

Владимирский государственный университет

**ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ПОЧВОВЕДЕНИИ
И АГРОХИМИИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ
МОНИТОРИНГА АГРОЭКОСИСТЕМ
ВЛАДИМИРСКОГО РЕГИОНА**

Учебно-практическое пособие

Владимир 2026

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ПОЧВОВЕДЕНИИ
И АГРОХИМИИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ
МОНИТОРИНГА АГРОЭКОСИСТЕМ
ВЛАДИМИРСКОГО РЕГИОНА

Учебно-практическое пособие

Электронное издание



Владимир 2026

ISBN 978-5-9984-2240-9

© ВлГУ, 2026

УДК 631.4
ББК 40.3

Авторы-составители: Е. М. Шентерова, А. О. Рагимов

Рецензенты:

Доктор сельскохозяйственных наук
профессор кафедры земледелия и методики опытного дела
Российского государственного аграрного университета
МСХА имени К. А. Тимирязева
О. А. Савоськина

Кандидат биологических наук, доцент
доцент кафедры биологии и экологии
Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
Н. В. Чугай

Издается по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

Химический анализ в почвоведении и агрохимии при проведении мониторинга агроэкосистем Владимирского региона [Электронное издание] : учеб.-практ. пособие / авт.-сост.: Е. М. Шентерова, А. О. Рагимов ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2026. – 100 с. – ISBN 978-5-9984-2240-9. – Электрон. дан. (1,83 Мб). – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц ; Windows XP/7/8/10 ; Adobe Reader ; дисковод CD-ROM. – Загл. с титул. экрана.

Рассмотрены особенности почвы как объекта химического анализа и показатели химических свойств почв и химических почвенных процессов, теоретически обоснованы приемы исследования химического состояния почв и интерпретации полученных результатов при проведении мониторинга агроэкосистем Владимирского региона.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки 06.03.02 «Почвоведение», может быть полезно студентам вузов, обучающимся по специальности 35.03.03 – Агрохимия и агропочвоведение.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Табл. 27. Библиогр.: 14 назв.

ISBN 978-5-9984-2240-9

© ВлГУ, 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ	6
ПОДГОТОВКА ПОЧВЫ К АГРОХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ	20
ВЛАЖНОСТЬ ПОЧВЫ.....	22
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВЛАЖНОСТИ ПОЧВЫ.....	23
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЕВОЙ ВЛАЖНОСТИ ПОЧВЫ	25
КИСЛОТНОСТЬ ПОЧВЫ	27
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТУАЛЬНОЙ КИСЛОТНОСТИ (рН ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ)	31
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ (рН СОЛЕВОЙ ВЫТЯЖКИ).....	32
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ И ПОДВИЖНОГО АЛЮМИНИЯ ПО СОКОЛОВУ	33
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ ПО ДАЙКУХАРА.....	37
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ КИСЛОТНОСТИ ПО КАППЕНУ	40
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ОБМЕННЫХ ОСНОВАНИЙ ПО КАППЕНУ-ГИЛЬКОВИЦУ	43
ВЫЧИСЛЕНИЕ СТЕПЕНИ НАСЫЩЕННОСТИ ПОЧВ ОСНОВАНИЯМИ	45
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ РАСТВОРОМ ХЛОРИДА АММОНИЯ (МЕТОД ГЕДРОЙЦА)	47
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В НЕКАРБОНАТНЫХ ПОЧВАХ ВЫТЕСНЕНИЕМ 1,0 Н РАСТВОРОМ NaCl (МЕТОД И. В. ТЮРИНА)	53
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В КАРБОНАТНЫХ ПОЧВАХ.....	58

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ ПО ИВАНОВУ	58
ОБЕСПЕЧЕННОСТЬ ПОЧВ ПИТАТЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ. МИНЕРАЛЬНЫЙ АЗОТ ПОЧВЫ И ЕГО ФОРМЫ	64
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АММИАЧНОГО АЗОТА	65
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТНОГО АЗОТА ДИСУЛЬФОФЕНОЛОВЫМ МЕТОДОМ.....	70
ФОСФОР В ПОЧВЕ И ЕГО ФОРМЫ	75
МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В ПОЧВЕ.....	76
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА ПО КИРСАНОВУ В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ГОСТ 26207).....	78
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА ПО МЕТОДУ ЧИРИКОВА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ГОСТ 26204)	82
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА ПО МЕТОДУ МАЧИГИНА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ГОСТ 26205)	84
КАЛИЙ В ПОЧВЕ И ЕГО ФОРМЫ	87
МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КАЛИЯ В ПОЧВЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДРОАСТВОРИМОГО КАЛИЯ (ЛЕГКОПОДВИЖНЫЕ ЛЕГКОУСВОЯЕМЫЕ ФОРМЫ КАЛИЯ)	89
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО КАЛИЯ В ПОЧВЕ ПО МЕТОДУ МАСЛОВОЙ (ГОСТ 26210-91).....	92
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО КАЛИЯ В ПОЧВЕ ПО МЕТОДУ КИРСАНОВА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ГОСТ 26207-91).....	94
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО КАЛИЯ В ПОЧВЕ ПО МЕТОДУ ЧИРИКОВА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ГОСТ 26204-91).....	95
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО КАЛИЯ В ПОЧВЕ ПО МЕТОДУ МАЧИГИНА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ГОСТ 26205-91).....	96
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	98
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	99

ВВЕДЕНИЕ

Как всякая сложная система почва обладает источниками информации, такими как вещественный состав, материальные свойства, закономерности распределения почв на поверхности Земли, история развития, почвообразовательные процессы, обмен веществом и энергией с другими природными телами, плодородие и др.

Химический анализ почв выступает одним из наиболее важных средств познания природы, генезиса и плодородия почв. Благодаря большому значению химического анализа почв ему на всех этапах развития почвоведения уделялось большое внимание.

Химическая характеристика почв имеет особое значение в решении практически любых проблем почвоведения, агрохимии, мелиорации и экологии. Без результатов химического анализа невозможна оценка пригодности почв для использования в сельском хозяйстве, инженерно-строительных, коммунальных и других целях. Интерпретация экспериментально полученных данных дает возможность обоснованного выбора оптимального режима природопользования, что чрезвычайно важно в условиях создавшейся экологической обстановки в мире.

Химические свойства почвы характеризуют ее способность определенным образом взаимодействовать с природными или искусственно внесенными химическими реагентами. В результате этого взаимодействия может меняться качественный состав почв, происходят изменения в процессах, протекающих в почвах.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

В агрохимической лаборатории должны быть созданы условия для безопасного проведения работ.

Не разрешается работать без спецодежды. В помещениях запрещается пить воду, принимать пищу, хранить продукты питания, курить, а также громко разговаривать, пользоваться радиоприборами.

Во время работы в агрохимической лаборатории нужно поддерживать чистоту и порядок, не загромождать проходы мебелью, посторонними предметами, соблюдать правила техники безопасности, так как беспорядочность, поспешность или неряшливость часто приводят к несчастным случаям с тяжелыми последствиями.

В лаборатории студенты работают с химическими реактивами, многие из которых оказывают вредное воздействие на организм человека (кислоты, щелочи, горючие взрывоопасные и ядовитые вещества), пользуются электрическими приборами.

Всем работающим в агрохимических лабораториях необходимо постоянно уделять серьезное внимание правилам безопасности.

1. Прежде чем работать с химическим реактивом, необходимо ознакомиться с его свойствами, обратить особое внимание на его огнеопасность, ядовитость и возможность образования взрывчатых смесей с другими веществами.

2. Пользоваться реактивом можно лишь в том случае, если на упаковке имеются четкая надпись названия и характеристика вещества.

3. Все химические реактивы следует хранить только в соответствующей посуде с этикетками.

4. Студентам запрещается приступать к работе, не согласовав план действий с преподавателем.

5. По окончании пользования газом, водой и электроприборами необходимо немедленно закрыть краны, которыми пользовались, и отключить электроприборы.

6. Уходя из лаборатории, нужно выключить свет, сообщить лаборанту об окончании работы.

7. Все работы с ядовитыми и неприятно пахнущими веществами необходимо производить в вытяжном шкафу.

8. Не следует вдыхать пахучие вещества, в том числе выделяющиеся газы, близко наклоняться к емкости с этими веществами.

9. При определении запаха вещества нужно направлять к себе пары и газы движением руки.

10. Категорически запрещается пробовать на вкус любые химические вещества в лаборатории.

11. Нельзя набирать в рот при помощи пипетки или трубки ядовитые и едкие жидкости.

12. Необходимо оберегать реактивы от загрязнения.

13. Рассыпанный реактив не следует высыпать обратно в общую емкость, а нужно собрать в отдельную склянку и подвергнуть утилизации.

14. Нельзя хранить вместе реактивы, способные взаимодействовать.

15. Особую опасность представляет совместное хранение азотной, хлорной, серной кислот с органическими веществами.

16. Реактивы, изменяющиеся под действием света, следует хранить в посуде из темного стекла.

17. Остатки опасных веществ, а также соединений редких и ценных металлов нельзя выбрасывать в канализацию или мусорные ящики, а нужно сливать в особые банки или сдавать лаборанту.

Основные правила безопасной работы с химической посудой

1. Острые осколки стекла, а также нагретые до высокой температуры части стеклянной посуды, аппаратов и приборов способны при неосторожном обращении травмировать руки.

2. Размешивать реакционную смесь в сосуде стеклянной палочкой или шпателем надо осторожно, не допуская разлома сосуда.

3. Держать сосуд при этом необходимо за горловину.

4. Перенося сосуды с горячей жидкостью, надо держать их двумя руками: одной – за дно, другой – за горловину, используя при этом полотенце (чтобы избежать ожогов кистей и пальцев рук).

5. При закрывании толстостенной посуды пробкой следует держать ее за верхнюю часть горловины.

6. Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится.

7. В опытах с нагревом необходимо пользоваться посудой, которая имеет соответствующую маркировку.

8. В случае пореза стеклом нужно сначала внимательно осмотреть рану и извлечь из нее осколки, если они есть, а затем обмыть раненое место 2%-ным раствором перманганата калия, смазать йодом и завязать бинтом или заклеить лейкопластырем.

Основные правила безопасной работы со щелочами

1. При работе с твердыми щелочами необходимо пользоваться резиновыми перчатками, защитными очками или маской, так как щелочи вызывают ожоги тканей кожи и глаз.

2. При приготовлении растворов щелочей необходимо небольшие кусочки щелочи медленно прибавлять к воде, непрерывно перемешивая раствор.

3. Большие куски щелочей следует раскалывать на мелкие только в специально отведенном месте, предварительно накрыв их плотной тканью.

4. При растворении в воде едких щелочей происходит сильное разогревание, поэтому это следует делать в термостойкой посуде.

5. Хранить твердые щелочи и их растворы нужно в хорошо укупоренной посуде.

6. Слянки с растворами щелочей нельзя закрывать стеклянными притертыми пробками.

7. Переливать концентрированные растворы аммиака (25%-ные) следует под тягой или рядом с вытяжным шкафом при открытых штоках с применением респиратора, так как выделяющийся газообразный аммиак вызывает раздражение верхних дыхательных путей и глаз, может привести к образованию ожоговых пузырей на коже.

8. Пролитые концентрированные растворы щелочей засыпают песком или древесными опилками, после их удаления поверхность обрабатывают слабым раствором уксусной кислоты.

Основные правила безопасной работы с кислотами

1. Концентрированные растворы кислот для постоянного пользования нужно держать в посуде емкостью не более 1 – 2 л.

2. При переливании дымящих кислот (азотной, соляной) нужно надевать противогаз или респиратор либо прикрывать рот и нос полотенцем, смоченным 2 – 3%-ным раствором карбоната натрия.

3. Выполнение работ с концентрированными кислотами без предохранительных очков и перчаток запрещается.

4. Для приготовления растворов серной или азотной кислот нужно добавлять кислоту в воду тонкой струйкой при перемешивании, а не наоборот.

5. Вследствие сильного разогревания для разбавления следует использовать посуду из фарфора или термостойкого стекла.

6. Химические реакции с применением концентрированной азотной кислоты необходимо проводить в вытяжном шкафу, так как при этом выделяются ядовитые оксиды азота.

7. Работать с концентрированной соляной кислотой следует также в вытяжном шкафу, так как ее пары при высоких концентрациях вызывают раздражение слизистых оболочек, кашель, насморк.

8. С соблюдением особой осторожности необходимо выполнять работы с применением фтористоводородной кислоты, потому что и растворы, и ее пары очень токсичны.

9. Если кислота случайно пролита, то ее сначала засыпают песком, чтобы он впитал кислоту, затем песок убирают и место засыпают известью или содой, после этого замывают водой и вытирают досуха.

Основные правила безопасной работы со взрывоопасными реактивами

1. Чистый хлорат калия (бертолетова соль) опасно сушить и растирать в ступке, так как он взрывоопасен.

2. После работы с ним следует тщательно собрать просыпанные кристаллы и вымыть руки, поскольку хлорат калия является ядом крови.

3. Смеси хлората калия с легкоокисляющимися веществами (сера, фосфор, сахар, порошок алюминия) взрываются от удара, а в смеси с оксидами марганца (IV), хрома (III), меди (II) хлорат калия разлагается при 200 °С, так как эти оксиды ускоряют его разложение.

4. Чистый нитрат аммония нечувствителен к ударам, но взрывается от детонатора и при каталитическом влиянии накапливающихся при хранении в закрытом сосуде продуктов распада.

5. Особо опасны смеси нитрата аммония с горючими веществами и порошкообразными металлами.

6. Тонкие порошки металлов (железа, магния, алюминия и др.) способны к самовоспламенению, поэтому не следует рассыпать их вблизи нагревательных приборов.

7. Особенно огнеопасны смеси порошков металлов с некоторыми окислителями.

8. Перекисные соединения являются взрыво- и огнеопасными веществами. Они чувствительны к удару, толчку, сотрясениям, свету и температуре.

