aV100KH2O}{1000C}$$

где A — содержание K_2O (или Na_2O) (в мг на 100 г сухой почвы) ; a - количество K_2O (или Na_2O), найденное на градуировочной кривой (в мг на 1 л); V - объем вытяжки (в мл); C - навеска почвы, взятая для приготовления вытяжки;

ПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИИ ФОСФОРА И КАЛИЯ

Для оценки способности почв обеспечивать растения элементами питания, а также необходимости во внесении удобрений и их доз важное значение имеет определение подвижных (доступных растению) форм азота, фосфора и калия. С этой целью используются водные, слабокислотные, солевые и слабощелочные вытяжки из почвы с последующим определением различными методами (колориметрическим, спектрофотометрическим и др.) количества извлеченного элемента.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА В ПОЧВЕ

Валовое содержание фосфора в почве колеблется от сотых долей до 0,7%, чаще до 0,3%. Подвижные формы фосфора представлены легкорастворимыми фосфатами, которые составляют 2-10% валового. Часть их усваивается растениями. Степень усвояемости зависит от свойств почв, температуры, влажности, вида растений и колеблется от 0,5 до 10%. Усвояемыми являются, как правило, и водорастворимые фосфаты, содержание которых варьирует от 0,015 до 1,5 мг P_2O_5 на 1 л. Однако водорастворимые соединения фосфора удовлетворяют потребность растений в этом элементе не более чем на 1 %.

При крупномасштабном обследовании почв и последующем изучении их свойств определяют подвижные формы фосфатов и калия. Для подзолистых, дерново-подзолистых, серых лесных почв подвижные фосфаты и калий определяются по методу Кирсанова, для черноземов — по методу Чирикова, для карбонатных почв — по методу Мачигина.

Определение подвижных фосфатов и калия по методу Кирсанова

По методу А.Т. Кирсанова (1931) определяют содержание доступных для питания растений легкорастворимых форм фосфатов и калия в кислых почвах: подзолистых, дерново-подзолистых, болотно-подзолистых, серых лесных, бурых лесных и др.

Фосфаты извлекают из почвы 0,2 н раствором HCl (pH <1) при отношении почвы к раствору 1:5. В торфяных горизонтах болотно-подзолистых почв пользуются соотношением 1:50. В вытяжку переходят преимущественно фосфаты кальция и магния, а также некоторая часть фосфатов полуторных оксидов и подвижный (преимущественно обменный) калий.

Ход анализа. 10 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, помещают в коническую колбочку емкостью 100 мл и приливают 50 мл 0,2 н раствора HCl. Взбалтывают содержимое колбочки 1 мин, оставляют стоять 15 мин и фильтруют раствор через беззольный фильтр.

Берут пипеткой 2 мл фильтрата, помещают в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют дистиллированной водой до 40 – 45 мл. Приливают 2 мл 2,5 %-ного раствора молибденовокислого аммония в серной кислоте, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Прибавляют 3 капли раствора хлористого олова, закрывают сухой чистой пробкой, перемешивают 3 – 4 кратным перевертыванием колбы и спустя 10 мин определяют оптическую плотность на фотоэлектрокалориметре при длине волны 600-750 нм.

Если окраска окажется слишком слабой, определение повторяют с большим количеством вытяжки или же взятый объем помещают в мерную колбу меньшего объема, соответственно уменьшая количество растворов молибденовокислого аммония и хлористого олова.

Если окраска раствора не чисто-синяя, а мутно-зеленоватая (что может быть связано с малым содержанием P_2O_5 , избытком Fe^{3+} или присутствием органических веществ), следует повторить окрашивание с большим количеством вытяжки или восстановить Fe^{3+} металлическим алюминием или же окрашенные вытяжки предварительно обесцветить активированным углем и сильно разбавить.

Определение фосфора. 5 мл фильтрата помещают в мерную колбу на 100 мл и добавляют до метки реактив Б. Через 10 мин после окрашивания раствора проводят фотоколориметрирование раствора в кювете толщиной 5-10

мм относительно раствора сравнения № 1., используя красный светофильтр с максимумом пропускания в области 600-750 нм.

Приготовление шкалы образцовых растворов фосфата. 0,192 г однозамещенного фосфата калия (отвешенного на аналитических весах) растворяют в 0,2 н. растворе HCl и доводят объем в мерной колбе до 1 л тем же раствором соляной кислоты. Полученный исходный раствор содержит 0,1 мг P_2O_5 в 1 см³. Из исходного раствора готовят шкалу образцовых растворов. В мерные колбы вместимостью 500 мл отбирают пипеткой указанные в табл. 2.14 объемы исходного раствора фосфата и доводят их до метки 0,2 н. раствором HCl. Для построения градуировочного графика и приготовления шкалы сравнения из каждой колбы отбирают по 5 мл раствора и переносят в мерные колбы на 100 мл. (табл. 18). Прибавляют 95 мл реактива Б и через 10 мин проводят фотоколориметрирование растворов. На градуировочном графике по оси абсцисс откладывают концентрацию P_2O_5 (мг/100 г почвы), по оси ординат — показания оптической плотности.

Шкала для определения подвижного фосфора по методу Кирсанова

Показатель	Номер образцового раствора (колбы)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Объем исходного раствора фосфата, см ³	0	5	15	25	50	75	100	125	150	200	250
Концентрация P ₂ O ₅ в образцовых растворах мг/500 мл	0	0,5	1,5	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	20,0	25,0
Концентрация P ₂ O ₅ в растворах шкалы сравнения, мг/100 см ³	0	0,005	0,015	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,200	0,250
Содержание P ₂ O ₅ в почве, мг/кг	0	5	15	25	50	75	100	125	150	200	250

Вычисление результатов. Содержание фосфора в анализируемой пробе находят по градуировочному графику непосредственно в мг/кг почвы или по формуле:

$$P_2O_5 = \frac{C \cdot V \cdot 1000 \cdot K_w}{V_1 \cdot m},$$

где C — концентрация P₂O₅ (мг/100 г), найденная по градуировочному графику; V и V_1 — общий объем фильтрата и объем аликвоты взятой для колориметрирования, (мл); 1000 — коэффициент пересчета на 1 кг почвы; m — навеска почвы (г); K_w — коэффициент пересчета на сухую почву.

Допустимые расхождения повторных определений при содержании P₂O₅ до 30 мг/кг почвы — 20%; свыше 30 мг — 15%.

Используя эталонный раствор КН₂РО₄ строят калибровочный график и находят количество фосфора в испытуемой пробе. Содержание подвижного фосфора в мг на 1 кг почвы находят по формуле:

$$P_2O_5 \text{ мг/кг} = \frac{a \cdot V_0 \cdot 1000 \cdot K_{H_2O}}{m_0 \cdot V_1},$$

где a – количество P_2O_5 , найденное по графику, мг; V_0 – общий объем вытяжки, мл; V_1 – количество вытяжки, взятой для определения фосфора, мл; m_0 – навеска воздушно-сухой почвы; K_{H_2O} – коэффициент пересчета на сухую почву; 1000 – коэффициент пересчета на 1 кг почвы.

Об обеспеченности почв доступными легкорастворимыми фосфатами судят по показателям, приведенным в таблице 19.

Таблица 19

Обеспеченность почв доступными фосфатами (в мг P_2O_5 на 1 кг почвы) по содержанию их в вытяжке Кирсанова.

Обеспеченность	Зерновые, зернобобовые	Корнеплоды, картофель	Овощные культуры
Очень низкая	< 30	< 80	< 150
Низкая	< 80	< 150	< 200
Средняя	81-150	151-200	201-300
Высокая	> 150	> 200	> 300

Определение обменного калия. 5-10 мл вытяжки помещают в стеклянный стаканчик и определяют содержание калия на пламенном фотометре при светофильтре, пропускающем аналитические линии калия в области 766,5 и 769,8 нм.

Приготовление шкалы образцовых растворов. Отвешивают на аналитических весах 0,792 г хлористого калия, растворяют в 0,2 н. растворе соляной кислоты и доводят объем той же кислотой до 1000 мл. Полученный раствор содержит 0,5 мг/мл K_2O . Из исходного образцового раствора готовят шкалу для построения градуировочного графика. В 10 мерных колб вместимостью 250 мл отбирают пипеткой указанные в таблице 20 объемы исходного образцового раствора.

Таблица 20

Шкала для определения подвижного калия по методу Кирсанова

Показатель	Номер образцового раствора (колбы)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем исходного раствора KCl, см ³	0	1	2	4	6	10	20	40	60	80
Концентрация K_2O растворов сравнения, мг/1000 см ³	0	2,0	4,0	8,0	12,0	20,0	40,0	80,0	120,0	160,0

Содержание K ₂ O в почве мг/кг	0	10	20	40	60	100	200	400	600	800
---	---	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----

Вычисление результатов. Содержание калия в анализируемой пробе находят по графику или рассчитывают по формуле:

$$K_2O = \frac{C \cdot V \cdot K_w}{m},$$

где C — концентрация K₂O, найденная по графику (мг/1000 мл); V — объем вытяжки (мл); m — масса навески почвы (г); K_w — коэффициент пересчета на сухую почву.

Допустимые расхождения повторных определений при содержании K₂O до 80 м/кг почвы — 15%, свыше 80 мг/кг — 10%. Обеспеченность почв подвижным калием приведено в таблице 21.

Реактивы: 1. Реактив Б. 1000 мг аскорбиновой кислоты растворяют в 170 мл реактива А в мерной колбе на 1 л, доводят объем дистиллированной водой до 1 л и тщательно перемешивают. Реактив готовят в день проведения анализа.

Реактив А. 6 мг молибденово-кислого аммония растворяют в 200 мл дистиллированной воды. На аналитических весах отвешивают 0,155 г сурьмяно-виннокислого калия и растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Оба раствора готовят при слабом нагревании. Охлажденные растворы приливают к 500 мл 5 н. раствора серной кислоты в мерной колбе на 1 л. Доводят объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Реактив хранят в склянке из темного стекла.

Таблица 21

Обеспеченность почв подвижным калием, определенным по методу Кирсанова

Обеспеченность	K ₂ O, мг на кг почвы
Очень низкая	0 – 40
Низкая	41 – 80
Средняя	81 – 120
Повышенная	121 – 170
Высокая	171 – 250
Очень высокая	> 250

Метод Чирикова. Метод основан на извлечении подвижного фосфора из почвы 0,5 н. раствором уксусной кислоты (СН₃СООН) при соотношении почва : раствор 1:25. Метод принят стандартом для серых лесных почв, некарбонатных черноземов.

Приготовление вытяжки. 4 г воздушно-сухой почвы, помещают в колбу на 200-250 мл, приливают 100 мл 0,5 н. раствора СН₃СООН. Взбалтывают на

ротаторе 1 час, затем настаивают 18-20 час. Суспензию взбалтывают и фильтруют.

Определение фосфора. 10 мл фильтрата, помещают в мерную колбу на 100 мл, приливают 90 мл реактива Б. Через 10 мин проводят фотоколориметрирование раствора в кювете толщиной 2 см, используя красный светофильтр.

Определение калия проводят на пламенном фотометре.

Реактивы:

1. 0,5 н. раствор уксусной кислоты 30 мл ледяной уксусной кислоты растворяют в 1 л дистиллированной воды. Концентрацию раствора проверяют титрованием раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.

Вычисление результатов проводят так же как и в методе Кирсанова. Допустимые расхождения между параллельными определениями: при содержании P_2O_5 до 50 мг/кг почвы — 20%; свыше 50 — 15%; при содержании K_2O до 100 мг/кг — 15%; свыше 100 мг/кг — 10%.

2. Шкалу образцовых растворов фосфора и калия готовят так же как в методе Кирсанова, только вместо 0,2 н HCl используют 0,5 н CH_3COOH . Объемы исходных растворов для построения шкал приведены в таблицах 22, 23.

Таблица 22

**Шкала для определения подвижных форм фосфора
по методу Чирикова**

Показатель	Номер образцового раствора								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем исходного раствора фосфата, см^3	0	4	10	15	20	30	40	50	60
Концентрация P_2O_5 в образцовых растворах мг/500 мл	0	0,4	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
Концентрация P_2O_5 в колбе шкалы сравнения, мг/100 см^3	0	0,008	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12
Содержание P_2O_5 в почве, мг/кг	0	20	50	75	100	150	200	250	300

Таблица 23

**Шкала для определения подвижных форм калия
по методу Чирикова**

Показатель	Номер образцового раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем исходного раствора KCl , см^3	0	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0	12,0	16,0
Концентрация K_2O растворов сравнения, мг/1000 см^3	0	1,0	2,0	4,0	8,0	16,0	24,0	32,0

Содержание K_2O в почве, мг/кг	0	25	50	100	200	400	600	800
----------------------------------	---	----	----	-----	-----	-----	-----	-----

Обеспеченность почв подвижными формами фосфора приведено в таблицах 24, 25.

**Обеспеченность почв доступными фосфатами (в мг P_2O_5 на кг почвы)
по содержанию их в вытяжке Чирикова**

Обеспеченность	Зерновые и зернобобовые	Корнеплоды, картофель	Овощные, технические культуры
Очень низкая	< 20	< 50	< 100
Низкая	< 50	< 100	< 150
Средняя	50 – 100	100 – 150	150 – 200
Высокая	> 100	> 150	> 200

Таблица 25

**Обеспеченность почв подвижным калием, определенным
по методу Чирикова**

Обеспеченность	K_2O , мг на кг почвы
Очень низкая	0 – 20
Низкая	21 – 40
Средняя	41 – 80
Повышенная	81 – 120
Высокая	121 – 180
Очень высокая	> 180

Метод Мачигина. Метод основан на извлечении подвижных форм фосфора и калия из почвы 1% раствором углекислого аммония (рН - 9) при отношении почвы к раствору 1:20. Окрашенные органическим веществом вытяжки перед определением фосфора обесцвечивают. Метод принят как стандарт для определения фосфора и калия в карбонатных почвах (черноземы, каштановые и др).

Приготовление вытяжки. 5 г воздушно-сухой почвы помещают в колбу на 200-250 мл, приливают 100 мл 1% раствора углекислого аммония, закрывают пробкой и взбалтывают на ротаторе 5 мин. Затем колбу ставят в термостат на 18-20 час и выдерживают при температуре 23-27°C. Суспензию взбалтывают и фильтруют через складчатый фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают. Фильтрат должен быть прозрачным.

Определение фосфора. 15 мл фильтрата переносят в мерную колбу на 50 мл добавляют 35 мл реактива Б и через 10 мин (не позднее, чем через 2,5 ч после добавления реактива Б) колориметрируют при красном светофильтре с максимум пропускания в области 600-750 нм.

Обесцвечивание вытяжки. Если вытяжка окрашена органическим веществом, ее обесцвечивают. 15 мл вытяжки переносят в емкость из термостойкого стекла, приливают 2 мл смеси 30% серной кислоты и марганцево-кислого калия кипятят 2 мин с момента закипания. После охлаждения приливают 36 мл окрашивающего реактива Б. Через 10 мин (не позднее, чем через 2,5 часа) раствор колориметрируют.

Определение калия проводят на пламенном фотометре из аликвоты, не обесцвеченной вытяжки.

Реактивы: 1% раствор углекислого аммония. Отвешивают 10 г соли и растворяют ее в 1 л дистиллированной воды. Полученный раствор должен иметь рН 9. Если рН выше 9, прибавляют углекислый аммоний, если ниже — концентрированный аммиак. Концентрацию раствора проверяют титрованием 0,1 н. раствором HCl в присутствии метилового оранжевого. Допустима концентрация углекислого аммония 1,05%.

2. Смесь 30% серной кислоты и марганцево-кислого калия. 165 мл концентрированной кислоты влить в 835 мл дистиллированной воды в термостойкой посуде. 17,5 г KMnO_4 растворить в 1 л дистиллированной воды. К 2,5 частям полученного раствора марганцево-кислого калия прибавить 1 часть 30% серной кислоты. Реактив готовить в день проведения анализа.

3. Шкалы образцовых растворов фосфора и калия готовят так же, как описано в методе Кирсанова, только вместо 0,2 н. HCl в качестве растворителя используют 1% раствор углекислого аммония. При приготовлении шкалы сравнения фосфора для калибровки фотоэлектроколориметра из колб с рабочей шкалой образцовых растворов отбирают по 15 мл в 50 мл мерные колбы и доводят до метки раствором реактива Б.

При приготовлении шкалы растворов сравнения калия используют мерные колбы на 500 мл. Объемы исходных растворов для построения шкал приведены в таблицах 26, 27.

**Шкала для определения подвижных форм фосфора по методу
Мачигина**

Показатель	Номер образцового раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного раствора фосфата, см ³	0	2,5	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0
Концентрация P ₂ O ₅ в образцовых растворах мг/500 мл	0	0,25	0,5	0,75	0,10	0,15	0,20
Концентрация P ₂ O ₅ в растворах сравнения, мг/50 см ³	0	0,0075	0,0150	0,0225	0,030	0,0450	0,060
Содержание P ₂ O ₅ в почве, мг/кг	0	10	20	30	40	60	80

Таблица 27

**Шкала для определения подвижных форм калия по методу
Мачигина**

Показатель	Номер образцового раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного раствора KCl, см ³	0	1	3	5	10	20	30
Концентрация K ₂ O растворов сравнения, мг/1000 см ³	0	1,0	3,0	5,0	10,0	20,0	30,0
Содержание K ₂ O в почве, мг/кг	0	20	60	100	200	400	600

Обеспеченность почв доступным фосфором и подвижным калием приведены в таблица 28, 29.

Таблица 28

**Обеспеченность почв доступными фосфатами (в мг P₂O₅ на кг почвы)
по содержанию их в вытяжке Мачигина**

Обеспеченность	Зерновые и зернобобовые	Корнеплоды, картофель	Овощные, технические культуры
Очень низкая	< 10	< 15	< 30
Низкая	< 15	< 30	< 45
Средняя	15 – 30	30 – 45	45 – 60
Высокая	> 30	> 45	> 60

Таблица 29

**Обеспеченность почв подвижным калием, определенным
по методу Мачигина**

Обеспеченность	K ₂ O, мг на кг почвы
Очень низкая	0 – 50
Низкая	50 – 100
Средняя	100 – 200
Повышенная	200 – 300
Высокая	300 – 400
Очень высокая	>400

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ И ЕМКОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ОБМЕННЫХ ОСНОВАНИЙ МЕТОДОМ КАППЕНА—ГИЛЬКОВИЦА

В кислых (бескарбонатных) почвах (дерново-подзолистых, серых лесных и др.) сумму обменных оснований определяют по методу Каппена—Гильковица. Почву обрабатывают известным количеством 0,1 н. раствора HCl. В результате взаимодействия почвы с соляной кислотой ее водород вытесняет из поглощающего комплекса обменные основания (Ca, Mg и др.). Зная количество кислоты до реагирования и после реагирования с почвой, по разности определяют сумму обменных оснований.

Лучшие результаты метод Каппена—Гильковица дает на почвах, бедных поглощенными основаниями, например на дерново-подзолистых.

Ход анализа.

1. Взвешивают на технохимических весах 20 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито в 1 мм.
2. Высыпают навеску почвы в колбу на 350—500 мл.
3. Приливают к почве из бюретки 100 мл 0,1 н. раствора HCl и взбалтывают содержимое 1 час на ротаторе или рукой.
4. После взбалтывания колбу оставляют на сутки.
5. Затем содержимое колбы профильтровывают через сухой беззольный фильтр. Если первые порции фильтрата окажутся мутными, то их снова выливают на тот же фильтр.
6. По окончании фильтрования пипеткой отбирают 50 мл прозрачного фильтрата в коническую колбу на 150—200 мл.
7. К нему приливают 2—3 капли фенолфталеина и кипятят 1—2 минуты, чтобы удалить CO₂.
8. Горячий фильтрат оттитровывают 0,1 н. раствором NaOH до слабо-розовой окраски с точностью до капли (0,03—0,04 мл).

Сумму обменных оснований вычисляют по формуле:

$$S = \frac{(a \cdot K_{HCl} - b \cdot K_{NaOH}) \cdot 100 \cdot 0,1}{c}$$

где S —сумма обменных оснований (м.-экв. на 100 г почвы); a —количество миллилитров фильтрата 0,1 н. HCl, взятого для титрования; K_{HCl} — поправка к титру HCl; b —количество миллилитров 0,1 н. NaOH, пошедшей на титрование взятого объема фильтрата; K_{NaOH} — поправка к титру NaOH; 100— коэффициент пересчета на 100 г почвы; C — навеска почвы, соответствующая взятому для титрования объему фильтрата; 0,1—коэффициент перевода в миллиэквиваленты.

Если сумма обменных оснований в почве ожидается больше 15 м.-экв., то соляной кислоты берут 200 мл или уменьшают навеску почвы до 10 г. Практически руководствуются следующими данными: для дерново-подзолистых и светло-серых лесных почв берут 20 г и 100 мл HCl, для серых, темно-серых и черноземов — 20 г и 200 мл HCl.

Реактивы. 1. Титрованный 0,1 н. раствор HCl. 2. Титрованный 0,1 н. раствор NaOH. 3. Фенолфталеин.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ КИСЛОТНОСТИ

Метод основан на том, что при взаимодействии почвы, содержащей в ППК катионы H^+ и Al^{3+} с раствором CH_3COONa (рН8,2), образуется уксусная кислота, которая оттитровывается щелочью. По количеству щелочи, ушедшей на титрование, судят о величине гидролитической кислотности.

Ход анализа. Отвешивают на техно-химических весах 20 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито в 1 мм. Почву переносят в колбу на 200 мл и приливают 50 мл 1 М раствора CH_3COONa , взбалтывают в течение часа. Часовое взбалтывание может быть заменено 3-минутным с последующим 18-20 часовым настаиванием. Суспензию отфильтровывают через сухой складчатый фильтр. Первые порции мутного фильтрата перефильтровывают. Отбирают пипеткой 25 мл прозрачного фильтрата в коническую колбу на 200 мл, прибавляют 1-2 капли фенолфталеина и оттитровывают фильтрат 0,1 н. раствором NaOH до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Расчет проводят по формуле:

$$H_{г} = \frac{VK_{NaOH} 100 \cdot 0,1 \cdot 1,75 \cdot K_w}{m},$$

где H_f — гидролитическая кислотность, мг-экв/100 г почвы (ммоль (+)/100 г почвы в СИ); V — количество 0,1 н. NaOH, пошедшей на титрование, (мл); K_{NaOH} — поправка к титру; 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы; 0,1 — коэффициент пересчета в мг-экв; 1,75 — поправка на полноту вытеснения кислотных компонентов; m — навеска почвы, соответствующая взятому для титрования объему фильтрата (г); K_w — коэффициент пересчета на сухую почву.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ КИСЛОТНОСТИ ПО КАПНУ, В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО, ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.