9. Перекиси нужно хранить с учетом температуры их разложения в емкостях из темного стекла или полиэтилена.

10. Даже следы тяжелых металлов являются катализаторами разложения перекисей.

11. Закрывать посуду с перекисями твердыми пробками запрещается.

12. Загоревшиеся перекиси тушат песком и с помощью углекислотных огнетушителей.

13. Пролитую жидкую перекись поглощают немедленно песком, при этом не следует применять тряпки и подобные материалы.

Основные правила безопасной работы с перманганатом калия

1. Пересыпать и растирать кристаллы перманганата калия (KMnO_4) следует в вытяжном шкафу, так как образующаяся при этом пыль сильно раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз.

2. Категорически запрещается приливать из склянки концентрированную серную кислоту к кристаллам перманганата калия, так как при этом может произойти взрыв.

3. Реакцию перманганата калия с соляной кислотой надо проводить в вытяжном шкафу, так как при этом образуется хлор.

Основные правила безопасной работы с огнеопасными веществами

1. Хранить в лаборатории огнеопасные вещества (бензин, ацетон, диэтиловый эфир, жидкие углеводороды, бензол и др.) можно только в небольшом количестве, так как они испаряются и легко воспламеняются. Кроме того, их пары с воздухом могут образовывать взрывоопасные смеси.

2. Легковоспламеняющиеся и горючие жидкости должны храниться в толстостенных склянках с притертыми пробками; склянки помещают в специальный металлический ящик с крышкой, дно которого должно быть выложено асбестом.

3. Ящик устанавливают на значительном расстоянии от выхода и проходов с удобным подходом к нему.

4. Общее количество хранящихся в лаборатории огнеопасных жидкостей не должно превышать 5 л.

5. Все работы с легковоспламеняющимися жидкостями должны проводиться в вытяжном шкафу при работающей вентиляции и в отсутствии открытого огня.

6. Сосуды, в которых производились работы с горючими жидкостями, после окончания опыта сразу необходимо тщательно промыть.

7. Запрещается выливать в раковину горючие жидкости, они должны собираться в специальную герметично закрывающуюся тару, которую в конце рабочего дня удаляют из лаборатории для регенерации или уничтожения в специально отведенном месте.

8. При загорании нерастворимых в воде веществ нельзя применять для тушения воду, потому что пожар не только не будет ликвидирован, но может даже усилиться.

9. Многие огнеопасные органические вещества легче воды и при соприкосновении с ней образуют горящую пленку. Чем больше воды, тем опаснее пожар.

10. Не растворимые в воде органические вещества, а также многие неорганические вещества, реагирующие с водой, следует тушить песком или накрыванием асбестом.

11. Если горящее вещество растворимо в воде, его можно тушить водой.

Основные правила безопасной работы с электроприборами

1. Агрохимические лаборатории (согласно степени опасности поражения электрическим током) относятся к помещениям с повышенной или особой опасностью, которая обусловлена возможностью воздействия на электрооборудование химически активных сред. Следовательно, все работы, связанные с применением электроприборов, должны проходить под наблюдением преподавателя (лаборанта). Все электроприборы, питающиеся от сети, должны быть заземлены.

2. Следует помнить, что напряжение в 220 и 127 В может быть смертельным для человека. Перед включением прибора необходимо убедиться, что он исправен: осмотреть шнур, проверить исправность изоляции, устранить резкие перегибы, перекручивания. Включать электроприборы только сухими руками. Влажная кожа обладает значительной электропроводностью.

3. При работе с водяной баней нельзя проверять степень нагрева воды рукой.

4. Порядок включения любого электрооборудования в сеть должен быть следующим:

а) шнур сначала подключается к прибору, а затем – к сети;

б) отключение прибора производится в обратном порядке. Нарушение этого правила может привести к травмам.

5. При обнаружении повреждения у прибора необходимо немедленно отключить его от сети, затем вызвать специалиста для устранения повреждения.

6. Самостоятельно ремонтировать приборы запрещается.

7. При возникновении пожара нужно немедленно выключить газ и электроприборы по всей лаборатории, убрать все горючие вещества подальше от огня, засыпать песком или накрыть войлочным, шерстяным одеялом или асбестом очаг пожара.

8. Большое пламя тушат при помощи огнетушителя (лучше применять углекислотные).

9. Загоревшийся электропровод нельзя гасить водой.

10. Необходимо сначала обесточить сеть, а затем приступить к тушению очага пожара.

Первая помощь при ожогах и отравлениях

1. При действии открытого пламени на поверхность кожи, если на нее не попало никаких химических реагентов, т. е. в случае термических ожогов, необходимо:

а) при ожоге 1-й степени (покраснение) – наложить вату, смоченную этиловым спиртом, смачивание повторять;

б) при ожоге 2-й степени (появление пузырей) – наложить повязку, смоченную этиловым спиртом, смачивание повторять. Аналогично можно обрабатывать 3 – 5%-ным раствором перманганата калия;

в) при ожоге 3-й степени (разрушение тканей) – покрыть рану стерильной повязкой и вызвать бригаду скорой помощи или отвести пострадавшего в ближайшую поликлинику или больницу.

В случае химических ожогов первая помощь зависит от реактива, вызвавшего ожог.

При попадании кислот на поверхность кожи промыть ожог большим количеством воды и затем обработать нейтрализующими веществами, например 2 – 5%-ным раствором бикарбоната натрия или карбоната аммония.

При попадании щелочей на поверхность кожи обильно промыть ее водой в течение 10 мин, сделать примочку из 5%-ного раствора уксусной или лимонной кислоты.

При попадании кислот или щелочей в глаза следует немедленное тщательное промывание водой в течение 10 – 30 мин, затем закапать 2%-ный раствор новокаина и обратиться к врачу.

При попадании брома на поверхность кожи быстро смыть его с поверхности этиловым спиртом или обмыть водой и смазать мазью с бикарбонатом натрия или карбонатом аммония.

При попадании фенола на поверхность кожи необходимо промыть поверхность ожога спиртом.

В агрохимической лаборатории должна быть аптечка первой помощи:

- бинт марлевый медицинский нестерильный и стерильный 5×10 см;
- вата нестерильная;
- насыщенный раствор перманганата калия (KMnO_4);
- 2%-ный раствор борной кислоты (H_3BO_3);
- 5%-ный раствор гидрокарбоната натрия (NaHCO_3);
- 10%-ный раствор аммиака (NH_4OH);
- 5%-ный раствор уксусной кислоты (CH_3COOH);
- настойка валерианы;
- градуированный стаканчик;
- сосуд для промывания глаз;
- кровоостанавливающий резиновый жгут.

Контрольные вопросы

1. Почему в лаборатории запрещено работать по одному?
2. Как можно определить запах вещества, не наклоняясь над сосудом и не вдыхая пары?
3. Почему все твердые реактивы нельзя брать руками, а только шпателем, пинцетом, ложечкой?
4. Перечислите правила работы с токсичными, легковоспламеняющимися или горючими веществами в вытяжном шкафу.
5. Почему нельзя зажигать одну спиртовку от другой и задувать ее пламя?

МЕТОДЫ ОТБОРА ПОЧВЕННЫХ ОБРАЗЦОВ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

Материалы и оборудование. Лопата или почвенный бур, нож, сантиметровая лента, полиэтиленовая пленка для смешивания образцов, мешочки для почвы или пакеты из плотной бумаги, шпагат, этикетки, почвенный журнал, простые карандаши, мешок или рюкзак для транспортировки образцов.

В лаборатории анализируются индивидуальные и смешанные почвенные образцы, приведенные в паспорте.

ПАСПОРТ ПОЧВЕННОГО ОБРАЗЦА

Место взятия почвы _____
Дата взятия образца _____
Название почвы _____
Гранулометрический состав _____
Номер разреза _____
Горизонт _____

Индивидуальные послонные образцы необходимы для характеристики генетических особенностей почв и отбираются по толще почвенного профиля с каждого горизонта, начиная с нижнего.

Из пахотного и подпахотного слоев отбор производится по всей мощности горизонта, а из нижележащих – из середины.

Однако в зависимости от задач исследования отбор образцов может быть произведен по глубинам (0 – 10, 10 – 20 см и т. д.). Масса образца должна быть не менее 400 – 500 г.

Для характеристики агрохимических свойств почв пахотного слоя отбираются смешанные образцы. Для их отбора изучаемый участок делится на элементарные участки, площадь которых различна и зависит от характера почвенного покрова и занимаемой культуры.

Способ отбора различен: по диагонали, конвертом, зигзагообразно. Количество индивидуальных копок на глубину пахотного слоя (как правило, 0 – 20 см) – не менее 5.

Почву с каждого копка помещают в мешочек, тщательно перемешивают и оставляют 400 – 500 г, остальное отбрасывают.

Образцы снабжаются этикеткой. В ней точно указываются место взятия образца (район, хозяйство, бригада, поле севооборота), номер разреза, глубина взятия образца, дата отбора, фамилия исполнителя.

Образцы высушиваются до воздушно-сухого состояния. При этом исключается попадание на них прямых солнечных лучей, искажающих результаты некоторых анализов.

Отбор почвенной пробы для определения наиболее точного содержания того или иного элемента или вещества – это очень ответственный этап исследований, который обеспечивает надежность полученных результатов. Небрежность и ошибки при подготовке образцов и взятии средней пробы не компенсируются последующим качественным лабораторным анализом.

Способ отбора почвенных образцов для агрохимического анализа зависит от поставленной цели. Традиционно отбор производят из разреза по генетическим горизонтам почвенного профиля или буром.

Из пахотного горизонта (слоя) чаще всего составляют смешанные почвенные образцы.

При выполнении данных работ необходимо помнить о том, что если поле или участок имеет комплексный почвенный покров, то каждый смешанный образец составляется из отдельных образцов, взятых только в пределах одного почвенного типа или подтипа.

Следует избегать нехарактерных мест, таких как площадки из-под удобрений, западин, полос около дорог, бугров и прочих.

Из всех отдельных образцов в смешанную среднюю пробу должно попасть примерно одинаковое количество почвы.

Образец тщательно перемешивают на полиэтиленовой пленке, далее из него отбирают небольшой объем почвы и высыпают в чистый

почвенный мешок. Масса среднего образца зависит от цели отбора и обычно составляет 300 – 500 г.

Схема расположения точек отбора образцов определяется конфигурацией поля. На узком и вытянутом в длину поле оптимально ленточное расположение точек отбора образцов вдоль (посередине) поля, на широком, почти квадратном поле – шахматное.

На очень больших площадях отбор проб проводят по одной или двум диагоналям. Средний смешанный образец составляют из нескольких десятков первоначальных проб.

Образцы отбирают чистой лопатой с площадки, лишенной растительности. Пробы желательно отбирать при таком состоянии почвы, чтобы она не прилипла к лопате. Каждый образец сопровождается этикеткой, подписанной простым карандашом. На этикетке указывается следующая информация:

- наименование места отбора образца (хозяйство, опытная станция);
- название опыта, номер или наименование варианта;
- культура севооборота;
- тип почвы;
- горизонт;
- глубина отбора образца;
- дата отбора;
- фамилия исполнителя.

В полевой дневник вносят аналогичную запись, а также указывают дополнительную информацию: рельеф поля, тип почвы, фазу развития культуры и т. д.

При проведении агрохимического обследования почв сенокосов, пастбищ, лесных питомников руководствуются общими правилами, которые утверждены ГОСТ 28168. Основные положения ГОСТа следующие: отбор средних проб при агрохимическом обследовании почв проводят в течение всего вегетационного периода.

На полях, участках сенокосов, пастбищ, лесных питомников, где доза внесенных минеральных удобрений по каждому виду составляла более 90 кг действующего вещества (д. в.) на 1 га, пробы отбирают через два месяца после внесения удобрений.

1. Картографической основой для отбора проб является план землепользования хозяйства с нанесенными на него элементами внутрихозяйственного землеустройства и границами почвенных контуров.

2. При агрохимическом обследовании почв лесных питомников картографической основой служит план питомника с нанесенными на него границами полей и почвенных контуров.

3. Масштаб картографической основы должен соответствовать масштабу почвенных карт обследуемой территории.

4. После рекогносцировочного осмотра территории, подлежащей агрохимическому обследованию, на картографическую основу наносят сетку элементарных участков установленного размера. Элементарный участок – это наименьшая площадь, которую можно охарактеризовать одной объединенной пробой почвы.

5. Форма элементарного участка по возможности должна быть прямоугольной с отношением сторон не более 1 : 2. Для лесных питомников элементарным участком является поле питомника. Каждому элементарному участку присваивают порядковый номер.

6. Максимально допустимые размеры элементарных участков на незэродированных и слабоэродированных богарных и орошаемых пахотных почвах таежно-лесных районов Западной и Восточной Сибири с преобладанием дерново-подзолистых почв должны быть не более 3 – 10 га, в лесостепных и степных районах со слаборасчлененным рельефом – 5 – 20 га, степных районах с равнинным рельефом – 10 – 40 га.

7. На средне- и сильноэродированных дерново-подзолистых и серых лесных почвах размер элементарного участка должен составлять 1 – 2 га, на черноземах и каштановых почвах – 3 га. На долговременных культурных пастбищах размер элементарного участка соответствует площади загона. На улучшенных сенокосах и пастбищах размер элементарного участка соответствует площади элементарного участка пашни, принятого для каждой зоны. Размер элементарного участка в лесных питомниках равен площади поля питомника.

В полевых условиях перед непосредственным отбором образцов выполняют следующие мероприятия:

1. На неорошаемых почвах наносят сетку элементарных участков путем сплошного наложения на все сельскохозяйственные угодья, подлежащие агрохимическому обследованию.

2. На орошаемых почвах при открытой осушительной сети элементарные участки располагают между дренами. На участках закрытого дренажа элементарные участки располагают длинной стороной поперек междуренья.