Этот вариант метода утвержден в качестве ГОСТа. Он более производителен. Метод основан на измерении рН ацетатно-натриевой почвенной суспензии. Авторами метода установлена четкая линейная зависимость между рН ацетатно-натриевой почвенной суспензии и логарифмом гидролитической кислотности (табл. 30)

Таблица для расчета гидролитической кислотности по значениям рН
1н. CH_3COONa – суспензий

рН суспензии	Гидролитическая кислотность, ммоль (+)/100 г почвы при рН									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
<i>1. Минеральные горизонты</i>										
6,0	17,3	16,9	16,6	16,2	15,8	15,5	15,2	14,9	14,5	14,2
6,1	13,9	13,6	13,3	13,1	12,8	12,5	12,2	12,0	11,7	11,5
6,2	11,2	11,0	10,8	10,5	10,3	10,1	9,84	9,64	9,44	9,23
6,3	9,04	8,83	8,65	8,45	8,28	8,11	7,92	7,76	7,59	7,41
6,4	7,28	7,11	6,97	6,81	6,69	6,53	6,38	6,25	6,11	5,98
6,5	5,85	5,73	5,61	5,48	5,37	5,25	5,14	5,03	4,92	4,88
6,6	4,71	4,61	4,52	4,42	4,32	4,23	4,14	4,05	3,96	3,82
6,7	3,79	3,71	3,63	3,56	3,48	3,40	3,33	3,26	3,19	3,13
6,8	3,05	2,99	2,92	2,86	2,80	2,74	2,68	2,62	2,57	2,52
6,9	2,46	2,41	2,35	2,31	2,25	2,21	2,16	2,11	2,07	2,02
7,0	1,98	1,94	1,90	1,86	1,82	1,78	1,74	1,70	1,67	1,63
7,1	1,60	1,56	1,53	1,50	1,56	1,43	1,40	1,37	1,34	1,31
7,2	1,28	1,26	1,23	1,20	1,18	1,15	1,13	1,10	1,08	1,06
7,3	1,03	1,01	0,99	0,97	0,95	0,93	0,91	0,89	0,87	0,85
7,4	0,83	0,81	0,80	0,78	0,76	0,75	0,73	0,72	0,70	0,68
7,5	0,67	0,66	0,64	0,63	0,61	0,60	0,59	0,58	0,56	0,55
7,6	0,54	0,53	0,52	0,51	0,49	0,48	0,47	0,46	0,45	0,44
7,7	0,43	0,43	0,42	0,41	0,40	0,39	0,38	0,37	0,37	0,36
7,8	0,35	0,34	0,33	0,33	0,32	0,31	0,31	0,30	0,29	0,29
7,9	0,28	0,28	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23
8,0	менее 0,23									
<i>2. Органические горизонты</i>										
6,7	144,7	141,5	138,4	135,3	132,3	129,4	126,5	123,7	120,9	118,2
6,8	115,6	113,0	110,5	108,0	105,6	103,3	101,0	98,7	96,5	94,4
6,9	92,3	90,2	88,2	86,3	84,4	82,5	80,6	78,8	77,1	75,4
7,0	73,7	72,1	70,5	68,9	67,4	65,9	64,4	63,3	61,6	60,2
7,1	58,8	57,5	56,3	55,0	53,8	52,6	51,4	50,3	49,2	48,1
7,2	47,0	45,9	44,9	43,9	42,9	42,0	41,1	40,2	39,3	38,4
7,3	37,5	36,7	35,9	35,1	34,3	33,5	32,8	32,1	31,3	30,6
7,4	29,9	29,3	28,7	28,0	27,4	26,8	26,2	25,6	25,0	24,5
7,5	23,9	23,4	22,9	22,4	21,9	21,4	20,9	20,4	20,0	19,5
7,6	19,1	18,7	18,3	17,9	17,5	17,1	-	-	-	-

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЕМКОСТИ КАТИОННОГО ОБМЕНА (ЕКО) И СТЕПЕНИ НАСЫЩЕННОСТИ ПОЧВ ОСНОВАНИЯМИ ПО ПОКАЗАТЕЛЯМ СУММЫ ОБМЕННЫХ ОСНОВАНИЙ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ КИСЛОТНОСТИ

Для почв, ненасыщенных основаниями (подзолистые, серые лесные и др.), ЕКО рассчитывают, суммируя показатели гидролитической кислотности (H_r) и суммы обменных оснований (S).

$$ЕКО = H_r + S$$

ЕКО — общее количество катионов, которое может удерживать почва в обменном состоянии. Величина ЕКО выражается количеством вещества эквивалентов обменных катионов в мг-экв/100 г почвы (ммоль (+) / 100 г почвы в СИ).

Почвы, содержащие в составе ППК только основания (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na), называются *насыщенными основаниями*, а почвы, которые в ППК кроме оснований содержат катионы с выраженными кислотными свойствами (H^+ и Al^{3+}), называют *ненасыщенными основаниями*.

Степень насыщенности почв основаниями называется отношение суммы обменных оснований к емкости поглощения. Она показывает, какую часть всех поглощенных катионов составляют поглощенные основания. Степень насыщенности почв основаниями (V) вычисляют по формуле:

$$V, \% = \frac{S}{S + H_r} \cdot 100$$

где: S — сумма обменных оснований, мг-экв/100 г; H_r — гидролитическая кислотность, мг-экв/100 г.

Степень насыщенности основаниями используется при определении нуждемости почв в известковании. При V более 80% почвы не нуждаются в известковании; при V менее 50% — потребность высокая; в промежутке — средняя и слабая.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТРЕБНОСТИ ПОЧВ В ИЗВЕСТКОВАНИИ И ВЫЧИСЛЕНИЕ ДОЗ ИЗВЕСТИ

Нуждемость почвы в известковании определяется по следующим

данным: 1) рН солевой вытяжки; 2) степень насыщенности основаниями; 3) механический состав. Кроме этих показателей, следует учитывать и чувствительность к кислотности возделываемых растений.

После установления нуждаемости почвы в известковании по величине гидролитической кислотности рассчитывают дозу извести для нейтрализации кислотности.

В первом приближении потребность почв в известковании можно установить по рН солевой вытяжки (КС1), руководствуясь следующими данными:

I — почва сильно нуждается в известковании, рН<4,5

II — почва средне нуждается в известковании, рН 4,5—5,0

III — почва слабо нуждается в известковании, рН 5,1—5,5

IV — почва не нуждается в известковании, рН>5,5

При одних и тех же значениях кислотности легкие почвы меньше нуждаются в известковании, чем тяжелые.

Дозу извести определяют по величине гидролитической кислотности. Расчет основывается на следующем.

Внесенная в почву известь перемешивается с пахотным горизонтом и нейтрализует его кислотность. Поэтому для вычисления дозы извести надо знать, сколько ионов водорода содержится в пахотном слое 1 га, для чего необходимо знать массу пахотного слоя. Если принять плотность почвы 1,5, а мощность пахотного горизонта— 20 см, то масса пахотного слоя на 1 га будет $1,5 \cdot 20 \cdot 100\,000\,000 = 3\,000\,000\,000$ г, или 3000 000 кг, или 3000 т.

Например, гидролитическая кислотность равна 4,5 м.- экв., то есть в 100 г почвы обменного водорода 4,5 м.-экв. Тогда в 1 кг почвы будет содержаться 45 м.-экв., или 45 мг, или 0,045 г, а во всем пахотном слое на 1 га — $0,045 \cdot 3\,000\,000 = 135\,000$ г, или 135 кг обменного водорода. Вот это количество обменных ионов водорода и надлежит нейтрализовать. На нейтрализацию 1 кг обменного водорода требуется 50 кг извести согласно реакции $2\text{H}^+ + \text{CaCO}_3 =$

$=Ca^{2+}+H_2O+CO_2$. Отсюда извести требуется $135 \cdot 50 = 6750$ кг, или 67,5 ц, или 6,75 т на 1 га.

Сразу норму извести в тоннах на гектар можно рассчитать, умножая значение гидролитической кислотности на 1,5. В нашем примере $4,5 \cdot 1,5 = 6,75$ т на 1 га. Это в том случае, если пахотный слой имеет мощность 20 см, а плотность почвы 1,5.

Ориентировочные дозы извести в зависимости от величины pH_{KCl} для почв разного гранулометрического состава приведены в табл. 29.

Таблица 29

Дозы извести в зависимости от pH_{KCl} и гранулометрического состава, т/га $CaCO_3$

Гранулометрический состав	pH_{KCl}					
	4,5	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4-5,5
Песчаный	2,5	2,1	1,6	1,3	1,0	0,7-0,5
Супесчаный	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,2-1,0
Легкосуглинистый	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0
Среднесуглинистый	5,5	5,0	4,5	4,0	3,5	3,0
Тяжелосуглинистый	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0	4,5
Глинистый	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0	5,5

Зная величину гидролитической кислотности, массу пахотного слоя и мощность пахотного горизонта расчет проводят по формуле:

$$D = \frac{H_g \cdot h \cdot d_v \cdot 50}{1000},$$

где D — доза извести (т/га) $CaCO_3$; H_g — гидролитическая кислотность (мг-экв/100 г почвы); h — мощность пахотного слоя (см); d_v — плотность почвы (г/см³); 50 — молярная масса эквивалента карбоната кальция (г/моль).

Когда в качестве известкового удобрения пользуются гашеной известью — $Ca(OH)_2$, дозу извести, вычисленную для $CaCO_3$, умножают на 1,11; для расчета доз едкой извести (CaO) коэффициент равен 0,84.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ВОДНОЙ И СОЛЕВОЙ СУСПЕНЗИИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.

Величина pH водной суспензии (вытяжки) характеризует актуальную кислотность, а солевой суспензии (вытяжки) — обменную кислотность. Для определения pH почвы потенциометрическим методом используют стеклянный измерительный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. При измерении pH между мембраной электрода и раствором (суспензией) возникает разность потенциалов, которая зависит от активности ионов водорода в растворе. По разности потенциалов на стеклянном электроде и электроде сравнения определяют pH. Приборы откалиброваны в единицах pH и окислительно-восстановительного потенциала (Eh).

Ход анализа. 10 г почвы взвешивают на технико-химических весах и переносят в колбу на 100 мл, приливают 25 мл дистиллированной (прокипяченной, освобожденной от CO₂) воды. Колбу закрывают пробкой и встряхивают в течение 5 мин на ротаторе. В суспензию помещают электроды и считывают величину pH со шкалы прибора не ранее, чем через минуту после погружения электродов.

В торфяных почвах и лесных подстилках соотношение почва : раствор — 1:25.

При определении обменной кислотности (pH_{KCl}) вместо дистиллированной воды используют 1 н. раствор KCl.

Подготовка к работе стеклянных и хлорсеребряных электродов. Перед эксплуатацией индикаторный шарик стеклянного электрода вымачивают 24 ч в 0,1 н. HCl; хлорсеребряный электрод выдерживают в насыщенном растворе KCl 48 ч. Ежегодно перед началом работы при настройке прибора проверяют его показания по буферным растворам с pH 1,68; 3,86; 4,01; 6,86; 9,18 при температуре 25°C.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ ПО МЕТОДУ А.В.СОКОЛОВА.

Метод предусматривает определение обменных форм водорода и алюминия при вытеснении их из почвы 1,0 н раствором нейтральной соли (KCl). Обменный алюминий обычно проявляется в почвах с pH_{KCl} меньше 5,0-5,3. Повышенные концентрации его в почве (более 3-4 мг/100 г) являются токсичными для растений и микроорганизмов. Подвижные формы алюминия связывают фосфорную кислоту минеральных удобрений в труднодоступные формы.

Сущность метода заключается в том, что после вытеснения раствором KCl ионов H^+ и Al^{3+} образуется соляная кислота, которая оттитровывается щелочью. По количеству щелочи, пошедшей на титрование кислоты, рассчитывается обменная кислотность. После осаждения Al^{3+} раствором фтористого натрия проводят повторное титрование и определяют кислотность, обусловленную только ионами H^+ . По разности определяют содержание ионов Al.

Ход анализа. Отвешивают на техно-химических весах 40 г почвы, пропущенной через сито в 1 мм. Помещают навеску почвы в колбу на 250-300 мл, приливают 100 мл 1М раствора KCl и взбалтывают смесь на ротаторе в течение часа. Отфильтровывают солевую вытяжку через беззольный фильтр (белая или розовая лента). Первые 10 мл фильтрата выбрасывают. Берут две конические колбы на 100 мл, приливают в каждую пипеткой до 25 мл вытяжки и кипятят содержимое обеих колб 5 мин для удаления CO_2 .

В одной колбе горячую вытяжку оттитровывают 0,02 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина (2-3 капли) до слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение минуты, и рассчитывают суммарное содержание H^+ и Al^{3+} (H_{06}).

Во вторую колбочку прибавляют 1 мл 3,5%-го раствора NaF, охлаждают до комнатной температуры и оттитровывают 0,02 н. раствором NaOH в

присутствии фенолфталеина до слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение минуты, и рассчитывают содержание H^+ .

Вычисления ведут по формуле:

$$H_{об} = \frac{V \cdot n \cdot 100 \cdot K_w}{m},$$

где $H_{об}$ — обменная кислотность (ммоль (-)/ 100 г почвы); V — объем раствора 0,02 н. NaOH, пошедшего на титрование взятого объема вытяжки (мл); n — нормальность раствора NaOH (ммоль/мл); 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы; m — навеска воздушно-сухой почвы, соответствующая взятому для титрования объему вытяжки ; K_w — коэффициент пересчета на сухую почву.

Содержание алюминия (в мг/100 г почвы) вычисляют по формуле:

$$Al = \frac{(V - V_1) \cdot n \cdot 100 \cdot 0,18 \cdot K_w}{m},$$

где V и V_1 — объемы растворов 0,02 н NaOH, пошедших на первое и второе титрование (мл), n — молярная концентрация эквивалентов NaOH (ммоль/мл); 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы; 0,18 — коэффициент пересчета на алюминий; m — навеска воздушно-сухой почвы, соответствующая взятому для титрования объему вытяжки (г); K_w — коэффициент пересчета на сухую почву.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО НАТРИЯ ПРИ ВЫТЕСНЕНИИ ЕГО УКСУСНОКИСЛЫМ АММОНИЕМ

Определение обменного натрия необходимо для оценки степени солонцеватости почв и установления нормы гипса.

Ход анализа. 5-10 г почвы промывают декантацией 1,0 н. раствором уксуснокислого аммония (рН 6,5-7,0) до отсутствия реакции на кальций. Объем фильтрата измеряют, берут аликвоту (30 мл) для определения натрия, который определяют на пламенном фотометре. Параллельно определяют натрий в водной вытяжке. По разности находят истинное содержание обменного натрия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИПСА

Гипс ($Ca_2SO_4 \cdot 2H_2O$) встречается в южных почвах нашей страны: каштановых, бурых, солонцах и др. Количество его в почвах - важный показатель при генетической их характеристике. Определение содержания гипса и глубины гипсоносного горизонта в солонцеватых почвах и солонцах очень важно при решении вопроса о способах мелиорации этих почв. Из почвы

гипс извлекают 0,2 н. раствором HCl , а затем определяют ион SO_4^{2-} , осаждая хлористым барием.

Ход анализа. 1. На аналитических весах отвешивают (в зависимости от содержания гипса) 1-5 г почвы, растертой в агатовой ступке и пропущенной через сито с отверстием 0,25 мм.

2. Помещают почву в химический стакан, заливают ее 100 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты, тщательно перемешивают и оставляют до следующего дня.

3. Отфильтровывают почву и отмывают ее многократной декантацией 0,2 н. раствором HCl до исчезновения реакции на ион SO_4^{2-} . Приливают в стакан соляной кислоты, взмучивают почву и отстоявшуюся жидкость полностью сливают на фильтр. Первую пробу на полноту отмывания делают, после того как наберется не менее 300 мл фильтрата. Для этого берут из-под воронки 5-10 мл фильтрата в пробирку, прибавляют несколько капель 10%-ного раствора BaCl_2 , подогревают содержимое до кипения и оставляют на 2 часа в теплом месте. Если появится белый осадок или раствор делается мутным, то отмывание почвы от иона SO_4^{2-} продолжают. При отсутствии осадка и прозрачном растворе отмывание прекращают.

4. Собирают весь фильтрат в стакан и выпаривают до 150—200 мл.

5. Фильтрат нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака, подкисляют 10%-ным раствором соляной кислоты до ясно-розовой окраски метилового красного, после чего добавляют еще 1 мл соляной кислоты.

6. Подкисленный фильтрат нагревают до кипения и осаждают SO_4^{2-} горячим 10%-ным раствором BaCl_2 , прибавляя его по каплям из пипетки в количестве 1-5 мл и тщательно размешивая каждую каплю осадителя.

7. Закрывают стакан с осадком часовым стеклом, кипятят 2-3 минуты и оставляют на 2-3 часа в теплом месте.

8. На другой день осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают горячей водой, слегка подкисленной 10 %-ной HCl , до исчезновения реакции на барий (проба с 10 %-ной H_2SO_4).

9. Фильтрат с осадком подсушивают на воронке, помещают во взвешенный

фарфоровый тигель и обугливают под тягой на горелке, а затем ставят в горячую муфельную печь и озольют при температуре не выше 600—700° С в течение 20-25 минут. При температуре выше 800° С осадок разлагается.

10. Вынимают тигель из муфеля, охлаждают, взвешивают на аналитических весах и по разности между массой осадка с тиглем и массой пустого тигля определяют массу прокаленного осадка BaSO₄.

Вычисляют результаты анализа по формуле:

$$A = \frac{a \cdot 0,4114 \cdot 100 \cdot K_{H_2O}}{C}$$

где А—SO²⁻₄(в % на сухую почву);а— масса осадка;0,4114 — коэффициент пересчета на ион;100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы;K_{H₂O} - коэффициент пересчета на сухую почву;С—навеска воздушно-сухой почвы (в г).

Чтобы рассчитать содержание гипса, от вычисленного по формуле количества SO²⁻₄отнимают растворимые в воде сульфаты, определяемые в водной вытяжке. Полученное содержание SO²⁻₄умножают на 1,79 и находят искомое количество CaSO₄·2H₂Oв почве.

Реактивы. 1. 0,2 н. раствор HCl. 2. 10%-ный раствор BaCl₂. 3. 10%-ный раствор NH₄OH. 4. 10%-ный раствор HCl. 5. 10%-ный раствор H₂SO₄. 6. Метиловый красный

РАСЧЕТ НОРМ ГИПСА ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ МЕЛИОРАЦИИ СОЛОНЦОВ И СОЛОНЦЕВАТЫХ ПОЧВ

Замена обменного натрия на кальций является одним из самых эффективных приемов мелиорации солонцов и солонцеватых почв. В качестве универсального мелиоранта используют гипс (CaSO₄ 2H₂O). Нормы гипса для мелиорации рассчитывают по уровням содержания обменного натрия, емкости катионного обмена и общей щелочности.

При расчете доз гипса принимают, что содержание обменного натрия менее 5% от ЕКО и общая щелочность, не превышающая 0,7 ммоль (-)/100 г, не оказывают отрицательного влияния на свойства почв и развитие растений.

Для расчета доз гипса при мелиорации солонцов и солонцеватых почв используют уравнение:

$$\text{Доза гипса, т/га} = 0.86 \cdot (\text{Na} - 0.05\text{ЕКО}) + (\text{Щобщ} - 0.7) \cdot h \cdot d_v,$$

где 0,086 — молярная масса эквивалента гипса ($1/2 \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (г/моль); Na — содержание обменного натрия (ммоль (+) 100 г почвы); 0,05 ЕКО — количество Na^+ , которое составляет 5% от ЕКО , (ммоль (+)/100 г почвы); h — мощность мелиорируемого слоя (см); d_v — плотность сложения почвы (г/см³); $\text{Щ}_{\text{общ}}$ — общая щелочность (ммоль (-)/ 100 г почвы).

АНАЛИЗ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАСОЛЕННОСТИ ПОЧВ

Засоленными считаются почвы, в которых водорастворимых солей больше 0,2%. Из этих солей в засоленных почвах чаще всего встречаются NaCl, Na₂SO₄, NaHCO₃, CaSO₄, CaCl₂, MgSO₄, MgCl₂.

Содержание водорастворимых солей в большинстве почв колеблется от сотых до десятых долей процента. В засоленных же почвах (например, в солончаках) количество веществ, извлекаемых водной вытяжкой, может достигать нескольких процентов.

Анализом водной вытяжки из почв можно очень быстро и точно определить степень засоленности почв, необходимость промывок, а при анализе природных вод — возможность использования их для орошения. Этот вид анализа обязателен для всех щелочных почв.

При определении засоленности почв в водной вытяжке определяют сухой остаток, то есть общую сумму водорастворимых веществ, состав анионов (CO₃⁻, HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻) и катионов (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺). При сокращенном анализе ограничиваются определением сухого остатка, катионов Ca²⁺ и Mg²⁺, анионов HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻.

Полученные данные выражают в процентах с точностью до 0,001 и в миллиэквивалентах с точностью до 0,01.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

Отвешивают на технохимических весах 100 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито в 1 мм, переносят ее в колбу и приливают 500 мл дистиллированной воды, лишенной CO₂.

Закрывают колбу пробкой, взбалтывают содержимое 3 минуты и вытяжку фильтруют через фильтр из плотной бумаги.

Чтобы фильтрат был прозрачным, на фильтр переносят часть почвы. Если первые порции фильтрата мутны, то их снова выливают на фильтр. Для анализа собирают только прозрачный фильтрат

(При наличии в почве большого количества гипса после трехминутного взбалтывания водную

суспензию оставляют на 24 часа для отстаивания, а затем фильтруют.)

По окончании фильтрования колбу закрывают пробкой, чтобы исключить возможность испарения фильтрата, а также уменьшить его загрязнение различными газами (NH_3 , пары HCl и др.), находящимися в лаборатории.

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ

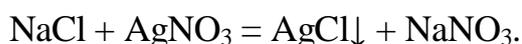
Определение хлор-иона

Содержание ионов хлора в водной вытяжке обычно определяют аргентометрическим методом. Метод основан на образовании труднорастворимого хлорида серебра. В качестве индикатора используют K_2CrO_4 . Применение K_2CrO_4 основано на способности хромат-иона, реагировать с Ag^+ с образованием кирпично-красного осадка Ag_2CrO_4 . В условиях проведения анализа образование Ag_2CrO_4 начинается после того, как хлорид-ионы будут практически полностью связаны в виде AgCl .

Ход анализа. В колбы, где определяли HCO_3^- , прибавляют в качестве индикатора по 1 мл 10%-ного раствора хромовокислого калия (K_2CrO_4) и титруют одну из порций 0,01 н. раствором AgNO_3 до красновато-бурого окрашивания. Вторая порция раствора должна находиться рядом, и с ней все время надо сравнивать оттенок титруемой жидкости.