3. На картографической основе в пределах каждого выделенного элементарного участка прокладывают маршрутный ход. На неэродированных и слабоэродированных почвах маршрутный ход прокладывают посередине элементарного участка вдоль его длинной стороны. На средне- и сильноэродированных почвах, расположенных на склоне длиннее 200 м, маршрутные ходы прокладывают вдоль склона, на более коротких – поперек склона. На полях лесных питомников маршрутные ходы прокладывают по диагонали поля.

Технология отбора проб производится по следующим правилам:

1. Территорию, предназначенную для обследования, разбивают на элементарные участки в соответствии с сеткой элементарных участков и определяют расстояние между точечными пробами.

2. Точечные пробы отбирают буром. На уплотненных почвах допускается отбор точечных проб лопатой.

3. Точечные пробы не допускается отбирать вблизи дорог, куч органических и минеральных удобрений, мелиорантов, со дна развалных борозд, на участках, резко отличающихся лучшим или худшим состоянием растений.

4. В пределах каждого элементарного участка точечные пробы отбирают равномерно по маршрутному ходу через равные интервалы. В лесных питомниках – на полях, занятых сеянцами и саженцами, точечные пробы отбирают на грядках между посевными строчками или рядами посадки саженцев.

5. На пахотных почвах точечные пробы отбирают на глубину пахотного слоя, на сенокосах и пастбищах – на глубину гумусоаккумулятивного горизонта, но не глубже 10 см.

6. Из точечных проб, отобранных с элементарного участка, составляют объединенную пробу.

7. Если в пределах элементарного участка располагаются несколько почвенных контуров, то объединенные пробы отбирают с преобладающего контура.

8. В зависимости от пестроты агрохимических показателей почв, выявленной по результатам предыдущего агрохимического обследования, каждую объединенную пробу составляют из 20 – 40 точечных проб.

Масса объединенной пробы должна быть не менее 400 г. Отобранные объединенные пробы вместе с этикеткой помещают в мешочки или коробки.

На этикетке объединенной пробы указывают:

- наименование организации, проводящей обследование;
- область;
- район;
- хозяйство;
- номер объединенной пробы;
- дату отбора пробы;
- фамилию исполнителя;
- обозначение настоящего стандарта.

Номер объединенной пробы должен соответствовать номеру элементарного участка или номеру поля питомника.

Отобранные в течение дня объединенные пробы подсушивают в раскрытых мешочках или коробках под навесом или в сухом проветриваемом помещении.

После завершения отбора объединенных проб в хозяйстве составляют сопроводительную ведомость в двух экземплярах и отправляют их на анализ. Один экземпляр ведомости прилагают к пробам, второй остается у специалиста, проводившего агрохимическое обследование.

Контрольные вопросы

1. Как отбор образцов зависит от цели исследования?
2. Какие правила отбора почвенных образцов вам известны?
3. Что такое бур?
4. Каковы правила отбора точечных проб?
5. Перечислите правила отбора почвенных проб для изучения физических свойств почв.

ПОДГОТОВКА ПОЧВЫ К АГРОХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Материалы и оборудование. Бумага (оберточная или газетная), контейнеры или пакеты из плотной бумаги, маленькие пакеты из кальки, фарфоровый или металлический шпатель, почвенная мельница или фарфоровая ступка с пестиком, сито с диаметром отверстий 1 мм, агатовая ступка с пестиком, сито с диаметром отверстий 0,25 мм.

Образцы почвы, отобранные в поле или в вегетационном домике, предварительно подсушивают на воздухе при комнатной температуре. Хранение сырых образцов ведет к значительным изменениям их свойств и состава, особенно в результате ферментативных и микробиологических процессов.

Температурный перегрев сопровождается изменением подвижности и растворимости многих соединений. Если образцов много, то сушка проводится в шкафах с принудительной вентиляцией при температуре не выше 40 °С.

Определение нитратов, нитритов, поглощенного аммония, водорастворимых форм калия, фосфора и тому подобное проводится в день взятия образцов при их естественной влажности. Влажную почву просеивают через сито с диаметром отверстий 3 мм.

Остальные определения проводятся в воздушно-сухих образцах. Ошибка в анализе образца возрастает с ростом размера частиц и с уменьшением массы навески. Высокая степень измельчения почвы требуется, когда анализируемая навеска мала. Например, валовое содержание гумуса определяют в навесках, масса которых составляет десятые доли грамма. Это связано с условиями проведения анализа.

В то же время для определения обменной и гидролитической кислотности используют навески, масса которых составляет десятки граммов.

При определении гумуса аналитическую почвенную пробу тонко растирают в агатовой ступке и просеивают через сито с диаметром отверстий 0,25 мм.

Для определения кислотности почвы, обменных оснований и многих других видов анализов размер почвенных частиц в аналитической пробе может быть большим, но не должен превышать 1 – 2 мм.

Перед измельчением сухой почвы из средней лабораторной пробы отбирают часть почвы для определения углерода и азота.

Почвенный образец рассыпают на бумаге ровным слоем толщиной 0,5 см, крупные частицы измельчают, затем делят на квадраты со стороной 3 – 4 см.

Из каждого квадрата на всю глубину слоя шпателем отбирают небольшие количества почвы и помещают в отдельный пакет из кальки. Масса этой пробы должна быть не менее 10 г. Затем из отобранной пробы почвы пинцетом удаляют корни и различные органические остатки, просматривая почву через увеличительную лупу.

Почву измельчают на почвенной мельнице или растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 или 0,25 мм (в зависимости от предполагаемого анализа). Операцию измельчения проводят до тех пор, пока весь образец не пройдет через сито.

Подготовленные к анализам образцы хранят до проведения анализа в контейнерах или закрытых пакетиках из кальки или плотной бумаги в помещении, где отсутствуют химические реактивы. Оставшуюся часть сухого образца оставляют в нерастертом состоянии.

Навеску почвы для агрохимического анализа берут методом средней пробы. Для этого просеянный образец рассыпают тонким слоем (около 0,5 см) на листе бумаги в виде квадрата и делят его шпателем на мелкие квадратики со сторонами 2 – 2,5 см. Из каждого квадратика шпателем отбирают часть образца.

Контрольные вопросы

1. Как правильно приготовить почвенные пробы к химическому анализу?
2. Что такое репрезентативность почвенных проб?
3. Что такое ошибка репрезентативности?
4. Как подготовить аналитическую пробу для определения органического углерода и азота?
5. Какие правила определения нитратов, нитритов, поглощенного аммония в почве вы можете назвать?

ВЛАЖНОСТЬ ПОЧВЫ

Влажность почвы – это количество воды, приходящееся на единицу веса или объема абсолютно сухой почвы.

Различают весовую и объемную влажность. В минеральных почвах диапазон изменения влажности варьирует от долей до 50 %, в органических может достигать 100 % и более.

Вода в почве находится в тесном взаимодействии с твердой фазой, является фактором, характеризующим плодородие почвы. От ее количества зависят процессы произрастания растений, передвижения питательных веществ, продуктов почвообразования в профиле почвы, интенсивность деятельности микроорганизмов, а также производственная деятельность человека.

В зависимости от степени подвижности и доступности растениям выделяют несколько форм почвенной влаги: гравитационную, капиллярную, сорбированную, парообразную, грунтовую, твердую, химически связанную и кристаллизационную. Для питания растений доступна гравитационная и капиллярная влага.

Влажность образцов, отобранных в поле, зависит от погодных условий, гранулометрического состава и других свойств почвы.

Если проводят режимные наблюдения и необходимо анализировать почвенные образцы в день отбора (например, нитратный и аммиачный азот), то обязательно определяют полевую влажность, чтобы произвести расчет результатов анализа на абсолютно сухую навеску.

Чаще всего анализируют воздушно-сухие почвенные образцы. Они содержат гигроскопическую влагу (ГВ), которая удаляется при высушивании при температуре 105 °С. Гигроскопическая влага находится в равновесном состоянии с парообразной водой атмосферы и характеризует влажность воздушно-сухой почвы. ГВ определяют при всех видах химических анализов, чтобы иметь возможность пересчитать количество определяемого компонента на сухую почву.

Количество гигроскопической влаги в почвенных образцах варьируется в пределах от десятых долей до нескольких процентов и зависит от влажности в помещении для хранения и свойств почвы.

Почвы легкого гранулометрического состава (супесчаного и песчаного) содержат около 1 % гигроскопической влаги, глинистые и высокогумусированные, а также включающие карбонаты – более 5 %, органические горизонты (торфяные, лесная подстилка) – более 15 % ГВ.

Контрольные вопросы

1. Что такое влажность почвы?
2. Какие факторы влияют на влажность почвы?
3. Что такое весовая влажность?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВЛАЖНОСТИ ПОЧВЫ

Материалы и оборудование. Стеклянные бюксы с притертыми крышками, фарфоровые или пластиковые ложки, аналитические весы, сушильный шкаф, эксикатор с натронной известью, щипцы.

Почва обладает гигроскопичностью, т. е. способностью поглощать парообразную воду и прочно удерживать ее поверхностью частиц. Влага, адсорбированная сухой почвой из атмосферного воздуха, называется гигроскопической водой.

Метод определения ГВ почвы основан на испарении воды, поглощенной почвой, при высушивании навески почвы при температуре 105 °С. Высушивание почвы при более высокой температуре недопустимо, так как одновременно с испарением влаги могут произойти обугливание органических веществ и потеря их веса, что приведет к ошибке анализа.

Ход анализа

Чистые стеклянные бюксы с притертыми крышками или металлические стаканчики с крышками пронумеровать простым карандашом, высушить в сушильном шкафу (термостате) до постоянной массы при температуре 105 °С.

На аналитических весах взять навеску средней пробы почвенного образца массой около 5 г.

Поставить бюксы в сушильный шкаф и сушить при температуре 100 – 105 °С в течение 5 ч.

Охладить бюксы в эксикаторе и провести первое взвешивание.

Затем вновь поставить в термостат и сушить при тех же условиях в течение 1,5 – 3 ч.

После охлаждения в эксикаторе взвесить.

Операцию повторяют до тех пор, пока масса бюкса не будет доведена до постоянной (масса должна быть равна или больше предыдущего взвешивания).

Если последняя масса больше предыдущей, что может произойти в результате окисления органического вещества, для расчета нужно взять меньшую массу.

Расчет результатов анализа

Влажность рассчитывают по формуле

$$W = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где W – гигроскопическая влажность, %; a – масса испарившейся влаги, г; m – масса почвы после высушивания, г.

Пример вычисления гигроскопической влаги. Навеску почвы массой 4,555 г высушили в сушильном шкафу до постоянной массы. Масса испарившейся влаги составила 0,155 г. Масса почвы после высушивания – 4,300 г. Гигроскопическая влага почвы в горизонте А₁ составляет

$$W = \frac{a \cdot 100}{m}.$$

Для пересчета результатов анализов на абсолютно сухую почву используют коэффициент гигроскопической влажности (K_w), который вычисляют по формуле

$$K_w = \frac{100 + W}{100},$$

где W – гигроскопическая влажность, %.

Например, влажность почвы составила 3,605 %, тогда

$$K_w = \frac{100 + W}{100}.$$

В расчетах показано, какое количество воды поглощается 100 г абсолютно сухой почвы. На коэффициент умножают все результаты анализов, проведенных с данной пробой. Результаты расчетов записывают в табл. 1.

Таблица 1

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Номер бюкса	Масса, г							Гигроскопическая влага, % (W)
		пустого бюкса	с почвой			сухой почвы	испарившейся влаги		
			до высушивания	после высушивания					
				1	2			2	
A ₁ (0 – 10)	4	12,345	16,900	16,698	16,649	16,645	4,300	0,155	3,605

Контрольные вопросы

1. Что такое гигроскопическая влага?
2. Какие методы измерения влажности почвы вы знаете?
3. Как гигроскопическая влага зависит от температуры воздуха и относительной влажности почвы?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЕВОЙ ВЛАЖНОСТИ ПОЧВЫ

Влажностью почвы называют количество содержащейся в ней воды, выраженное в процентах к массе абсолютно сухой почвы.

Влажность почвы необходимо знать для пересчета результатов анализов на сухую почву, а также для определения общих и продуктивных для растений запасов почвенной влаги.

Зная, какое количество воды содержится в почве, можно регулировать ее водный режим, например определить сроки и нормы полива. Если сопоставлять данные о влажности почвы с результатами фенологических наблюдений за сельскохозяйственными культурами, можно объяснить структуру урожая, динамику его накопления в связи с водным режимом почвы.

Материалы и оборудование. Лопата или почвенный бур, нож, алюминиевые бюксы с крышками, аналитические весы, сушильный шкаф, эксикатор с натронной известью, щипцы.

Ход анализа

В поле из полуям (прикопок, почвенного разреза) с нужной глубины отобрать по 10 – 15 г почвы и поместить в предварительно высушенные алюминиевые бюксы, плотно закрыть крышками.

В лаборатории взвесить бюксы на аналитических весах. Открыть крышки, поместить в сушильный шкаф и сушить при температуре 105 °С не менее 6 ч, если почва сухая. После просушивания бюксы закрыть крышками и поставить в эксикатор для охлаждения. Холодные бюксы взвесить на аналитических весах и вновь открыть крышки, поставить в сушильный шкаф на 2 ч для повторного просушивания в тех же, что и раньше, условиях, затем остудить и взвесить. Операцию повторять до полного высушивания почвы.

Расчет результатов анализа

Полевую влажность рассчитывают по формуле

$$W = \frac{a \cdot 100}{m},$$

где W – полевая влажность, %; a – масса испарившейся влаги, г; m – масса почвы после высушивания, г.

Пример вычисления полевой влажности. Для определения влажности использовалась навеска почвы массой 11,500 г. Масса испарившейся влаги составила 1,405 г. Масса почвы после высушивания – 10,015 г. Полевая влажность почвы в горизонте $A_{\text{пах}}$ составляет (табл. 2).

$$W = \frac{a \cdot 100}{m}.$$

Таблица 2

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Номер бюкса	Масса, г					сухой почвы, m	испарившейся влаги, a	Полевая влажность W, %
		пустого бюкса	с почвой						
			до высушивания	после высушивания					
			1	2	2				
$A_{\text{пах}}$ (0 – 20)	2	10,385	21,805	20,900	20,415	20,400	10,015	1,405	14,029

Для многих анализов, которые проводятся в свежей почве (аммиачный и нитратный азот, подвижные формы фосфора, калия и др.), нужно знать коэффициент пересчета с влажной на сухую почву. Его вычисляют по формуле

$$K_w = \frac{100 + W}{100},$$

где W – полевая влажность, %.

Например, полевая влажность равна 14,029 %, тогда

$$K_w = \frac{100 + W}{100}.$$

Контрольные вопросы

1. Что такое полевая влажность почвы?
2. Какой метод наиболее распространен для определения полевой влажности почвы?
3. Как отбираются почвы для определения влажности?

КИСЛОТНОСТЬ ПОЧВЫ

К числу наиболее распространенных анализов как в теоретических, так и прикладных исследованиях относится определение реакции почв.

Наличие в почвенном растворе свободных кислот и оснований, кислых и основных солей определяет важнейшее для жизнедеятельности растений и процессов почвообразования свойство – актуальную реакцию почвенного раствора.

Реакция почвенного раствора определяется активностью свободных водородных H^+ и гидроксильных ионов (ОН), измеряется величиной рН – отрицательным логарифмом активности водородных ионов.

Величина рН почвенного раствора разных типов почв колеблется от 2,5 (очень кислые почвы) до 8 – 9 и выше (карбонатные и засоленные почвы), достигая максимума (10 – 11) в щелочных солонцах и содовых солончаках рН.

Наиболее низкими концентрациями и кислой реакцией характеризуются почвенные растворы подзолистых и болотных почв таежной зоны. Их концентрация составляет несколько десятков миллиграммов

на 1 л раствора при рН от 5 до 6. Содержание основных катионов и анионов измеряется единицами или десятками миллиграммов на литр.

Наиболее полная картина кислотных и основных свойств почв складывается при одновременном измерении нескольких показателей, в том числе титруемой кислотности или щелочности – фактор емкости и величины рН – фактор интенсивности.

Фактор емкости характеризует общее содержание кислот или оснований в почвах, от него зависят буферность почв, устойчивость реакции во времени и по отношению к внешним воздействиям.

Фактор интенсивности характеризует силу мгновенного действия кислот или оснований на почву и растения: от него зависит поступление минеральных веществ в растения в данный отрезок времени. Это позволяет дать наиболее правильную оценку кислотности почв, так как в данном случае учитывается общее количество ионов водорода и алюминия, находящихся в почве в свободном и поглощенном состояниях.

Для оценки кислотности и щелочности почв используют две группы показателей. Первую группу составляют величины рН различных почвенных систем, вторую – потенциальная кислотность и общая щелочность. Эти две группы показателей характеризуют разные аспекты кислотно-основных свойств почв и поэтому не всегда взаимозаменяемы.

Различают следующие формы почвенной кислотности: актуальную и потенциальную, которая подразделяется на обменную рН КСl и гидролитическую Н_г (табл. 3).

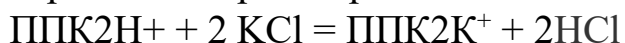
Таблица 3

Классификация почв по степени кислотности

Группа	Степень кислотности	Нормативные показатели кислотности	
		рН КСl	Н _г , мг-экв / 100 г почвы
1-я	Очень сильнокислые	< 4	> 6,0
2-я	Сильнокислые	4,1 – 4,5	5,1 – 6,0
3-я	Среднекислые	4,6 – 5,0	4,1 – 5,0
4-я	Слабокислые	5,1 – 5,5	3,1 – 4,0
5-я	Близкие к нейтральным	5,6 – 6,0	2,1 – 3,0
6-я	Нейтральные	> 6	< 2

Под актуальной кислотностью понимают активную концентрацию ионов водорода в почвенном растворе или в водной вытяжке из почвы (рН), которая определяется потенциометрическим способом. Потенциальная кислотность определяется количеством ионов водорода, находящихся в почвенном поглощающем комплексе.

При обработке почвы раствором нейтральной соли КСl (1,0 н раствор) более подвижная часть ионов водорода алюминия почвы может быть переведена в раствор



По количеству образовавшейся свободной соляной кислоты судят об обменной кислотности почвы.

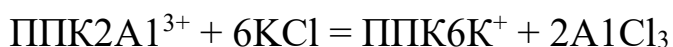
Часть ионов водорода остаётся в поглощенном состоянии, так как образующаяся в результате реакции сильная соляная кислота полностью диссоциирует, и избыток свободных ионов водорода в растворе препятствует их полному вытеснению из почвенного поглощающего комплекса (ППК).

Менее подвижная часть ионов водорода может быть переведена в раствор лишь при дальнейшей обработке почвы растворами гидролитически щелочных солей. Для этого используют 1,0 н раствор уксуснокислого натрия (CH_3COONa). Уксуснокислый натрий как соль сильного основания и слабой кислоты в водном растворе гидролизует с образованием ионов OH^- , вследствие чего раствор имеет щелочную реакцию. В условиях щелочной среды в раствор переходят не только ионы водорода обменной кислотности, но и Н-ионы, более прочно связанные с коллоидным комплексом почвы, поэтому гидролитическая кислотность больше обменной.

По количеству образовавшейся свободной уксусной кислоты судят о гидролитической кислотности почв.

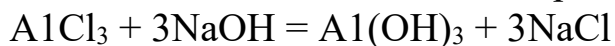
В данном случае ионы водорода наиболее полно вытесняются из ППК и переходят в раствор, так как образующаяся уксусная кислота прочно связывает ионы водорода, и реакция смещается вправо вплоть до полного вытеснения ионов водорода из ППК.

Кислотность почвы обуславливается не только ионами водорода, но и алюминия



Гидроокись алюминия выпадает в осадок, и система практически ничем не отличается от той, в которой содержатся только поглощенные ионы водорода.

Но если даже $AlCl_3$ останется в растворе, то при титровании



Поглощенные ионы алюминия вытесняются и при обработке почвы 1,0 н раствором CH_3COONa . В этом случае все вытесненные ионы алюминия переходят в осадок в виде гидроокиси.

Реакция почвенного раствора оказывает прямое и косвенное влияние на растения. Сельскохозяйственные культуры проявляют различную чувствительность к кислой и щелочной средам. Многие культурные растения и почвенные микроорганизмы лучше развиваются при слабокислой или нейтральной реакции почвы, в то же время отдельные виды значительно различаются по требовательности как к наиболее оптимальному для их роста интервалу рН, так и к смещению его в ту или другую сторону.

Одни растения не выдерживают кислых почв (люцерна, сахарная свекла, хлопчатник), другие успешно растут на слабокислой почве (люпин, гречиха, лен, картофель), у остальных оптимальная реакция почвенного раствора находится в диапазоне, близком к нейтральной реакции почвенной среды.

При рН ниже 5 и выше 8 наблюдается депрессия ростовых процессов. Оптимальная величина рН почвы для льна, ржи, люпина, картофеля, гречихи составляет 5,5; для клевера, гороха, кукурузы, пшеницы – 6,0 – 7,0.

Отрицательное влияние кислотности особенно опасно в начальный период роста и развития растений. Повышенная кислотность или щелочность нарушает физиологическое равновесие в почвенном растворе, ухудшает питание растений, дестабилизирует белковый, углеводный и фосфорный обмен.

Косвенное действие почвенной кислотности проявляется в резком снижении почвенного плодородия из-за увеличения подвижности гумусовых веществ и отрицательного влияния ионов водорода (H^+) на минеральную часть почвы.

При этом почва обедняется коллоидами, которые вымываются в подпахотные горизонты. Недостаток в почве обменных катионов каль-

ция и магния вызывает резкое ухудшение физических и физико-химических свойств почвы (структура, емкость поглощения, буферность). В почвенном растворе появляются свободные ионы алюминия и марганца, токсичные для растений, уменьшается подвижность некоторых микроэлементов (например, молибдена), растения испытывают в них недостаток.

В щелочной среде снижается подвижность бора, цинка, меди, алюминия, марганца, возрастает подвижность молибдена и фосфатов. Оптимизировать условия питания растений можно за счет внесения химических мелиорантов, минеральных и органических удобрений.

Контрольные вопросы

1. Что такое кислотность почвы?
2. Перечислите виды кислотности почв.
3. Что представляет собой метод лакмусовой бумажки?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТУАЛЬНОЙ КИСЛОТНОСТИ (рН ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ)

Эта форма кислотности обусловлена содержанием свободных ионов водорода в почвенном растворе и измеряется по величине рН водной вытяжки из почвы. Этот вид кислотности непосредственно действует на корневую систему растений и почвенные микроорганизмы.

Определение актуальной кислотности почвы необходимо для выяснения возможности воздействия на почву разных форм, доз и сочетаний удобрений, а также подбора культур в севооборотах. рН водной вытяжки – величина неустойчивая, часто изменяющаяся под действием разных факторов в течение даже одного вегетационного периода.

Реактивы: вода, имеющая рН 6,6 – 6,8. Готовится путем смешивания кипяченой дистиллированной воды с хорошо прокипяченной и остуженной водопроводной водой.

Ход анализа

На технических весах взвешивают навеску сухой почвы, растертой и пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, массой 10 г, помещают ее в стеклянный химический стаканчик емкостью 50 мл, из

мерного цилиндра приливают 25 мл воды, имеющей рН 6,6 – 6,8. Тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение минуты, дают возможность почве осесть и определяют ее кислотность потенциометрическим методом.

При стоянии суспензии величина рН может изменяться. После проведения настройки рН-метра или ионометра по трем буферным растворам с рН 4,01; 6,86 и 9,18 электроды погружают в суспензию и измеряют величину рН. При выполнении измерений необходимо следить, чтобы электроды были погружены в отстоявшуюся жидкость, не касались стенок стаканчика и осевшей на его дно почвы.

После измерения рН электроды извлечь из жидкости, обмыть дистиллированной водой и обсушить фильтровальной бумагой.

Результаты определения кислотности почвы занести в табл. 4.

Таблица 4

Форма записи результатов

Разрез, горизонт, глубина, см	Номер стаканчика	Навеска, г	Объем H ₂ O, мл	Показания прибора
АА (5 – 15)	2	10	25	6,21

Контрольные вопросы

1. Перечислите способы регулирования кислотности почвы.
2. Каким способом можно регулировать кислотность почвы для поддержания оптимального рН?
3. Какой способ регулирования кислотности применяют для кислых почв?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ (рН СОЛЕВОЙ ВЫТЯЖКИ)

Сущность метода заключается в извлечении обменных катионов из почвы 1,0 н раствором хлористого калия при соотношении почвы и раствора 1 : 2,5 и потенциометрическом определении рН.

Реактивы: 1,0 н раствор КСl. 74,56 г КСl растворить в дистиллированной воде, перелить в мерную колбу и довести до метки 1 л.

Ход анализа

На технических весах взвешивают навеску сухой почвы, растертой и пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, массой 10 г, помещают в стеклянный химический стаканчик емкостью 50 мл, из мерного цилиндра приливают 25 мл 1,0 н раствора КСl. Тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение минуты, оставляют на 18 – 24 ч и определяют потенциометрическим методом.

После настройки рН-метра или ионометра по трем буферным растворам с рН 4,01; 6,86 и 9,18 электроды погружают в суспензию, измеряют величину рН. Показания прибора считывают не ранее чем через 1 мин после погружения электродов в суспензию.

Во время работы настройку прибора периодически проверяют по буферному раствору с рН 4,01 Результаты вносят в табл. 5.

Таблица 5

Форма записи результатов

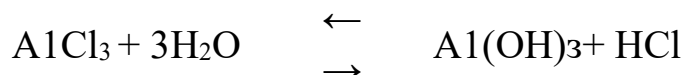
Разрез, горизонт, глубина, см	Номер стаканчика	Навеска, г	Объем 1 н КСl, мл	Показания прибора
A ₂ (15 – 25)	5	10	25	5,21

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ И ПОДВИЖНОГО АЛЮМИНИЯ ПО СОКОЛОВУ

Катионы алюминия, которые вместе с ионами водорода легко переходят в равновесный раствор при взаимодействии кислых почв (рН < 5) с 1,0 н раствором КСl, называют подвижными.

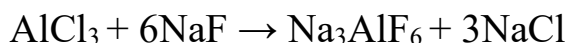
Хлорид алюминия, образовавшийся в результате реакции как соль слабого основания и сильной кислоты, в процессе гидролиза обогащает раствор добавочным количеством водородных ионов.

Эту реакцию можно выразить уравнением



Метод А. В. Соколова позволяет одновременно с катионами алюминия (Al³⁺) определить величину обменной кислотности. Принцип

метода А. В. Соколова заключается в следующем: если к полученному раствору добавить достаточное количество фтористого натрия или калия, то содержащиеся в фильтрате ионы алюминия выпадают в осадок в виде нейтральной комплексной соли – криолита Na_3AlF_6 по реакции



Следовательно, метод позволяет определить в растворе в отдельности содержание ионов свободной кислоты (H^+) и алюминия (Al^{3+}), так как, титруя сначала вытяжку в присутствии фенолфталеина (или бромтимолового синего) без прибавления фторида натрия, определяют общую обменную кислотность, а затем, оттитровав вторую порцию той же вытяжки, после осаждения алюминия фторидом устанавливают кислотность, вызываемую только поглощенным Н-ионом.

Реактивы:

1. 1,0 н раствор KCl . 74,56 г KCl растворить в дистиллированной воде, перелить в мерную колбу и довести до метки 1 л.

2. 0,02 н раствор NaOH . Готовить из фиксанала.

3. Раствор фенолфталеина или бромтимолового синего. 1 г фенолфталеина растворяют в 60%-ном этиловом спирте и доводят до объема 100 мл.