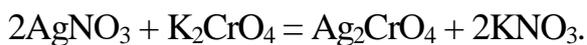
Если определение хлорид-ионов проводится непосредственно в водной вытяжке, то к аликвоте фильтрата добавляют 2 капли фенолфталеина и, если вытяжка окрашивается в розовый цвет, титруют ее 0,01-0,02 н. раствором H_2SO_4 до обесцвечивания. После этого добавляют 1 мл 10%-ного раствора хромовокислого калия и титруют раствором азотнокислого серебра.

При прибавлении к титруемому раствору азотнокислого серебра образуется нерастворимый белый осадок хлорида серебра:



Как только все ионы хлора будут связаны ионами серебра, каждая последующая капля AgNO_3 будет вступать в реакцию с K_2CrO_4 , и придаст

жидкости не исчезающий при взбалтывании красновато-бурый оттенок, обусловленный красным цветом образующегося хромовокислого серебра:



Начало появления не исчезающей красновато-бурой окраски и показывает окончание титрования. Содержание Cl^- в мг-экв на 100 г почвы вычисляют по формуле:

$$\text{Cl}^- \text{ мг-экв} = \frac{V_2 \cdot n \cdot V_0 \cdot 100 \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{V_1 \cdot m},$$

где Cl^- мг-экв – содержание ионов хлора, мг-экв/100 г почвы; V_1 – объем водной вытяжки, взятый для титрования, мл; V_2 – объем 0,01 н. раствора AgNO_3 , пошедший на титрование, мл; V_0 – общий объем водной вытяжки; n – нормальность раствора AgNO_3 ; m – навеска воздушно-сухой почвы, взятая для приготовления водной вытяжки; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы; $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – коэффициент пересчета на сухую почву.

Пример расчета. Определение Cl^- проведено в 25 мл водной вытяжки. На титрование пошло 3,8 мл 0,011 н. раствора AgNO_3 . Общий объем водной вытяжки равен 500 мл, навеска воздушно-сухой почвы – 100 г, $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,04$. Содержание Cl^- равно:

$$\text{Cl} = \frac{3,8 \cdot 0,011 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 1,04}{25 \cdot 100} = 0,87 \text{ мг-экв.}$$

Содержание Cl^- в % равно:

$$\text{Cl}^- = 0,87 \cdot 0,0355 = 0,031\%,$$

где 0,0355 – величина мг-экв Cl^-

Реактивы.

1. 10%-ный раствор K_2CrO_4 . Навеску соли K_2CrO_4 массой 10 г, помещают в мерную колбу объемом 100 мл, содержащую ~ 50 мл дистиллированной воды, растворяют, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

2. 0,02 н. раствор AgNO_3 . Навеску соли AgNO_3 , массой 3,40 г, высушенной при 105 °С, растворяют в мерной колбе емкостью 1 л в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Хранят в бутылки из темного стекла. Нормальность раствора AgNO_3 устанавливают по 0,02 н. раствору NaCl . Для этого «х. ч.» NaCl высушивают до постоянной массы при 120-150 °С или прокалывают 10-15 мин в платиновом тигле в муфельной печи при температуре 500-600 °С. Кристаллы соли еще в теплом состоянии растирают в тонкий порошок и хранят в стеклянной банке с притертой пробкой. Навеску высушенной соли NaCl массой 0,2338 г переносят в мерную колбу емкостью 200 мл, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Для установления нормальности раствора азотнокислого серебра берут три аликвоты раствора NaCl в конические колбочки, прибавляют в качестве индикатора по

1 мл 10%-ного раствора K_2CrO_4 и титруют раствором $AgNO_3$ до появления не исчезающей красно-бурой окраски. По результатам титрования находят среднее и вычисляют нормальность раствора $AgNO_3$ исходя из следующего равенства:

$$V_{AgNO_3} \cdot N_{AgNO_3} = V_{NaCl} \cdot N_{NaCl},$$

где V и N – объем, мл и нормальность соответствующих реактивов.

3. 1%-ный раствор фенолфталеина. 1 г индикатора растворяют в 60 мл 95%-ного этилового спирта, доводят объем дистиллированной водой до 100 мл и перемешивают.

4. 0,01н. или 0,02 н. раствор H_2SO_4 . Готовят из фиксанала.

Определение сульфат-иона

Гравиметрический метод определения сульфат-ионов.

Метод основан на осаждении сульфат-ионов раствором $BaCl_2$ в виде $BaSO_4$. Берут пипеткой 50 мл водной вытяжки в стакан емкостью 200 мл, добавляют несколько капель индикатора метилового красного и подкисляют ее 10%-ным раствором HCl до ясно-розовой окраски, после чего добавляют еще 1 мл HCl . Подкисленный фильтрат нагревают до кипения и осаждают SO_4^{2-} горячим 10%-ным раствором $BaCl_2$, прибавляя его по каплям из пипетки в количестве 5-10 мл и тщательно размешивая каждую каплю осадителя. Закрывают стакан с осадком часовым стеклом, кипятят 2-3 мин и оставляют на 2-3 ч в теплом месте.

Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают холодной дистиллированной водой, слегка подкисленной 10%-ной HCl , до исчезновения реакции на барий (проба с 10%-ным раствором H_2SO_4).

Фильтр с осадком подсушивают в воронке, помещают во взвешенный фарфоровый тигель и обугливают под тягой на горелке, а затем ставят в муфельную печь и прокаливают при температуре не выше 700-750 °С в течение 20-25 мин. При температуре выше 800 °С осадок разлагается.

Вынимают тигель из муфеля, охлаждают, взвешивают на аналитических весах и по разности между массой осадка с тиглем и массой пустого тигля определяют массу прокаленного осадка $BaSO_4$.

Вычисляют результаты анализа по формуле:

$$SO_4^{2-} \% = \frac{m_1 \cdot V_0 \cdot 96,064 \cdot 100 \cdot K_{H_2O}}{V_1 \cdot m_0 \cdot 233,404},$$

где $SO_4^{2-} \%$ – содержание сульфат-ионов, %/100 г почвы; m_0 – навеска воздушно-сухой почвы, взятая для приготовления водной вытяжки, г; m_1 – масса осадка $BaSO_4$; V_0 – общий объем водной вытяжки; V_1 – объем водной вытяжки, взятый для осаждения SO_4^{2-} , мл; 96,064 и 233,404 – молекулярные массы SO_4^{2-} и $BaSO_4$; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы; K_{H_2O} – коэффициент пересчета на сухую почву.

Содержание SO_4^{2-} в мг-экв на 100 г почвы находят по формуле:

$$SO_4^{2-} \text{ мг-экв} = \frac{SO_4 \% \cdot 1000}{48,03},$$

где 48,03 – эквивалентная масса сульфат-иона; 1000 – коэффициент пересчета г в мг.

Пример расчета. Для осаждения SO_4^{2-} взято 50 мл водной вытяжки. Масса прокаленного осадка $BaSO_4$ равна 0,0548 г. Навеска воздушно-сухой почвы, взятая для приготовления водной вытяжки, равна 100 г, общий объем вытяжки – 500 мл, $K_{H_2O} = 1,04$. Содержание SO_4^{2-} равно:

$$SO_4^{2-} = \frac{0,0548 \cdot 500 \cdot 96,064 \cdot 100 \cdot 1,04}{50 \cdot 100 \cdot 233,404} = 0,235\%.$$

В мг-экв это количество SO_4^{2-} равно:

$$SO_4^{2-} = \frac{0,235 \cdot 1000}{48,03} = 4,89 \text{ мг-экв.}$$

Реактивы.

1. *Раствор метилового красного (метирота).* 0,02 г тонко растертого индикатора растворяют в 100 мл горячей дистиллированной воды и после охлаждения отфильтровывают.

2. *10%-ный раствор HCl.* В мерную колбу объемом 200 мл, содержащую ~ 150 мл дистиллированной воды, приливают мерным цилиндром 47,3 мл концентрированной HCl (пл. 1,19), перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и снова перемешивают.

2. *10%-ный раствор BaCl₂.* Навеску соли $BaCl_2$ массой 10 г помещают в мерную колбу объемом 100 мл, содержащую ~ 50 мл дистиллированной воды, растворяют, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

4. *10%-ный раствор H₂SO₄.* В мерную колбу объемом 200 мл, содержащую ~ 150 мл дистиллированной воды, приливают мерным цилиндром 12,2 мл концентрированной H₂SO₄ (пл. 1,84), перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Определение кальция и магния

Берут пипеткой по 25 мл водной вытяжки в две конические колбы вместимостью 250 мл. Приливают в каждую по 75 мл дистиллированной воды, лишенной ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , подкисляют разбавленной 1 : 1 соляной кислотой,

добавляя ее по каплям и постоянном перемешивании, до перехода окраски бумаги конго-рот в сине-феолетовую. Содержимое колб кипятят 2-3 мин и охлаждают до комнатной температуры.

Добавляют в каждую колбу по 5-10 капель водного раствора 1%-ного гидроксиламина (для устранения влияния марганца), по 2-3 капли 1%-ного раствора сульфида натрия (для устранения влияния меди), по 5 мл 10%-ного раствора КОН или NaOH (для доведения pH раствора до 12) и вносят деревянной лопаточкой смесь мурексида с NaCl(30-50 мг). Раствор должен окраситься в ярко-розовый цвет. Титруют содержимое одной из колб 0,01M раствором комплексона III (трилона Б) до перехода ярко-розовой окраски в фиолетовую (лиловую). Титруют медленно при постоянном перемешивании.

Отметив количество комплексона III (трилона Б), пошедшее на титрование, добавляют в колбу избыток комплексона III (трилона Б) и титруют содержимое второй колбы, используя в качестве свидетеля первую колбу с перетитрованным раствором.

Титрование кальция по индикатору флуорексону

Флуорексон, или кальцеин, считается лучшим индикатором на кальций. Особенность этого индикатора заключается в том, что он требует более щелочной среды, чем мурексид, и буферным раствором для него должен быть предпочтительно раствор КОН, а смесь индикатора готовится с солями калия. Для контроля сильнощелочной среды в испытуемый раствор предварительно вводят вспомогательный индикатор – малахитовый зеленый, интервал изменения окраски которого, соответствует pH 11,5-13,2.

Аликвотные части испытуемого раствора разбавляют дистиллированной водой, добавляют гидроксиламин и сульфид натрия, вносят 1-2 капли 0,2%-ного водного или спиртового раствора малахитового зеленого. Раствор окрашивается в голубовато-зеленый цвет. Прибавляют 20%-ный раствор КОН до обесцвечивания и затем еще 10 мл этого раствора. Вносят 30-50 мг сухой смеси флуорексона с KCl или KNO₃ и перемешивают. Раствор окрашивается в желтоватый цвет с интенсивной зеленой флуоресценцией.

Титруют аликвоту водной вытяжки одной из колб 0,01-0,05 М раствором комплексона III (трилона Б) до оранжево-розовой окраски при резком уменьшении зеленой флуоресценции. Вторая колба служит для контроля окраски раствора. Внесение в раствор малахитового зеленого и особенно щелочи проводится непосредственно перед титрованием, а не заранее.

Определение суммы кальция и магния. В две конические колбы вместимостью 250 мл пипеткой вносят по 25 мл водной вытяжки и приливают в каждую колбу по 75 мл дистиллированной воды, лишенной ионов кальция, магния и меди. Подкисляют разбавленной 1 : 1 соляной кислотой, добавляя ее по каплям и постоянном перемешивании, до перехода окраски бумаги конго-рот в сине-фиолетовую. Содержимое колб кипятят 2-3 мин и охлаждают до комнатной температуры.