4. 3,5%-ный раствор NaF . В дистиллированной воде без CO_2 растворяют 3,5 г х.ч. фторида натрия, доводят до объема 100 мл. Раствор должен давать с фенолфталеином слабо-розовую окраску. При отсутствии таковой раствор подщелачивают. Если окраска явно розовая, избыток щелочи нейтрализуют раствором HCl .

Ход анализа

На технических весах отвешивают 100 г почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, и помещают в колбу емкостью 500 мл.

Приливают 250 мл 1,0 н раствора KCl , взбалтывают в течение одного часа, затем фильтруют через сухой беззольный фильтр средней плотности. Для торфяных почв отношение навески к раствору берут не 1:2,5, а 1:5.

Пипеткой отмеряют две пробы прозрачного фильтрата по 50 мл каждая и помещают в конические колбы емкостью 250 мл. Содержание обеих колб нагревают до кипения для удаления CO_2 .

В одну из колб прибавляют 2 – 3 капли фенолфталеина и титруют горячий раствор 0,02 н раствором NaOH до слабо-розовой окраски, не исчезающей 1 мин. Вместо фенолфталеина можно пользоваться индикатором бромтимоловым синим и титровать без нагревания до появления синей окраски индикатора.

Пошедшее на титрование этой пробы количество щелочи соответствует суммарному содержанию катионов $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$, т. е. общей обменной кислотности.

В другую колбу прибавляют 3 мл 3,5%-ного раствора фторида натрия для связывания алюминия. Содержимое колбочки хорошо перемешивают, дают осадку отстояться примерно 5 мин и титруют раствор той же щелочью, как и в первый раз.

Титрованием определяют количество ионов водорода, перешедших непосредственно в раствор. В почвах легкого гранулометрического состава на второе титрование рекомендуется брать 100 мл вытяжки.

По разности количества миллилитров титрованного раствора NaOH , затраченных на первое и второе титрование, находят содержание водородных ионов, эквивалентных подвижному алюминию. Обычно на второе титрование щелочи расходуется меньше, чем на первое. Когда подвижного алюминия в почве нет, на первое и второе титрование расходуется одинаковое количество щелочи.

Содержание подвижного алюминия вычисляют в миллиграммах на эквивалент или в миллиграммах на 100 г почвы.

Расчет результатов анализа

Обменную кислотность рассчитывают по формуле

$$\text{мг} \cdot \text{экв} / 100 \text{ г почвы } N_r = \frac{\text{мл} \cdot n \cdot 100 \cdot 1,75}{m},$$

где N_r – обменная кислотность (мг · экв на 100 г почвы); мл – количество миллилитров NaOH , пошедшее на титрование; n – нормальность NaOH ; 100 – для пересчета на 100 г почвы; 1,75 – поправка на неполноту вытеснения H^+ ; m – аликвотная навеска, г.

Расчет аликвотной навески:

$$\frac{100 \text{ г} \rightarrow 250 \text{ мл}}{X \text{ г} \rightarrow 50 \text{ мл}};$$
$$X \text{ г} = \frac{100 \cdot 50}{250} = 20 \text{ г}.$$

Пример вычисления обменной кислотности и подвижного алюминия. Для получения вытяжки к навеске воздушно-сухой почвы массой 100 г из мерного цилиндра добавили 250 мл 1,0 н раствора КС1, затем один час перемешивали на ротаторе, после чего отфильтровали в чистую сухую колбу через беззольный фильтр. На первое титрование 50 мл вытяжки израсходовано 10,2 мл 0,02 н раствора NaOH. Обменная кислотность в мг · экв на 100 г почвы равна

$$\text{мг} \cdot \text{экв} / 100 \text{ г почвы } H_r = \frac{10,2 \cdot 0,02 \cdot 100 \cdot 1,75}{20} = 1,79.$$

Содержание подвижного алюминия рассчитывают по формуле

$$\text{мг} \cdot \text{экв} / 100 \text{ г почвы } Al^{3+} = \frac{(\text{мл}1 - \text{мл}2)n \cdot 100 \cdot 9}{m},$$

где мл1 – количество миллилитров NaOH, затраченное на первое титрование; мл2 – количество миллилитров NaOH, используемое на второе титрование; n – нормальность NaOH; 100 – для пересчета на 100 г почвы; 9 – величина мг · экв Al^{3+} ; m – аликвотная навеска, г.

Пример вычисления подвижного алюминия. При титровании второй пробы вытяжки в объеме 50 мл израсходовано 6,50 мл раствора 0,02 н раствора NaOH.

Следовательно, на титрование ионов водорода, эквивалентных содержанию ионов Al^{3+} , требуется $10,2 - 6,5 = 3,7$ мл щелочи. Содержание подвижного алюминия в мг · экв на 100 г почвы равно

$$\text{мг} \cdot \text{экв} / 100 \text{ г почвы } Al^{3+} = \frac{(10,2 - 6,5) \cdot 0,02 \cdot 100 \cdot 9}{20} = 3,33.$$

Расчет аликвотной навески

$$\frac{100 \text{ г} \rightarrow 250 \text{ мл}}{X \text{ г} \rightarrow 50 \text{ мл}};$$
$$X \text{ г} = \frac{100 \cdot 50}{250} = 20 \text{ г}.$$

Результаты расчетов занести в табл. 6.

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Номер колбы	Навеска почвы, г	Объем вытяжки для титрования, мл	Объем вытяжки для титрования, мл	Аликвотная навеска, г	Кол-во 0,02 н NaOH, пошедшее на титрование, мл		Нормальность NaOH	H ⁺	Al ³⁺
						1-е	2-е		мг · экв на 100 г	
A1 (5 – 15)	2	100	250	50	20	10,2	6,5	0,02	1,79	3,33

Контрольные вопросы

1. Как ионы алюминия влияют на степень кислотности почвы, если они связаны с почвенным поглощающим комплексом (ППК)?
2. Как определяют обменную кислотность?
3. Как рассчитывают величину обменной кислотности?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ ПО ДАЙКУХАРА

Определение обменной кислотности позволяет выявить количественное содержание в почве наиболее подвижных ионов водорода и алюминия и степень участия их в гидролитической кислотности.

По величине обменной кислотности вычисляют дозы извести для известкования торфяных и торфяно-болотных почв, а также для снижения кислотности в том случае, когда в севообороте имеются чувствительные к извести растения, например лен и картофель.

Реактивы:

1. 1,0 н раствор KCl с рН 5,6 – 6,0. 74,56 г KCl растворить в дистиллированной воде, перелить в мерную колбу и довести до метки 1 л.

2. 0,1 н раствор NaOH. Раствор готовят из фиксаля или 4 г х.ч. NaOH растворяют в воде без CO₂, затем доводят объем дистиллированной водой до 1 л. Нормальность раствора устанавливают по фиксалялу H₂SO₄ или по перекристаллизованной янтарной кислоте.

3. 1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте или 0,1%-ный раствор бромтимолового синего в 20%-ном спирте. 1 г фенолфталеина растворяют в 60%-ном этиловом спирте и доводят объем до 100 мл.

Ход анализа

На технических весах взвешивают 40 г воздушно-сухой почвы, растертой и пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, и помещают в склянку.

Приливают 100 мл 1,0 н раствора KCl, хорошо закрывают вымытыми и прокипяченными резиновыми пробками и взбалтывают в течение часа.

При массовых анализах длительное взбалтывание заменяют трехминутным с последующим суточным настаиванием.

При фильтровании солевой вытяжки следует пользоваться беззольными фильтрами диаметром 11 – 12,5 см (белая лента).

Первые порции фильтрата (10 – 20 мл) отбрасывают.

Вытяжку полностью отфильтровывают и только после этого приступают к титрованию.

50 мл фильтрата помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 2 – 3 капли фенолфталеина и титруют на холоде 0,1 н раствором NaOH до появления розовой окраски, не исчезающей 1 мин. Можно вести титрование по индикатору бромтимоловому синему до голубой окраски.

По количеству щелочи, затраченной на титрование, вычисляют величину обменной кислотности в мг · экв на 100 г воздушно-сухой почвы.

Однократной обработкой почвы раствором нейтральной соли увлекается не весь обменный водород, а только его часть, поэтому используют коэффициент 1,75, на который умножают полученную величину, чтобы получить представление о полной обменной кислотности.

Некоторые исследователи данный коэффициент, называемый поправкой на неполноту вытеснения водорода, не вводят.

Определение обменной кислотности титрованием щелочью является лучшим методом оценки почвенной кислотности.

Расчет результатов анализа

Обменную кислотность рассчитывают по формуле

$$H^+ = \frac{\text{мл} \cdot n \cdot 100 \cdot 1,75}{m},$$

где H^+ – обменная кислотность (мг · экв на 100 г почвы); мл – количество миллилитров NaOH, пошедшее на титрование; n – нормальность NaOH; 100 – для пересчета на 100 г почвы; m – аликвотная навеска, г.

Расчет аликвотной навески:

$$\frac{40 \text{ г} \rightarrow 100 \text{ мл}}{X \text{ г} \rightarrow 50 \text{ мл}};$$

$$X \text{ г} = \frac{40 \cdot 50}{1000} = 20 \text{ г}.$$

Пример вычисления обменной кислотности. На титрование 50 мл солевой вытяжки затрачено 1,20 мл 0,1 н раствора NaOH. Следовательно, обменная кислотность в мг · экв H^+ на 100 г почвы в данном случае равна

$$H^+ = \frac{1,20 \cdot n \cdot 100 \cdot 1,75}{m20} = 1,05.$$

Результат анализа внести в табл. 7.

Таблица 7

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Номер колбы	Навеска почвы, г	Объем вытяжки для титрования, мл	Аликвотная навеска, г	Объем NaOH для титрования, мл	Нормальность NaOH, n	H^+ , мг · экв на 100 г почвы
A1	1	40	50	20	1,2	0,1	1,05

Контрольные вопросы

1. На чем основан принцип определения обменной кислотности по методу Дайкухара?
2. В каких почвах проводят определение обменной кислотности по методу Дайкухара?
3. Почему в образцах почв с $pH < 5$ определение обменной кислотности совмещают с определением подвижного алюминия?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ КИСЛОТНОСТИ ПО КАППЕНУ

Гидролитическая кислотность образуется при взаимодействии почвы с раствором гидролитически щелочной соли. В России гидролитическую кислотность определяют при помощи 1,0 н раствора CH_3COONa с рН 8,2 при соотношении почва – раствор 1:2,5 для минеральных почв. Торфяные почвы и органогенные горизонты обладают высокой влагоемкостью, следовательно, соотношение почва – раствор составляет 1:25 или 1:150.

В результате реакции образуется уксусная кислота, которую титруют щелочью. По объему щелочи, пошедшей на титрование, определяют количество ионов водорода, т. е. гидролитическую кислотность почвы.

Реактивы:

1. 1,0 н раствор $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. На технических весах отвешивают 136 г трехводного уксуснокислого натрия, растворяют примерно в 500 мл дистиллированной воды, если нужно фильтруют и доводят раствор водой до 1 л. Раствор переливают в склянку, перемешивают и проверяют его рН. Для этого 20 – 25 мл раствора наливают в фарфоровую чашечку и прибавляют каплю фенолфталеина. Если раствор окрасится в слабо-розовый цвет, что соответствует рН 8,2, то он пригоден для работы. При отсутствии окраски титруют 0,1 н раствором NaOH и на основании этого титрования в раствор добавляют необходимое количество щелочи. При интенсивно красной окраске титруют 0,1 н раствором HCl до слабо-розовой окраски и добавляют в раствор необходимое количество кислоты, чтобы довести рН до 8,2. Раствор сохраняется плохо, поэтому его готовят непосредственно перед использованием.

2. 1%-ный раствор фенолфталеина в этиловом спирте. 1 г фенолфталеина растворяют в 60%-ном этиловом спирте и доводят объем до 100 мл.

3. 0,1 н раствор NaOH . Раствор готовят из фиксанала или растворением 4 г х.ч. NaOH в 1 л воды без CO_2 . Титр устанавливают по фиксаналу H_2SO_4 или перекристаллизованной янтарной кислоте.

Ход анализа

На технических весах взвешивают 40 г воздушно-сухой почвы, растертой и пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм.

Навеску почвы помещают в плоскодонную колбу емкостью 250 мл. Из мерного цилиндра приливают 100 мл 1,0 н раствора CH_3COONa , плотно закрывают пробкой и взбалтывают в течение часа. Часовое взбалтывание можно заменить трехминутным с последующим отстаиванием в течение 24 ч и периодическим (4 – 5 раз) взбалтыванием.

Раствор фильтруют через сухой складчатый фильтр диаметром 11 – 12,5 см (белая лента).

Перед фильтрованием содержимое колбы взбалтывают от руки и переносят на фильтр большую часть почвы.

Первые 10 – 20 мл фильтрата отбрасывают, чтобы удалить примеси, перешедшие из фильтра.

В дальнейшем, если фильтрат мутный, его повторно профильтровывают через тот же фильтр.

Пипеткой отмеряют 50 мл прозрачного фильтрата, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 2 – 3 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н раствором NaOH до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Если фильтрат окрашен в желтый цвет, титрование проводят со «свидетелем».

По количеству затраченной на титрование щелочи вычисляют величину гидролитической кислотности в $\text{мг} \cdot \text{экв } \text{H}^+$ на 100 г воздушно-сухой почвы.

Расчет результатов анализа

$$N_{\text{г}} = \frac{\text{мл} \cdot n \cdot 100 \cdot 1,75}{m},$$

где $N_{\text{г}}$ – гидролитическая кислотность ($\text{мг} \cdot \text{экв}$ на 100 г почвы); мл – количество миллилитров NaOH , пошедшее на титрование; n – нормальность NaOH ; 100 – для пересчета на 100 г почвы; 1,75 – поправка на неполноту вытеснения H^+ ; m – аликвотная навеска, г.

Пример вычисления гидролитической кислотности. На титрование 50 мл фильтрата израсходовано 4 мл 0,1 н раствора NaOH . Поскольку при однократной обработке почвы раствором CH_3COONa поглощенный водород вытесняется не полностью, полученную величину умножают на условный коэффициент 1,75.

Следовательно, гидролитическая кислотность будет равна в мг · экв Н⁺ на 100 г почвы

$$N_r = \frac{4 \cdot 0,1 \cdot 100 \cdot 1,75}{20} = 3,5.$$

Расчет аликвотной навески:

$$\begin{aligned} 40 \text{ г} &\rightarrow 100 \text{ мл} \\ \frac{X \text{ г} \rightarrow 50 \text{ мл}}{40 \cdot 50} & \\ X \text{ г} &= \frac{40 \cdot 50}{1000} = 20 \text{ г}. \end{aligned}$$

Результаты вычисления гидролитической кислотности внести в табл. 8.

Таблица 8

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Номер колбы	Навеска почвы, г	Объем вытяжки для титрования, мл	Аликвотная навеска, г	Объем NaOH для титрования, мл	Нормальность NaOH (n)	N г, мг · экв на 100 г почвы
Ai (0 – 10)	3	40	50	20	4	0,1	3,5

Поглотительная способность почвы имеет очень большое значение для питания растений и процессов взаимодействия между почвой и вносимыми удобрениями. Поглощенные основания определяют реакцию среды и питательный режим почвы в целом. Присутствие в почвенном растворе различных солей обуславливает обменные реакции между твердой и жидкой фазами почвы. Из ППК могут вытесняться и обмениваться ионы кальция, магния, калия, аммония и др. Установлено, что одновалентные катионы в меньшей степени удерживаются почвой и вследствие этого доступнее растениям, чем двухвалентные.

Анионы участвуют в обменных реакциях. Почвы обладают различной поглотительной способностью, что учитывается при выборе доз, форм, сроков внесения удобрений.

Для определения суммы обменных катионов почв используют различные методы. Для кислых и слабокислых почв предлагается метод Каппена – Гильковица с применением 0,1 н HCl.

Контрольные вопросы

1. Каковы пределы колебания гидролитической кислотности в некоторых почвах?
2. Как вычисляют гидролитическую кислотность?
3. ГОСТ определения гидролитической кислотности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ОБМЕННЫХ ОСНОВАНИЙ ПО КАППЕНУ-ГИЛЬКОВИЦУ

Для общей характеристики и быстрой оценки суммы обменных оснований используют метод Каппена – Гильковица. Применение метода основано на положении, что при однократной обработке почвы 0,1 н раствором соляной кислоты ионы H^+ вытесняют из ППК все обменные основания и не разрушают его. Метод не используют, когда необходима точная оценка суммы обменных оснований.

При однократной обработке почвы кислотой в раствор переходят не все обменные основания, к тому же часть кислоты расходуется на побочные реакции, поэтому в подзолах и в дерново-подзолистых почвах показания этого метода преувеличены, а в черноземах – преуменьшены.

Следовательно, данный метод дает только приближенное представление о сумме обменных оснований в почве, его используют лишь в практических целях для вычисления степени насыщенности почв основаниями. Точное представление о сумме обменных оснований получают по данным определения обменных катионов.

Реактивы:

1. 0,1 н раствор HCl . Нормальность кислоты должна быть не меньше 0,0900 и не больше 0,1100. Раствор готовят из фиксаля (1 ампула на 10 л H_2O).

2. 0,1 н раствор $NaOH$. Раствор готовят из фиксаля или 4 г х.ч. $NaOH$ растворяют в воде без CO_2 , затем доводят объем дистиллированной водой до 1 л. Нормальность раствора устанавливают по фиксалю H_2SO_4 или по перекристаллизованной янтарной кислоте.

3. 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина. 1 г фенолфталеина растворяют в 60%-ном этиловом спирте и доводят объем до 100 мл.

Ход анализа

20 г подзолистой (10 г черноземной) почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, отвешивают на технических весах, переносят в плоскодонную колбу и приливают пипеткой 100 мл 0,1 н раствора HCl точно установленной нормальности.

Содержимое колбы взбалтывают в течение часа, оставляют стоять на 24 ч, после чего фильтруют через складчатый фильтр (белая лента), перенося всю почву на воронку. Первые мутные порции фильтрата отбрасывают.

Берут пипеткой 50 мл прозрачного фильтрата и помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 1 – 2 капли фенолфталеина и титруют остаток кислоты 0,1 н раствором NaOH до слабо-розовой окраски, не исчезающей 1 мин.

Титрование иногда осложняется тем, что выпадает осадок полуторных окислов, которые переходят в раствор в результате разрушающего действия соляной кислоты на алюмосиликатную часть почвенного поглощающего комплекса. В этом случае дают осадку осесть на дно и проверяют окраску прозрачной жидкости над осадком. Сумму обменных оснований вычисляют в мг · экв на 100 г почвы.

Расчет результатов анализа

Суммы обменных оснований рассчитывают по формуле

$$S = \frac{(aN_1 - bN_2)100}{m},$$

где S – сумма обменных оснований (мг · экв на 100 г почвы); a – количество фильтрата, взятое для титрования, мл; N – нормальность HCl; b – количество NaOH, пошедшее на титрование испытуемого раствора, мл; N_2 – нормальность NaOH; 100 – для пересчета на 100 г почвы; m – аликвотная навеска, г.

Пример вычисления обменных оснований. Вытеснение обменных оснований проведено 0,1 н раствором соляной кислоты. На титрование взято 50 мл фильтрата. На титрование истрачено 30 мл 0,1 н раствора NaOH. Сумма обменных оснований равна

$$S = \frac{(50 \cdot 0,1 - 30 \cdot 0,1)100}{10}.$$

Результаты расчёта внести в табл. 9.

Таблица 9

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Номер колбы	Навеска почвы, г	Объем 0,1 н НСl, мл	Аликвотная навеска, г	Объем вытяжки для титрования, мл	Нормальность (N1) НСl	Объем NaOH для титрования, мл	Нормальность NaOH (n)	S, мг · экв на 100 г почвы
A _г (0 – 10)	1	20	100	10	50	0,1	30	0,1	20

Контрольные вопросы

1. На чем основан метод Каппена – Гильковица?
2. В чем заключается особенность метода?
3. Как вычисляют сумму обменных оснований?

ВЫЧИСЛЕНИЕ СТЕПЕНИ НАСЫЩЕННОСТИ ПОЧВ ОСНОВАНИЯМИ

Степенью насыщенности почв основаниями называют отношение суммы обменных оснований к емкости поглощения. Она показывает, какую часть всей емкости поглощения занимают обменные основания.

Степень насыщенности основаниями – характерный показатель почвы. Эта величина позволяет решать многие вопросы. Особенно большое значение придают ей при обосновании таких мероприятий, как известкование и фосфоритование почв. Степень насыщенности выражают в процентах и обозначают буквой *V*.

В почвах, не содержащих поглощенного водорода (сероземы, каштановые, бурые, а также карбонатные черноземы), она равна 100 %.

В почвах с гидролитической кислотностью степень насыщенности меньше 100 %. Чем больше в почве поглощенного водорода, тем меньше насыщенность основаниями.

Степень насыщенности кислых почв основаниями вычисляют по формуле

$$V = \frac{S + 100}{S + H_r},$$

где V – степень насыщенности почв основаниями, %; S – сумма обменных оснований в мг · экв/100 г почвы, вычисленная по арифметической сумме обменных катионов или определенная методом Каппена – Гильковица; H_r – гидролитическая кислотность в мг · экв/100 г почвы.

Пример вычисления степени насыщенности почв основаниями.

Предположим, что сумма обменных оснований, определенная по Каппену – Гильковицу, равна 3,8 мг · экв/100 г почвы, а величина гидролитической кислотности – 4,4 мг · экв/100 г почвы. Степень насыщенности почв основаниями составляет

$$V = \frac{3,8 + 100}{3,8 + 4,4}.$$

Степень насыщенности почв основаниями учитывается при решении вопроса о нуждаемости почв в извести и обосновании доз известковых удобрений.

По нуждаемости в извести в зависимости от степени насыщенности основаниями кислые почвы делят на три группы.

Первая группа – почвы, степень насыщенности основаниями которых 50 % и меньше. Такие почвы сильно нуждаются в известковании. Известь вносят в них в первую очередь.

Вторая группа – степень насыщенности основаниями находится в пределах 50 – 70 %. Почвы менее нуждаются в извести, и вопрос об их известковании решается в зависимости от величины рН солевой вытяжки.

Третья группа – степень насыщенности основаниями больше 70 %. Эти почвы не нуждаются в извести, так как степень кислотности их незначительна. Степень кислотности в процентах при 70 % насыщенности равна $100 \% - 70 \% = 30 \%$.

Степень насыщенности почв основаниями наряду с определением рН солевой вытяжки, гидролитической кислотности и суммы поглощенных оснований обязательно вычисляется при исследовании кислых почв в целях известкования.

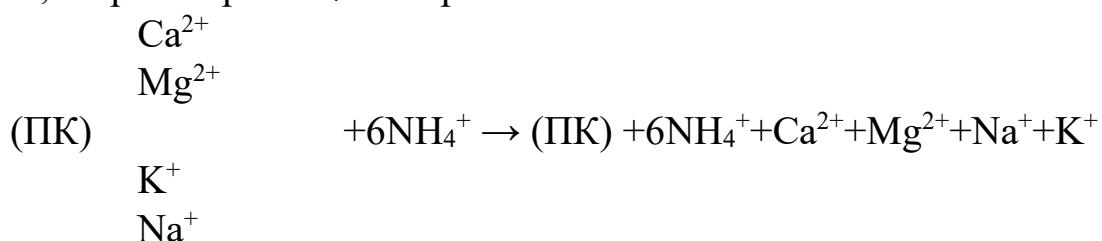
Контрольные вопросы

1. Что такое степень насыщенности почв основаниями?
2. Как емкость поглощения влияет на расчет степени насыщенности?
3. Какие методы используют для определения суммы обменных оснований и гидролитической кислотности?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ РАСТВОРОМ ХЛОРИДА АММОНИЯ (МЕТОД ГЕДРОЙЦА)

Метод считается наиболее пригодным для почв, насыщенных основаниями. Если почвы не насыщены основаниями, в раствор переходят полуторные окислы, которые осложняют определение обменных катионов. В растворе, кроме кальция и магния, определяют обменный натрий и калий.

Метод основан на вытеснении обменных катионов аммонийным ионом $1,0$ н раствора NH_4Cl и протекает по схеме



Образующиеся хлориды кальция, магния, натрия и калия легко растворимы, поэтому они переходят в раствор в процессе вытеснения.

Реактивы:

1. Дистиллированная вода, проверенная на отсутствие кальция и магния (для приготовления растворов реактивов). К 100 мл воды приливают 10 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, прибавляют хромоген черный и перемешивают. Голубой цвет раствора говорит об отсутствии ионов кальция и магния в воде.

2. 1%-ный водный раствор сульфида натрия $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Раствор хранится не более пяти суток. Лучше пользоваться свежеприготовленным раствором. 1 г сульфида натрия растворяют в воде и в мерной колбе доводят до метки 100 мл.

3. Гидроксиламин солянокислый $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ – сухой кристаллический препарат. Гидроксиламин не мешает титрованию комплексом III, поэтому его можно вводить в титруемый раствор в любых количествах.

4. 10%-ный раствор NaOH или KOH . 100 г NaOH или KOH растворяют в воде в термостойком стакане, непрерывно помешивая. Раствор переливают в мерную колбу и доводят водой до метки 1 л.

5. Хлоридно-аммиачный буферный раствор с рН 10. На 100 мл дистиллированной воды берут 20 г х.ч. NH_4Cl , растворяют в 200 мл ди-

стиллированной воды, переливают в мерную колбу емкостью 1 л, добавляют в нее 100 мл 25%-ного раствора NH_4OH , после чего раствор доливают дистиллированной водой до объема 1 л, тщательно перемешивают и используют в работе. Хранят в емкости с притертой пробкой. После длительного хранения обязательно проверить рН буфера.

6. Хромоген черный в виде сухой смеси. Сухую смесь индикатора хромогена черного, как и других металлоиндикаторов (мурексида, кислотного хрома темно-синего), готовят растиранием в маленькой фарфоровой ступке 0,25 г индикатора с 25 г х.ч. NaCl или KO до тонкого однородно окрашенного порошка. Хранят в темной банке с притертой пробкой.

7. Мурексид в виде сухой смеси с NaCl или KCl . 0,25 г индикатора мурексида смешивают с 25 г х.ч. NaCl или KO , тщательно растирают в фарфоровой ступке до очень тонкого однородно окрашенного порошка. Хранят в темной банке с притертой пробкой.

8. Титрованный 0,01 н раствор Трилона Б. Готовят из фиксанала, растворяя содержимое ампулы в соответствующем объеме дистиллированной воды.

9. 1,0 н раствор NH_4Cl . 53,50 г NH_4Cl растворяют в стакане с дистиллированной водой, переносят в мерную колбу и доводят до метки 1 л. Раствор готовят в объеме 5 – 10 л. Проверяют приготовленный раствор на содержание катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , а также Na^+ и K^+ , если последние будут определяться. Доводят рН до 6,56,6 по индикаторной бумажке, добавляя необходимое количество NH_4OH .

Ход анализа

На весах взвешивают от 2 до 20 г некарбонатной почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, и помещают в небольшой стаканчик (100 мл) или фарфоровую чашечку.

При анализе глинистых и богатых гумусом почв берут 2 – 2,5 г; для песчаных и супесчаных почв навеску увеличивают до 20 г и больше. К навеске почвы приливают такое количество 1,0 н раствора NH_4Cl (рН 7,0), чтобы он покрывал почву слоем в 1 см. Почву с раствором перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на 18 ч для более полного вытеснения обменных катионов.

Затем декантируют осветленный раствор через плотный беззольный фильтр (синяя лента).