Добавляют в каждую колбу по 5-10 капель 1%-ного раствора солянокислого гидроксиламина, по 2-3 капли 1%-ного раствора сульфида натрия, по 20 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора и вносят 30-50 мг индикаторной смеси хромогена черного с NaCl, раствор окрашивается в вишнево-красный цвет.

Титруют содержимое одной из колб 0,01 М раствором комплексона III (трилона Б). Вторая колба служит для сравнения окраски. При титровании раствор все время перемешивают. Вишнево-красный цвет жидкости вблизи точки эквивалентности приобретает лиловую окраску, после чего титруют медленно. Конец титрования устанавливают по появлению синего цвета с зеленоватым оттенком (сине-голубого). Повторяют титрование со второй колбой.

Содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} (в мг-экв.) вычисляют по формулам:

$$\text{Ca}^{2+} \text{ мг-экв} = \frac{V_2 \cdot M \cdot V_0 \cdot 100 \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 2}{V_1 \cdot m},$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ мг-экв} = \frac{(V_3 - V_2) \cdot M \cdot V_0 \cdot 100 \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 2}{V_1 \cdot m},$$

где: Ca^{2+} мг-экв и Mg^{2+} мг-экв – содержание ионов, мг-экв на 100 почвы; V_2 – количество комплексона III (трилона Б), пошедшее на титрование кальция, мл; V_3 – количество комплексона III (трилона Б), пошедшее на титрование суммы кальция и магния, мл; M – молярность комплексона III (трилона Б); 100 – коэффициент пересчета на 100 г

почвы; V_0 – общий объем водной вытяжки, мл; K_{H_2O} – коэффициент пересчета на сухую почву; 2 – коэффициент перевода атомов в мг-экв; V_1 – количество фильтрата водной вытяжки, взятое на титрование, мл; m – навеска воздушно-сухой почвы, взятая для приготовления водной вытяжки, г.

Содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} в процентах от массы почвы находят по формулам:

$$Ca^{2+} \% = \frac{Ca^{2+} \cdot 20,04}{1000},$$

$$Mg^{2+} \% = \frac{Mg^{2+} \cdot 12,16}{1000},$$

где: Ca^{2+} и Mg^{2+} – содержание ионов, мг-экв на 100 почвы; 20,04 – эквивалентная масса Ca^{2+} ; 12,16 – эквивалентная масса Mg^{2+} , 1000 – коэффициент пересчета мг в г.

Пример расчета. Для приготовления водной вытяжки к навеске воздушно-сухой почвы массой 100 г добавлено 500 мл дистиллированной воды. На титрование Ca^{2+} и суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} взято по 25 мл фильтрата. Количество 0,01 М комплексона III (трилона Б), пошедшее на титрование ионов Ca^{2+} , равно 9,2 мл, суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} – 14,6 мл, $K_{H_2O} = 1,04$.

Содержание ионов Ca^{2+} в мг-экв равно:

$$Ca^{2+} = \frac{9,2 \cdot 0,01 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 1,04 \cdot 2}{25 \cdot 100} = 3,83 \text{ мг} - \text{экв.}$$

В процентах это составит:

$$Ca^{2+} = \frac{3,83 \cdot 20,04}{1000} = 0,077\%.$$

Содержание ионов Mg^{2+} в мг-экв равно:

$$Mg^{2+} = \frac{(14,6 - 9,2) \cdot 0,01 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 1,04 \cdot 2}{25 \cdot 100} = 2,25 \text{ мг} - \text{экв.}$$

В процентах это составит:

$$Mg^{2+} = \frac{2,25 \cdot 12,16}{1000} = 0,027\%.$$

Реактивы.

1. 1%-ный раствор солянокислого гидроксиламина. Навеску соли $NH_2OH \cdot HCl$ массой 1 г помещают в мерную колбу объемом 100 мл, содержащую ~ 50 мл дистиллированной воды, растворяют, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

2. 1%-ный раствор сульфида натрия. Навеску соли $Na_2S \cdot 9H_2O$ массой 1 г помещают в мерную колбу объемом 100 мл, содержащую ~ 50 мл дистиллированной воды, растворяют, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

3. *10%-ный раствор NaOH (KOH)*. Навеску NaOH (KOH) массой 10 г помещают в мерную колбу объемом 100 мл, содержащую ~ 50 мл дистиллированной воды, растворяют, охлаждают, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

4. *Мурексид*. 1 часть сухого индикатора $C_8H_8N_6O_6 \cdot H_2O$ смешивают с 40 частями «х.ч.» NaCl или KCl и растирают в агатовой ступке до однородного тонкого порошка. Хранят в темной склянке.

5. *0,01M раствор комплексона III (трилона Б)*. Готовят из фиксанала.

6. *Хлоридно-аммиачный буферный раствор с pH 10*. Навеску «х.ч.» соли NH_4Cl массой 20 г помещают в мерную колбу объемом 1 л, растворяют в 100 мл дистиллированной воды, приливают 100 мл 25%-ного раствора NH_4OH , доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

7. *Хромоген черный*. 1 часть сухого индикатора смешивают с 40 частями «х.ч.» NaCl или KCl и растирают в агатовой ступке до однородного тонкого порошка. Хранят в темной склянке.

8. *0,2%-ный раствор малахитового зеленого*. 0,2 г индикатора помещают в мерную колбу объемом 100 мл, содержащую ~ 50 мл дистиллированной воды, растворяют, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

9. *20%-ный раствор KOH*. Навеску KOH массой 40 г помещают в мерную колбу объемом 200 мл и растворяют в 150 мл дистиллированной воды. После охлаждения доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

10. *Флуорексон*. 1 часть сухого индикатора смешивают с 40 частями «х.ч.» KCl или KNO_3 и растирают в агатовой ступке до однородного тонкого порошка. Хранят в темной склянке.

Определение калия и натрия

При анализе водной вытяжки Na и K определяют методом фотометрии пламени или атомно-абсорбционным методом. Примерное представление о содержании натрия и калия в водной вытяжке можно получить, используя расчетный метод.

Определение натрия и калия методом фотометрии пламени.

Определение содержания натрия и калия в водных вытяжках на пламенном фотометре возможно лишь при их содержании не меньше 1 мг на 100 г почвы. При высоком содержании калия и натрия в водной вытяжке ее перед измерением необходимо разбавить.

Содержание калия в водных вытяжках из почв, как правило, невелико. Поэтому обычно его содержание определяют в неразбавленных водных вытяжках. При определении натрия водные вытяжки в большинстве случаев приходится разбавлять. Степень разбавления примерно устанавливают по содержанию хлорид-ионов. При содержании Cl^- 1,5-10 мг-экв/100 г почвы вытяжку разбавляют в 5 раз, 10-20 мг-экв/100 г почвы – в 10 раз, при содержании хлорид-ионов более 20 мг-экв/100 г почвы вытяжку разбавляют в 20 и более раз.

При высоком содержании кальция в водной вытяжке результаты определения натрия и калия на пламенном фотометре получаются завышенными. В этом случае необходимо проводить компенсацию или удалять кальций из раствора. На точность определения элементов влияют и водорастворимые органические вещества, значительное количество которых переходит в водные вытяжки из почв, имеющих щелочную реакцию. Для получения надежных результатов такие вытяжки рекомендуется разбавлять настолько это возможно или удаляют органическое вещество.

Выполнение определения. Приводят прибор в рабочее состояние и фотометрируют серию стандартных растворов с концентрацией определяемых элементов от 5 до 100 мг/л. Настраивают пламенный фотометр на определение одного из элементов. Сначала производят «утомление» фотоэлемента. Для этого под распылитель прибора подставляют стаканчик с самым концентрированным рабочим стандартным раствором и выдерживают 10 мин, добиваясь, чтобы стрелка не уходила за пределы шкалы. После «утомления» фотоэлемента вводят в распылитель прибора дистиллированную воду и устанавливают стрелку гальванометра в нулевое положение. Затем последовательно вводят в распылитель прибора рабочие стандартные растворы в порядке увеличения концентрации, начиная с наименьшей концентрации, поэтому распылитель при переходе от одного рабочего стандартного раствора к другому можно не промывать дистиллированной водой. Для каждого раствора записывают показания прибора. По показаниям прибора для этих растворов строят калибровочный график в координатах: отсчет по шкале прибора – концентрация элемента.

Перед анализом водных вытяжек распылитель прибора промывают дистиллированной водой. Эту операцию повторяют после каждого измерения. Фотометрируют анализируемые растворы, записывая показания прибора. Концентрацию натрия и калия в водных вытяжках находят по калибровочным графикам. Содержание натрия или калия в процентах от массы почвы определяют по формуле:

$$Na^+(K^+)\% = \frac{a \cdot V_0 \cdot 100 \cdot K_{H_2O}}{m \cdot 1000 \cdot 1000},$$

где Na^+ (K^+ %) – содержание Na^+ (K^+), % от массы почвы; a – концентрация натрия или калия найденная по калибровочному графику, мг/л; V_0 – общий объем водной вытяжки, мл; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы; m – навеска почвы, взятая для приготовления водной вытяжки, г; 1000 – коэффициенты пересчета мг в г и мл в л; K_{H_2O} – коэффициент пересчета на сухую почву.

Пересчет содержания ионов выраженного в процентах в мг-экв производят по формулам:

$$Na^+ = \frac{Na^+\% \cdot 1000}{23} \text{ мг - экв,}$$

$$K^+ = \frac{K^+\% \cdot 1000}{39,1} \text{ мг - экв.}$$

где 23 и 39,1 эквивалентная масса натрия и калия соответственно, 1000 – коэффициент пересчета г в мг.

Пример расчета. Для приготовления водной вытяжки к навеске воздушно-сухой почвы массой 100 г добавлено 500 мл дистиллированной воды. Концентрация натрия, найденная по калибровочному графику, составила 75 мг/л. Коэффициент K_{H_2O} равен 1,04. Содержание натрия равно:

$$Na^+ = \frac{75 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 1,04}{100 \cdot 1000 \cdot 1000} = 0,039\%.$$

$$Na^+ = \frac{0,039 \cdot 1000}{23} = 1,70 \text{ мг - экв.}$$

Реактивы.

1. *Основной стандартный раствор с содержанием K^+ 1 мг/мл.* Навеску соли «х.ч.» KCl массой 1,908 г, помещают в мерную колбу объемом 1 л, содержащую ~ 600 мл дистиллированной воды, растворяют, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

2. *Основной стандартный раствор с содержанием Na^+ 1 мг/мл.* Навеску соли «х.ч.» NaCl массой 2,542 г, помещают в мерную колбу объемом 1 л, содержащую ~ 600 мл дистиллированной воды, растворяют, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Основные стандартные растворы можно приготовить из ГСО.

3. *Серия рабочих стандартных растворов.* Отмеривают бюреткой основной стандартный раствор в мерные колбы емкостью 1 л в следующих количествах:

№ рабочего стандарта.....	1	2	3	4	5	6
Количество мл основного стандартного раствора.....	5	10	25	50	75	100
Содержание K^+ (N^+), мг/л.....	5	10	25	50	75	100

После этого доводят объем растворов в мерных колбах до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ОСТАТКА

Величина сухого остатка позволяет судить об общем количестве водорастворимых веществ, извлекаемых водной вытяжкой.

Ход анализа. Берут пипеткой 50 мл водной вытяжки, переносят в заранее просушенную и взвешенную на аналитических весах небольшую фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. Чашку снаружи протирают, а затем просушивают в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы. Охлажденную в эксикаторе чашку с остатком взвешивают на аналитических весах. Величину сухого остатка находят по формуле:

$$m_1 \% = \frac{(A - B) \cdot V_0 \cdot K_{H_2O} \cdot 100}{V_1 \cdot m_0},$$

где: $m_1\%$ – сухой остаток, % от массы почвы; А – масса чашки с сухим остатком, г; В – масса пустой чашки, г; V_0 – общий объем водной вытяжки, мл; V_1 – объем фильтрата, взятый на выпаривание, мл; m_0 – навеска почвы, взятая для приготовления водной вытяжки, г; K_{H_2O} – коэффициент пересчета на сухую почву; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

Пример расчета. Для приготовления водной вытяжки к 100 г почвы добавлено 500 мл дистиллированной воды. Для выпаривания взято 50 мл водной вытяжки. Масса пустой чашки – 14,0682 г, масса чашки с сухим остатком – 14,2817 г. $K_{H_2O} = 1,04$. Сухой остаток равен:

$$m_1 = \frac{(14,2817 - 14,0682) \cdot 500 \cdot 100 \cdot 1,04}{50 \cdot 100} = 2,22\%.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

Общая щелочность характеризует суммарное количество компонентов почвы проявляющих основные свойства (свойства акцепторов протонов) и переходящих из твердой фазы в раствор при приготовлении водной вытяжки. Определяют общую щелочность титрованием водной вытяжки 0,01-0,02 н. раствором H_2SO_4 в присутствии метилоранжа.

Ход анализа. После окончания титрования ионов CO_3^{2-} , а если они отсутствуют (вытяжка после добавления фенолфталеина не окрашивается),

непосредственно после добавления фенолфталеина в те же колбы прибавляют 1-2 капли метилового оранжевого и титруют вытяжку 0,01-0,02 н. раствором H_2SO_4 до перехода желтой окраски в оранжевую.

Изменение окраски обычно трудноуловимо. Поэтому для более точного определения конца титрования берут вторую колбу, в которую добавляют такое же количество водной вытяжки и индикатора. Она служит для сравнения изменения окраски титруемой жидкости (свидетель). Обе колбы ставят на лист белой бумаги. Тщательно следят за изменением окраски в колбе, в которую приливают кислоту. Как только окраска жидкости в ней из желтой перейдет в оранжевую, титрование заканчивают.

Поскольку проследить изменение окраски метилового оранжевого довольно трудно, Е.В. Аринушкина (1970) рекомендует использовать для титрования смешанный индикатор, состоящий из равных объемов 0,1% водного раствора метилового оранжевого и 0,1% спиртового (20%) раствора бромкрезолового зеленого. На 20-25 мл водной вытяжки прибавляют 3 капли этого индикатора и титруют до изменения зеленой окраски в желтую. Оттитрованную вытяжку в дальнейшем используют для определения ионов Cl^- .

Величину общей щелочности в присутствии ионов CO_3^{2-} находят по суммарному количеству кислоты, затраченному на титрование по фенолфталеину и метиловому оранжевому (или смешанному индикатору). Если растворимых карбонатов нет, расчет ведут по количеству кислоты, затраченному на титрование по одному метиловому оранжевому (или смешанному индикатору). Величину общей щелочности в мг-экв на 100 г почвы рассчитывают по формуле:

$$Щ_{об\text{мг} - \text{экв}} = \frac{(V_2 + V_3) \cdot n \cdot V_0 \cdot 100 \cdot K_{H_2O}}{V_1 \cdot m},$$

где $Щ_{об\text{мг} - \text{экв}}$ – общая щелочность, мг-экв на 100 г почвы; V_0 – общий объем водной вытяжки, мл; V_1 – объем водной вытяжки, взятый для титрования, мл; V_2 – объем кислоты, пошедший на титрование водной вытяжки по фенолфталеину, мл; V_3 – объем кислоты, пошедший на титрование водной вытяжки по метиловому оранжевому (или смешанному индикатору), мл; m – навеска почвы, взятая для приготовления водной вытяжки, г; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы; K_{H_2O} – коэффициент пересчета на сухую почву.

Пример расчета. Определение общей щелочности проведено в 25 мл водной вытяжки. На титрование щелочности от нормальных карбонатов по фенолфталеину пошло 0,6 мл, на последующее титрование по метиловому оранжевому израсходовано 1,0 мл 0,0204 н. H_2SO_4 . Навеска почвы равна 100 г воздушно-сухой почвы, общий объем водной вытяжки – 500 мл, $K_{H_2O} = 1,04$. Общая щелочность в мг-экв равна:

$$Щ_{об} = \frac{(0,6 + 1,0) \cdot 0,0204 \cdot 500 \cdot 100 \cdot 1,04}{25 \cdot 100} = 0,68 \text{ мг} - \text{экв.}$$

При расчете массовой доли компонентов, обуславливающих щелочность почв, принимают, что общая щелочность связана только с ионами HCO_3^- . Тогда

$$Щ_{об} = 0,68 \cdot 0,061 = 0,042\%,$$

где 0,061 – величина мг-экв HCO_3^- .

Щелочность, обусловленную только ионами HCO_3^- , или гидрокарбонатную щелочность, находят по формуле:

$$HCO_3^- \text{ мг-экв на } 100 \text{ г почвы} = \frac{(V_3 - V_2) \cdot n \cdot V_0 \cdot 100 \cdot K_{H_2O}}{V_1 \cdot m}.$$

Обозначения приведены в формуле для расчета общей щелочности.

Если в почве отсутствует щелочность от нормальных карбонатов, то величина общей щелочности принимается равной гидрокарбонатной щелочности.

Реактивы.

1. 0,1%-ный раствор метилового оранжевого. В мерную колбу объемом 100 мл, содержащую ~ 50 мл дистиллированной воды, помещают 0,1 г индикатора, растворяют, доводят до метки и тщательно перемешивают.

2. 0,01н. или 0,02 н. раствор H_2SO_4 . Готовят из фиксаля.

3. Смешанный индикатор. 0,1 г бромкрезолового зеленого (синего) растворяют ~ в 50 мл 20%-ного раствора этилового спирта, доводят 20%-ным спиртовым раствором до объема 100 мл и перемешивают. Для получения смешанного индикатора смешивают равные объемы 0,1%-ного раствора метилового оранжевого и 0,1%-ного раствора бромкрезолового зеленого (синего).

4. 20%-ный раствор спирта. В мерную колбу объемом 100 мл помещают 20 мл этилового спирта (100%), доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Или в мерную колбу объемом 100 мл помещают 21,1мл этилового спирта (95%), доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Результаты анализа водной вытяжки записывают по форме 13.

Форма 13

Данные анализа водной вытяжки

Почва	Горизонт, глубина образца, см	Сухой остаток, %	Анионы					Катионы			
			CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	сумма	Ca^{2+}	Mg^{2+}	сумма	Na^+K^+ по разности
			мг-экв. на 100 г почвы/%								

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЗАСОЛЕНИЯ ПОЧВ ПО СОДЕРЖАНИЮ ТОКСИЧНЫХ СОЛЕЙ [ПО Н. И. БАЗИЛЕВИЧ, Е. И. ПАНКОВОЙ]

Отрицательное воздействие на рост и развитие растений на засоленных почвах оказывает не только количественное содержание легкорастворимых солей, но и их качественный состав (то есть соотношение в почве различных ионов). Причем вредное влияние на растения оказывают не все, а лишь токсичные соли, к которым относятся Na_2CO_3 , $MgCO_3$, $NaHCO_3$, $Mg(HCO_3)_2$, Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $NaCl$, $MgCl_2$ и $CaCl_2$. Поэтому оценивать степень засоленности почв целесообразнее по наличию в почве токсичных ионов и солей.

Расчет токсичных ионов и солей проводится по результатам анализов водных вытяжек почв в такой последовательности (для расчетов берутся концентрации ионов, выраженные в м.-экв. на 100 г почвы):

1. Ионы CO_3 связаны только с токсичными солями (Na_2CO_3 и $MgCO_3$), и поэтому все они относятся к токсичным.

2. Ионы HCO_3 в водной вытяжке могут быть обусловлены присутствием токсичных солей $NaHCO_3$, $Mg(HCO_3)_2$ и нетоксичной солью $Ca(HCO_3)_2$. В первую очередь находят возможное содержание в водной вытяжке ионов HCO_3 , связанных с кальцием, поскольку бикарбонаты кальция наименее растворимы. Оставшееся количество ионов HCO_3 относят к

токсичным. Они рассчитываются путем уменьшения концентрации ионов HCO_3^- на количество ионов кальция (когда его в водной вытяжке меньше, чем ионов HCO_3^- , что бывает при отсутствии в почве гипса).

В том случае, когда ионов Ca в водной вытяжке больше, чем HCO_3^- , все ионы HCO_3^- относят к нетоксичным ионам.

3. Ионы SO_4^{2-} , так же как и ионы HCO_3^- , могут быть обусловлены в почве присутствием токсичных (Na_2SO_4 , MgSO_4) и нетоксичной (CaSO_4) солей. Вначале определяют содержание ионов SO_4 нетоксичных солей, которые обусловлены присутствием в почве кальция. Количество ионов SO_4 (связанных в CaSO_4) соответствует содержанию ионов Ca в водной вытяжке, уменьшенным на количество ионов Ca, связанных с HCO_3^- . Затем рассчитывают содержание токсичных ионов SO_4 (связанных с Na и Mg). Для этого из общего содержания SO_4^{2-} вычитают количество ионов Ca в водной вытяжке, уменьшенное на величину кальция, связанного с ионами HCO_3^- .

4. Ионы Cl относят к токсичным, поскольку все соли, содержащие их, являются токсичными.

Для оценки степени засоления почв по содержанию в них токсичных солей необходимо количество последних выразить в процентах от массы абсолютно сухой почвы. Для этого концентрации ионов, выраженные в м.-экв. на 100 г почвы, умножают на соответствующие коэффициенты:

для CO_3 на 0,0300; HCO_3^- 0,0610; Cl - 0,0355; SO_4 -0,0480; Mg -0,0122; Na -0,0230 и Ca - 0,0204. Затем суммируют процентное содержание токсичных ионов и оценивают степень засоления почв по таблице 31 (для почв среднего механического состава).

Классификация почв по содержанию токсичных солей (в % к массе почвы) (по Н. И. Базилевич, Е. И. Панковой)

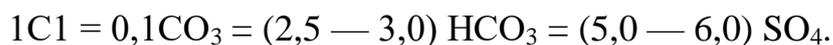
Степень засоления почвы	Тип засоления			
	Хлоридный $Cl:SO_4 \geq 2.5$	Сульфатно-хлоридный $Cl:SO_4 = 2,5-1$	Содово-хлоридный и хлоридно-содовый $Cl:SO_4 > 1$; $HCO_3 \geq Cl^*$	Содово-сульфатный и сульфатно-содовый $Cl:SO_4 < 1$; $HCO_3 \geq SO_4$
Незасоленные	<0,03	<0,05	<0,1	<0,15
Слабозасоленные	0,03—0,10	0,05—0,12	0,10—0,15	0,15—0,25
Среднезасоленные	0,10—0,30	0,12—0,35	0,15—0,30	0,25—0,35
Сильнозасоленные	0,30—0,60	0,35—0,70	0,30—0,50	0,35—0,69
Очень сильно засоленные	>0,6	>0,7	>0,5	>0,6

Продолжение таблицы 31

Степень засоления почвы	Тип засоления		
	Хлоридно-сульфатный $Cl:SO_4 \leq 1-0,3$	Сульфатный $Cl:SO_4 \leq 0,3$	Сульфатно-или хлоридно-гидрокарбонатный щелочоземельный $HCO_3:Cl > 1$; $HCO_3:SO_4 < 1$
Незасоленные	<0,10	<0,15	<0,15
Слабозасоленные	0,10—0,25	0,15—0,30	0,15—0,30
Среднезасоленные	0,25—0,50	0,30—0,60	0,30—0,50
Сильнозасоленные	0,50—0,90	0,60—1,40	Не встречается
Очень сильно засоленные	>0,9	>1,4	Не встречается

* Содержание HCO_3^- в водной вытяжке должно быть больше $Ca+Mg$.