Фильтрат собирают в колбу емкостью 500 мл.

В процессе вытеснения нельзя делать перерывов в несколько суток, так как высыхание почвы способствует переходу в вытяжку обменных форм катионов.

После того как количество фильтрата составит примерно половину колбы, производят первую пробу на полноту вытеснения катионов. Для этого в чистую пробирку собирают 1 – 2 мл фильтрата, приливают 1 мл хлоридно-аммонийного буферного раствора (рН 10), добавляют несколько кристаллов гидроксиламина солянокислого.

Перемешивают раствор и вносят металлоиндикатор хромоген черный. Синяя (голубая) окраска показывает отсутствие катионов кальция и магния. Если окраска фиолетовая, то обработку продолжают.

После полного вытеснения катионов кальция и магния прекращают обработку почвы раствором NH_4Cl , доводят объем раствора в мерной колбе дистиллированной водой до метки 250 – 500 мл, записывают объем раствора, так как это необходимо для расчета аликвотной навески.

Раствор хорошо перемешивают и определяют в его аликвотных частях содержание обменного кальция и магния, а также других катионов, если это требуется.

Определение суммы обменных катионов

Из колбы пипеткой отбирают 25 – 50 мл полученного фильтрата, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл. В раствор прибавляют несколько кристаллов (около 0,1 г) кристаллического гидроксиламина солянокислого, тщательно перемешивают анализируемый раствор для связывания мешающих примесей.

Разбавляют аликвотную часть дистиллированной водой до 100 мл.

Если конические колбы, в которых проводится титрование, не имеют градуировки, то для ускорения аналитической работы рекомендуется нанести метки 100 мл и приливать воду из цилиндра без точного отмеривания, поскольку это не влияет на точность измерения.

Вытяжку рекомендуется нагреть на плитке до 70 – 80 °С (появления первых пузырьков). В горячем растворе химическое равновесие устанавливается быстрее, изменение окраски более отчетливо и при стоянии прежняя окраска не восстанавливается.

Затем колбы переносят в вытяжной шкаф, приливают в них из цилиндра по 10 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, прибавляют хромоген черный, хорошо перемешивают раствор круговым движением и медленно титруют из бюретки 0,01 н раствором Трилона Б до изменения окраски в сине-голубую.

Записывают в журнал объем (в мл) Трилона Б, пошедший на титрование вытяжки, и используют в дальнейшем для расчета.

Рекомендуется проводить холостой опыт для проверки содержания катионов в дистиллированной воде. Для этого необходимо взять 40 мл дистиллированной воды, которую используют в анализе, добавить все реактивы в том же количестве, как и при определении суммы поглощенных катионов, а также индикатор хромоген черный.

Сине-голубая окраска свидетельствует об отсутствии катионов кальция и магния в воде. Если окраска будет винно-красная, то раствор следует оттитровать и учесть результаты титрования при расчете конечных результатов.

Определение обменного кальция

Из колбы с обменными катионами пипеткой отбирают 25 – 50 мл полученного фильтрата и помещают в коническую колбу емкостью 250 мл.

В раствор прибавляют диэтилдитиокарбаминат натрия или 2 – 3 капли 1%-ного раствора Na_2S и несколько кристаллов (около 0,1 г) кристаллического гидроксилamina солянокислого, тщательно перемешивают анализируемый раствор для связывания мешающих примесей. Разбавляют аликвотную часть дистиллированной водой до 100 мл.

На каждый миллилитр взятой аликвотной части вносят 0,5 мл 10%-ного раствора NaOH или KOH или соответствующее количество 20%-ного раствора щелочи и добавляют еще небольшой избыток, чтобы обеспечить величину рН среды $> 12,5$.

Прибавляют мурексид, перемешивают раствор круговым движением и медленно титруют 0,01 н раствором Трилона Б при постоянном и энергичном перемешивании титруемого раствора.

Титрование по мурексиду ведут до изменения розовой окраски индикатора в фиолетовую. Титрование считается законченным, если фиолетовая окраска не изменится в своей интенсивности от добавления лишних 1 – 2 капель раствора Трилона Б.

Титрование проводят со «свидетелем», в качестве которого берут перетитрованную пробу.

Расчет результатов анализа

Процентное содержание обменного кальция вычисляют по формуле

$$\%Ca^{2+} = \frac{aT_{Ca}V \cdot 100}{\gamma V_1} K,$$

где a – количество миллилитров Трилона Б, израсходованное на титрование кальция; T_{Ca} – титр 0,01 н раствора Трилона Б по кальцию составляет 0,0004008; V – объем всего раствора, полученного при вытеснении обменных катионов, мл; V_1 – аликвотная часть раствора, взятая на титрование иона кальция, мл; γ – навеска воздушно-сухой почвы, взятая на определение обменных катионов, г; K – коэффициент пересчета воздушно-сухой почвы на высушенную при 105 °С.

Пересчет процентного содержания в миллиграмм-эквиваленты производят по формуле

$$\frac{\%Ca \cdot 1000}{\text{экв вес Ca}} = \text{мг} \cdot \text{экв Ca}.$$

Эквивалентный вес кальция равен 20,04, следовательно, вычисление можно упростить, умножая процентное содержание кальция на коэффициент равный $\frac{1000}{20,04} = 49,9$.

Пример вычисления обменного кальция. Вытеснение обменных катионов проведено из навески массой 5 г почвы. Содержание гигроскопической воды в анализируемой почве 3,24 %. Коэффициент пересчета на навеску, высушенную при 105 °С, равен 1,03. Фильтрат солевой вытяжки собран в мерную колбу емкостью 500 мл, из которой на определение ионов кальция взято 50 мл. На титрование израсходовано 4,4 мл 0,01 н раствора Трилона Б. Процентное содержание обменных катионов кальция по этим данным будет составлять

$$\%Ca^{2+} = \frac{4,4 \cdot 0,0004008 \cdot 500 \cdot 100}{5 \cdot 50} = 0,35.$$

Содержание обменного кальция в пересчете на мг · экв соответствует $0,35 \cdot 49,9 = 17,46$ мг · экв/100 г почвы. Из указанной величины следует вычесть содержание Ca^{2+} (мг · экв/100 г почвы) в водной вытяжке.

Определение обменного магния по разности

Обменный магний можно определять по разности. Для этого следует из объема (мл) Трилона Б, пошедшего на титрование суммы обменных оснований, вычесть количество (мл) Трилона Б, пошедшего на титрование обменного кальция. Далее рассчитать по формуле

$$\%Mg^{2+} = \frac{(a_1 - a)T_{Mg}V \cdot 100}{г \cdot V_1} K,$$

где a_1 – количество Трилона Б, израсходованное на титрование суммы обменных оснований, мл; a – количество Трилона Б, израсходованное на титрование кальция, мл; T_{Mg} – титр 0,01 н раствора Трилона Б по магнию составляет 0,0002432; V_1 – объем всего раствора, полученного при вытеснении обменных катионов, мл; V – аликвотная часть раствора, взятая на титрование иона кальция, мл; $г$ – навеска воздушно-сухой почвы, взятая на определение обменных катионов, г; K – коэффициент пересчета воздушно-сухой почвы на высушенную при 105 °С.

Процентное содержание магния в мг · экв/100 г почвы рассчитывают по формуле

$$\frac{\%Mg \cdot 1000}{\text{экв вес Mg}} = \text{мг} \cdot \text{экв Mg}.$$

Вычисление упрощается, если $\%Mg^{2+}$ умножить на коэффициент 82,2, который рассчитывается как частное

$$\frac{1000}{12,16} = 82,2.$$

Оставшийся в колбе раствор используют для определения обменного калия и натрия пламенно-фотометрическим методом.

Пример вычисления обменного магния. Вытеснение обменных катионов проведено из навески массой 5 г почвы. Содержание гигроскопической воды в анализируемой почве 3,24 %. Коэффициент пересчета на навеску, высушенную при 105 °С, равен 1,03. Фильтрат солевой вытяжки собран в мерную колбу емкостью 500 мл, из которой на определение иона кальция взято 50 мл. На титрование обменных катионов израсходовано 6,4 мл 0,01 н раствора Трилона Б. Процентное содержание обменных катионов кальция по этим данным будет составлять

$$\%Mg^{2+} = \frac{(6,4 - 4,4)0,0002432 \cdot 500 \cdot 100}{5 \cdot 50} 1,03 = 0,10.$$

Содержание обменного магния в пересчете на мг · экв соответствует $0,10 \cdot 82,2 = 8,23$ мг · экв/100 г почвы. Из указанной величины следует вычесть содержание Mg^{2+} в водной вытяжке.

Результат определения обменного магния записать в табл. 10.

Таблица 10

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Номер колбы	Навеска почвы, г	Объем 1,0 н NHCl, 4 мл, V	Объем вытяжки для титрования, мл (V ₁)	Объем Трилона Б для титрования суммы Ca ²⁺ + Mg ²⁺ , мл (a ₁)	Объем Трилона Б для титрования ка- тионов Ca ²⁺ мл (a)	Объем Трилона Б для титрования ка- тионов Mg ²⁺ , мл (a ₁ - a)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Сумма Ca ²⁺ + Mg ²⁺
								%		
А, (0 – 10)	2	5	500	50	6,4	4,4	2,0	0,35	0,10	0,45

Контрольные вопросы

1. Почему метод Гедройца считают наиболее пригодным для определения состава обменных катионов в почвах, насыщенных основаниями и не содержащих гипс, карбонаты и водорастворимые соли?
2. Как происходит вытеснение обменных катионов аммонийным ионом?
3. Как проводят испытания на полноту вытеснения обменных катионов?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В НЕКАРБОНАТНЫХ ПОЧВАХ ВЫТЕСНЕНИЕМ 1,0 Н РАСТВОРОМ NaCl (МЕТОД И. В. ТЮРИНА)

При обработке почвы раствором хлористого натрия из почвы извлекают обменный и карбонатный кальций. Количество растворенного карбоната кальция учитывается титрованием общей щелочности раствора.

Вытеснение обменных катионов раствором хлористого натрия выражается реакцией



Реактивы:

1. Дистиллированная вода, проверенная на отсутствие кальция и магния (для приготовления растворов реактивов). К 100 мл воды, нагретой на плитке до первого пузырька (70 – 80 °С), приливают 5 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, прибавляют хромоген черный и перемешивают. Голубой цвет раствора говорит об отсутствии ионов кальция и магния в воде.

2. 1,0 н раствор $KaCl$. Раствор готовят на хорошо прокипяченной дистиллированной воде. 58,45 г $KaCl$ растворяют в стакане с дистиллированной водой, переносят в мерную колбу и доводят до метки 1 л. Раствор готовят в объеме 5 – 10 л, обязательно проверяют на содержание катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

3. 1%-ный водный раствор сульфида натрия $Na_2S \cdot 9H_2O$. 1 г сульфида натрия растворяют в воде и в мерной колбе доводят до метки 100 мл. Лучше пользоваться свежеприготовленным раствором. Раствор хранится не более пяти суток.

4. Гидроксиламин солянокислый $N^{\wedge}OH \cdot HCl$ – сухой кристаллический препарат. Гидроксиламин не мешает титрованию комплексом III, потому его можно вводить в титруемый раствор в любых количествах.

5. 10%-ный раствор $NaOH$ или KOH . 100 г $NaOH$ или KOH растворяют в воде в термостойком стакане, непрерывно помешивая стеклянной палочкой. Раствор переливают в мерную колбу и доводят водой до метки 1 л.

6. Хлоридно-аммиачный буферный раствор с рН 10. На 100 мл дистиллированной воды берут 20 г х.ч. NH_4Cl , растворяют в 200 мл дистиллированной воды, переливают в мерную колбу емкостью 1 л, добавляют в нее 100 мл 25%-ного раствора NH_4OH , после чего раствор доливают дистиллированной водой до объема 1 л, тщательно перемешивают и используют в работе. Хранят в емкости с притертой пробкой. После длительного хранения обязательно проверить рН буфера.

7. Хромоген черный в виде сухой смеси. Сухую смесь индикатора хромогена черного, как и других металлоиндикаторов, готовят растиранием в маленькой фарфоровой ступке 0,25 г индикатора с 25 г х.ч. $NaCl$ или KCl до тонкого однородно окрашенного порошка. Хранят в темной банке с притертой пробкой.

8. Мурексид в виде сухой смеси с NaCl или KCl. 0,25 г индикатора мурексида смешивают с 25 г х.ч. NaCl или KCl, тщательно растирают в фарфоровой ступке до очень тонкого однородно окрашенного порошка. Хранят в темной банке с притертой пробкой.

9. Титрованный 0,01 – 0,05 н раствор Трилона Б. Готовят из фиксанала, растворяя содержимое ампулы в соответствующем объеме дистиллированной воды.

10. Диэтилдитиокарбаминат натрия. Используется сухой реактив.

11. 25%-ный раствор NH₄OH.

Ход анализа

Навеску воздушно-сухой почвы массой 2 г, растертой и пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, помещают в плоскодонную колбу емкостью 250 мл, приливают 200 мл 1,0 н раствора NaCl. Содержимое колбы перемешивают и оставляют стоять 18 – 24 ч. Фильтруют через рыхлый фильтр (красная лента), перенося почву на фильтр по стеклянной палочке. Фильтрат собирают в колбу вместимостью 250 мл.

Определение суммы кальция и магния

В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 25 мл фильтрата, приливают дистиллированной воды до 100 мл, добавляют несколько кристаллов гидроксиламина, диэтилдитиокарбаминат натрия на кончике шпателя или 2 – 3 капли 1%-ного раствора сульфида натрия (Na₂S).

Нагревают содержимое колбы на плитке до температуры 70 – 80 °С (появления первого пузырька).

В колбу приливают 5 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, добавляют хромоген (эриохром) черный и титруют 0,01 – 0,05 н раствором Трилона Б до сине-голубой окраски.

Одновременно проводят холостое определение с 25 мл 1 н раствора NaCl, используя все необходимые в опыте реактивы.