Определение степени засоления почв на основе «суммарного эффекта» влияния токсичных ионов*. Данный способ определения степени засоления основан на расчете содержания токсичных ионов в почве по данным анализов водных вытяжек и не требует дифференциации почв по химизму засоления, так как «суммарный эффект» тех или иных ионов, обладающих разной токсичностью, выражают в эквивалентах хлора, исходя из следующих соотношений:



Степень засоления почв определяют в этом случае по таблице 32.

Таблица 32

Степень засоления почв в зависимости от суммарного эффекта токсичных ионов

Степень засоления	«Суммарный эффект» токсичных ионов выраженный в м.-экв. на 100 г почвы
Незаселенные	<0,3
Слабозасоленные	0,3—1,0(1,5)
Средпезасоленные	1,0 (1,5)—3,0 (3,5)
Сильнозасоленные	3,0 (3,5) — 7,0(7,5)
Очень сильно засоленные	>7,0 (7,5)

Для приближенной оценки суммы токсичных солей предложена эмпирическая формула:

$$\text{Сумма токсичных солей, \%} = \frac{\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}}{15},$$

где Na⁺ - содержание натрия в водной вытяжке, ммоль (экв)/100 г почвы (мг-экв/100 г); Mg²⁺ - содержание магния в водной вытяжке, ммоль (экв)/100 г почвы.

Пример расчета токсичных и нетоксичных ионов и солей по данным анализа водной вытяжки засоленной почвы дан в таблице 33.

Таблица 33

Содержание ионов в водной вытяжке (числитель — % к массе абсолютно сухой почвы, знаменатель — м.-экв. на 100 г почвы)

Сумма ионов	CO ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ по разности
2,2664	0,0048	0,0610	0,3887	1,0723	0,0600	0,0510	0,6286
68,90	0,16	1,00	10,95	22,34	2,94	4,18	27,33

Ионы CO₃²⁻ относятся полностью к ионам токсичных солей. Поскольку концентрация HCO₃⁻ меньше концентрации Ca, все ионы HCO₃⁻ относятся к ионам нетоксичных солей.

Содержание ионов SO_4^{2-} -токсичных солей составляет: 22,34 - (2,94-1,00) = 20,40 м.-экв. на 100 г.

Ионы хлора — 10,95 м.-экв. на 100 г почвы связаны полностью в токсичные соли.

Таким образом, концентрации ионов нетоксичных солей составляют (в м.-экв. на 100 г почвы): HCO_3^- - 1,00; SO_4^{2-} - 1,94; Ca^{2+} -2,94; а токсичных: CO_3^{2-} -0,16; Cl^- - 10,95; SO_4^{2-} - 20,40; Mg^{2+} - 4,18; Na^+ -27,33.

Рассчитаем содержание данных ионов в процентах от массы почвы (табл. 34).

Таблица 34

Содержание токсичных и нетоксичных ионов в почве (числитель - % от массы почвы, знаменатель - м.-экв. на 100 г почвы)

Соли	Сумма ионов	CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+
Токсичные	2,0523	0,0048	—	0,3887	0,9792	—	0,0510	0,6286
	63,02	0,16	—	10,95	20,40	—	4,18	27,33
Нетоксичные	0,2141	—	0,0610	—	0,0931	0,0600	—	—
	5,88	—	1,00	—	1,94	2,94	—	—

Сумма токсичных солей составляет 2,05%. Почва относится к хлоридно-сульфатному (со следами соды) типу засоления. Почва очень сильно засоленная.

«Суммарный эффект» токсичных ионов, выраженный в эквивалентах хлора, равен:

$$10,85 + \frac{0,16}{0,1} + \frac{20,40}{5} = 16,53 \text{ м.экв. на 100 г почвы}$$

По данному показателю (табл. 35) почва также относится к очень сильно засоленной.

Рассчитывая процентное содержание токсичных солей по эмпирической формуле, получаем:

$$\frac{(4,18+27,33) \cdot 2}{30} = 2,1\%$$

И в этом случае (на основании классификации почв, табл. 61) степени

засоления почва относится к очень сильно засоленной.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИПСА

Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) встречается в южных почвах нашей страны: каштановых, бурых, солонцах и др. Количество его в почвах -важный показатель при генетической их характеристике. Определение содержания гипса и глубины гипсоносного горизонта в солонцеватых почвах и солонцах очень важно при решении вопроса о способах мелиорации этих почв. Из почвы гипс извлекают 0,2 н. раствором HCl , а затем определяют ион SO_4^{2-} , осаждая хлористым барием.

Ход анализа.

1. На аналитических весах отвешивают (в зависимости от содержания гипса) 1 - 5 г почвы, растертой в агатовой ступке и пропущенной через сито с отверстием 0,25 мм.
2. Помещают почву в химический стакан, заливают её 100 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты, тщательно перемешивают и оставляют до следующего дня.
3. Отфильтровывают почву и отмывают ее многократной декантацией 0,2 н. раствором HCl до исчезновения реакции на ион SO_4^{2-} . Приливают в стакан соляной кислоты, взмучивают почву и отстоявшуюся жидкость полностью сливают на фильтр. Первую пробу на полноту отмывания делают, после того как наберется не менее 300 мл фильтрата. Для этого берут из-под воронки 5 - 10 мл фильтрата в пробирку, прибавляют несколько капель 10%-ного раствора BaCl_2 , подогревают содержимое до кипения и оставляют на 2 часа в теплом месте. Если появится белый осадок или раствор сделается мутным, то отмывание почвы от иона SO_4^{2-} продолжают. При отсутствии осадка и прозрачном растворе отмывание прекращают.
4. Закрывают стакан с осадком часовым стеклом, кипятят 2— 3 минуты и оставляют на 2—3 часа в теплом месте.
5. На другой день осадок отфильтровывают через плотный фильтр,

промывают горячей водой, слегка подкисленной 10 %-ной HCl, до исчезновения реакции на барий (проба с 10 %-ной H₂SO₄).

6. Фильтрат с осадком подсушивают на воронке, помещают во взвешенный фарфоровый тигель и обугливают под тягой на горелке, а затем ставят в горячую муфельную печь и озоляют при температуре не выше 600—700° С в течение 20—25 минут. При температуре выше 800° С осадок разлагается.

7. Вынимают тигель из муфеля, охлаждают, взвешивают на аналитических весах и по разности между массой осадка с тиглем и массой пустого тигля определяют массу прокаленного осадка BaSO₄.

8. Вычисляют результаты анализа по формуле:

$$A = \frac{a \cdot 0,4114 \cdot 100 \cdot K_{\text{н,о}}}{C}$$

где A - SO₄²⁻ (в % на сухую почву); a — масса осадка; 0,4114 — коэффициент пересчета на ион; 100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы; K_{н,о} — коэффициент пересчета на сухую почву; C — навеска воздушно-сухой почвы (в г).

Чтобы рассчитать содержание гипса, от вычисленного по формуле количества SO₄²⁻ отнимают растворимые в воде сульфаты, определяемые в водной вытяжке. Полученное содержание SO₄²⁻ умножают на 1,79 и находят искомое количество CaSO₄·2H₂O в почве.

Реактивы. 1. 0,2 н. раствор HCl. 2. 10%-ный раствор BaCl₂. 3. 10%-ный раствор NH₄OH. 4. 10%-ный раствор HCl. 5. 10%-ный раствор H₂SO₄. 6. Метилловый красный.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТОВ АЛКАЛИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ (ПО КОЗЛОВСКОМУ)

1. Навеску почвы, пропущенной через сито в 0,25 мм, массой 0,25-2 г переносят в сухую коническую колбу на 250 мл, помещая почву около стенки колбы. При высоком содержании карбонатов (проба на вскипание) навеску почвы рекомендуется смочить 1-2 каплями воды, чтобы замедлить течение реакции в последующем, при добавлении кислоты и предотвратить разгерметизацию колбы.

2. В колбу ставят сухой фарфоровый тигель, в который пипеткой наливают 5 мл 2М раствора HCl.

3. Затем в колбу помещают пробирку диаметром 25 и высотой около 90 мм с 5 мл титрованного 0,4 М раствора NaOH. Пробирку прислоняют к стенке колбы, а колбу сразу же закрывают предварительно смоченной в воде резиновой пробкой. Затем колбу наклоняют и опрокидывают тигель с кислотой.

4. Спустя 30 мин, круговыми движениями смесь почвы и кислоты перемешивают и равномерно распределяют по дну колбы.

5. Через 4-5 час колбу открывают, вынимают пробирку со щелочью, ополаскивают ее водой из промывалки с внешней стороны, осушают фильтровальной бумагой.

6. В пробирку прибавляют 2 капли фенолфталеина и 1 мл насыщенного раствора BaCl₂. Избыток NaOH титруют 0,2 М раствором HCl до исчезновения розовой окраски.

7. Содержание CO₂ карбонатов рассчитывают по уравнению

$$CO_2 = \frac{(V - V_1) \cdot M \cdot 0,022 \cdot 100 \cdot K_w}{m}$$

где V и V_1 — объемы кислоты, пошедшей на титрование раствора NaOH в контрольном опыте и с почвой, (мл); M — молярная концентрация HCl (ммоль/мл); m — масса навески (г); 0,022 — молярная масса эквивалента диоксида углерода (1/2 CO₂) г/моль; K_w — коэффициент пересчета на сухую почву.

Список литературы

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв.– М.: Изд-во МГУ, 1970.
2. Базилевич Н.И., Панкова Е.И. Учет засоленных почв //Методические рекомендации по мелиорации солонцов и учету засоленных почв. – М: Изд-во Колос, 1970.
4. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. – М.: Изд-во МГУ, 1998.
9. Орлов Д.С. Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. – М.: Изд-во МГУ, 1981.
11. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Методические указания по определению содержания и состава гумуса в почвах (минеральных и торфяных). – Ленинград.: Изд-во ВАСХНИЛ, 1975.
13. Розанов Б.Г. Генетическая морфология почв. М.: Изд-во МГУ. 1975.
14. Руководство по лабораторным методам исследования ионно-солевого состава нейтральных и щелочных минеральных почв. – М.: Изд-во ВАСХНИЛ, 1990.
16. Теория и практика химического анализа почв (под ред. Воробьевой Л.А.). – М.: Изд-во ГЕОС, 2006.
17. Физико-химические методы исследования почв (под ред. Зырина Н.Г. и Орлова Д.С.). – М.: Изд-во МГУ, 1980.

Учебное издание

**Наумов Владимир Дмитриевич
Каменных Наталья Львовна
Поляков Алексей Михайлович
Шмакова Кристина Алексеевна**

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ПОЧВОВЕДЕНИЮ

Учебное пособие

Ответственный редактор

Подписано для размещения в Электронно-библиотечной системе
РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева 2022 г.

Оригинал-макет подготовлен Издательством РГАУ-МСХА

127550, Москва, Тимирязевская ул., 44

Тел. 8 (499) 977-40-64