Определение кальция

В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 25 мл фильтрата и приливают 75 мл дистиллированной воды.

В колбу добавляют несколько кристаллов гидроксиламина, 2 – 3 капли 1%-ного раствора сульфида натрия (Na₂S) или диэтилдитиокарбаминат натрия на кончике шпателя.

В колбу приливают 13 мл 10%-ного раствора NaOH, 2,5 мл 0,5%-ного раствора соды (Na₂CO₃), добавляют мурексид и титруют 0,01 – 0,05 н раствором Трилона Б до сиренево-фиолетовой окраски. Титрование проводят со «свидетелем».

Рекомендуется провести холостое определение с 25 мл 1,0 н раствора NaCl, используя все необходимые в опыте реактивы.

Расчет результатов анализа

Количество поглощенных катионов кальция и магния в мг · экв/100 г почвы рассчитывают по формуле

$$\text{мг} \cdot \frac{\text{экв}}{100} \text{ г почвы} \sum \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} = \frac{(a - a_1)N \cdot 100}{m},$$

где a – количество Трилона Б, пошедшее на титрование испытуемого раствора, мл; a_1 – количество Трилона Б, пошедшее на титрование холостого опыта, мл; N – нормальность Трилона Б; m – аликвотная навеска, г.

Расчет аликвотной навески:

$$\begin{array}{l} 2 \text{ г} \rightarrow 200 \text{ мл} \\ \hline X \text{ г} \rightarrow 25 \text{ мл} \\ X \text{ г} = \frac{2 \cdot 50}{200} = 0,25 \text{ г.} \end{array}$$

Количество обменных катионов кальция рассчитывается по аналогичной формуле.

Количество обменных катионов магния находят по следующей разности:

$$\text{мг} \cdot \text{экв}/100\text{г почвы} \text{Mg}^{2+} = \sum (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - \text{Ca}^{2+}.$$

Пример вычисления обменных оснований. Вытеснение обменных катионов проведено из навески массой 2 г почвы. Содержание гигроскопической воды в анализируемой почве 3,24 %. Коэффициент пересчета на навеску, высушенную при 105 °С, равен 1,03. На титрование суммы обменных катионов израсходовано 8 мл, на титрование кальция 6,5 мл 0,01 н раствора Трилона Б.

На титрование холостого опыта при определении суммы обменных катионов израсходовано 0,3 мл Трилона Б, при определении обменного кальция – 0,23 мл Трилона Б.

Содержание обменных катионов по этим данным будет составлять

$$\text{мг} \cdot \text{экв}/100 \text{ г почвы} \sum \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} = \frac{(8 - 0,3) 0,01 \cdot 100}{0,25} 1,03 = 31,7.$$

$$\text{мг} \cdot \text{экв}/100 \text{ г почвы} \text{Ca}^{2+} = \frac{(6,5 - 0,2) 0,01 \cdot 100}{0,25} 1,03 = 25,2.$$

Содержание обменного магния находим по следующей разности:

$$\text{мг} \cdot \text{экв}/100 \text{ г почвы} \text{Mg}^{2+} = 31,7 - 25,2 = 6,5.$$

Результаты расчетов анализа заносим в табл. 11.

Таблица 11

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Номер колбы	Навеска почвы, г	Объем 1,0 н NaCl, мл	Объем вытяжки для титрования, мл	Аликвотная навеска, г	Объем Трилона Б для титрования суммы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, мл (b)	Объем Трилона Б для титрования катионов Ca^{2+} мл (a)	Нормальность Трилона Б	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Сумма $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$
									мг · экв/100 г почвы		
A ₁ (0 – 10)	1	2	200	25	0,25	8/0,3хол	6,5/0,2хол	0,01	25,2	6,2	31,7

Контрольные вопросы

1. Дайте понятие поглотительной способности почвы, назовите её виды, сущность и значение.
2. Охарактеризуйте почвенный поглощающий комплекс (ППК), его катионный состав в разных почвах и основные свойства почв, зависящие от него.
3. Каковы основные закономерности и сущность физико-химической (обменной) поглотительной способности?
4. Что такое обменное и необменное поглощение катионов?
5. Как определяют сумму поглощённых оснований, ёмкость катионного обмена и степень насыщенности почв основаниями в основных типах почв? Какова взаимосвязь этих показателей и их влияние на свойства почвы?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В КАРБОНАТНЫХ ПОЧВАХ

При определении обменных оснований в карбонатных почвах предусматриваются приемы, позволяющие устранить или учесть влияние карбонатов кальция на результаты анализа. Предложено несколько вариантов методов определения, но ни один из них не является безупречным.

Есть мнение, что при анализе карбонатных почв следует ограничиваться определением емкости катионного обмена. Во-первых, в этих почвах среди обменных оснований преобладает кальций и его количественное определение не столь важно, во-вторых, отсутствуют надежные методы определения состава обменных оснований.

Контрольные вопросы

1. Как определяют обменный кальций комплексонометрическим методом?
2. Как обрабатывают результат?
3. Какие допустимые относительные отклонения от средних арифметических результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле при доверительной вероятности $P = 0,95$?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ ПО ИВАНОВУ

Метод определения обменных катионов кальция и магния в почвах, содержащих CaCO_3 , основан на вытеснении обменных оснований 3,0 н раствором NaCl и оценке количества кальция, перешедшего в фильтрат вследствие растворения карбоната кальция, по величине общей щелочности.

При этом допускают, что общая щелочность обусловлена исключительно карбонатными ионами и эквивалентна количеству катионов Ca^{2+} , перешедших в фильтрат вследствие растворения CaCO_3 .

В фильтрате, полученном при обработке навески почвы 3,0 н раствором NaCl , определяют общее количество катионов кальция и магния, вытесненных из ППК, катионы кальция, а также общую щелочность.

Содержание обменных катионов кальция находят по разности между общим количеством эквивалентов кальция, выраженных числом миллиграмм-эквивалентов, и общей щелочностью фильтрата. Метод не используют при анализе почв, содержащих карбонат магния.

Перед началом анализа проводят реакцию на присутствие в почве углекислого магния: берут около 5 г почвы, взбалтывают с 10 – 15 мл 3,0 н раствора хлористого натрия, к фильтрату прибавляют две капли фенолфталеина. Отсутствие окрашивания или появление очень слабой розовой окраски укажет на отсутствие в почве $MgCO_3$, заметное порозовение укажет на присутствие в почве $MgCO_3$.

Реактивы:

1. Дистиллированная вода, проверенная на отсутствие кальция и магния (для приготовления растворов реактивов). 100 мл воды нагревают на плитке до первого пузырька ($70 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$), приливают 5 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, прибавляют хромоген черный и перемешивают. Голубой цвет раствора говорит об отсутствии ионов кальция и магния в воде.

2. 3,0 н раствор NCl . 175,35 г NCl растворяют в стакане с дистиллированной водой, переносят в мерную колбу и доводят до метки 1 л. Приготовленный раствор проверяют на содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} .

3. 1%-ный водный раствор сульфида натрия $Na_2S \cdot 9H_2O$. 1 г сульфида натрия растворяют в воде и в мерной колбе доводят до метки 100 мл. Лучше пользоваться свежеприготовленным раствором. Раствор хранится не более пяти суток.

4. Гидроксиламин солянокислый $N^{\wedge}OH \cdot HCl$ – сухой кристаллический препарат. Гидроксиламин не мешает титрованию комплексом III, поэтому его можно вводить в титруемый раствор в любых количествах.

5. 10%-ный раствор $NaOH$ или KOH . 100 г $NaOH$ или KOH растворяют в воде в термостойком стакане, непрерывно помешивая стеклянной палочкой. Раствор переливают в мерную колбу и доводят водой до метки 1 л.

6. Хлоридно-аммиачный буферный раствор с pH 10. На 100 мл дистиллированной воды берут 20 г х.ч. NH_4Cl , растворяют в 200 мл дистиллированной воды, переливают в мерную колбу емкостью 1 л, добавляют в нее 100 мл 25%-ного раствора NH_4OH , после чего раствор

доливают дистиллированной водой до объема 1 л, тщательно перемешивают и используют в работе. Хранят в емкости с притертой пробкой. После длительного хранения обязательно проверить рН буфера.

7. Хромоген черный в виде сухой смеси. Сухую смесь индикатора хромогена черного, как и других металлоиндикаторов, готовят растиранием в маленькой фарфоровой ступке 0,25 г индикатора с 25 г х.ч. NaCl или KCl до тонкого однородно окрашенного порошка. Хранят в темной банке с притертой пробкой.

8. Мурексид в виде сухой смеси с NaCl или KCl. 0,25 г индикатора мурексида смешивают с 25 г х.ч. NaCl или KCl, тщательно растирают в фарфоровой ступке до очень тонкого однородно окрашенного порошка. Хранят в темной банке с притертой пробкой.

9. Титрованный 0,01 – 0,05 н раствор Трилона Б. Готовят из фиксанала, растворяя содержимое ампулы в соответствующем объеме дистиллированной воды.

10. 0,02 н H₂SO₄. Готовится из фиксанала. Одна ампула фиксанала H₂SO₄ растворяется в необходимом количестве раствора.

11. Диэтилдитиокарбаминат натрия. Используется сухой реактив.

Ход анализа

Навеску воздушно-сухой почвы массой 10 г, растертой и пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, помещают в плоскодонную колбу емкостью 250 мл, приливают 100 мл 3,0 н раствора NaCl.

Содержимое колбы взбалтывают 5 мин и оставляют стоять сутки (18 – 24 ч).

Фильтруют через рыхлый фильтр (красная лента), перенося почву на фильтр по стеклянной палочке. Фильтрат собирают в колбу емкостью 250 мл.

В полученном фильтрате определяют сумму обменных катионов, обменные катионы Ca²⁺, общую щелочность.

Определение суммы катионов кальция и магния

В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 10 – 15 мл фильтрата, приливают дистиллированной воды до 100 мл, добавляют несколько кристаллов гидроксидламина, диэтилдитиокарбаминат натрия на кончике шпателя или 2 – 3 капли 1%-ного раствора сульфида натрия (Na₂S).

Нагревают на плитке до температуры 70 – 80 °С (появления первого пузырька).

В колбу приливают 5 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, добавляют хромоген (эриохром) черный и титруют 0,01 – 0,05 н раствором Трилона Б до сине-голубой окраски.

В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 10 – 15 мл фильтрата и приливают дистиллированной воды до объема 100 мл.

В колбу добавляют несколько кристаллов гидроксилamina, диэтилдитиокарбаминат натрия на кончике шпателя или 2 – 3 капли 1%-ного раствора сульфида натрия (Na₂S).

В колбу приливают 13 мл 10%-ного раствора NaOH, 2,5 мл 0,5%-ного раствора соды (Na₂CO₃), добавляют мурексид и титруют 0,01 – 0,05 н раствором Трилона Б до сиренево-фиолетовой окраски. Титрование проводят со «свидетелем».

Расчет результатов анализа

Сумма поглощенных катионов, а также количество катионов кальция в мг · экв/100 г почвы рассчитывают по формуле

$$\text{мг} \cdot \text{экв} / 100 \text{ г почвы } \text{Ca}^{2+} = \frac{a N \cdot 100}{m} K,$$

где a – количество Трилона Б, пошедшего на титрование, мл; N – нормальность Трилона Б; m – аликвотная навеска, г; K – коэффициент гигроскопической влаги.

Расчет аликвотной навески:

$$\frac{10 \text{ г почвы} \rightarrow \text{в } 100 \text{ л}}{X \text{ г почвы} \rightarrow 10 \text{ мл}};$$
$$X \text{ г} = \frac{10 \cdot 10}{100} = 1 \text{ г}.$$

Из общего содержания кальция вычитают общую щелочность, выраженную в тех же величинах. Разность выражает количество обменного кальция в мг · экв/100 г почвы

$$\text{мг} \cdot \text{экв} / 100 \text{ г почвы } \text{Ca}^{2+} = \text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{2-}.$$

Количество обменных катионов магния рассчитывают по разности. Из суммы обменных катионов кальция и магния, выраженных в мг · экв/100 г почвы, вычитают количество обменного кальция, представленного в этих же единицах, используя формулу

$$\text{мг} \cdot \text{экв} / 100 \text{ г почвы } \text{Mg}^{2+} = \sum (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - \text{Ca}^{2+}.$$

Пример вычисления обменных оснований. Вытеснение обменных катионов проведено из навески массой 10 г почвы. Содержание гигроскопической воды в анализируемой почве равно 3,44 %. Коэффициент гигроскопической влаги для пересчета на навеску, высушенную при 105 °С, равен 1,03. На титрование суммы обменных катионов израсходовано 24,5 мл, на титрование кальция – 20 мл 0,01 н раствора Трилона Б. Общая щелочность составила 0,5 мг · экв /100 г почвы.

Сумма обменных катионов кальция по этим данным будет составлять

$$\text{мг} \cdot \text{экв}/100\text{г почвы} \sum \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} = \frac{24,5 \cdot 0,01 \cdot 100}{1} 1,03 = 25,2.$$

Количество поглощенных катионов кальция составляет

$$\text{мг} \cdot \text{экв}/100\text{г почвы} \text{Ca}^{2+} = \frac{20,0 \cdot 0,01 \cdot 100}{1} 1,03 = 20,6.$$

Количество обменных катионов кальция рассчитываем по разности. Из общего содержания катионов кальция вычитаем общую щелочность, выраженную в тех же величинах:

$$\text{мг} \cdot \text{экв}/100 \text{ г почвы} \text{Ca}^{2+} = 20,6 - 0,5 = 20,1.$$

Содержание обменного магния находим по разности мг · экв

$$\text{мг} \cdot \text{экв}/100 \text{ г почвы} \text{Mg}^{2+} = 25,2 - 20,1 = 5,1.$$

Результаты расчета заносим в табл. 12.

Таблица 12

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Номер колбы	Навеска почвы, г	Объем 3,0 н NaCl, мл	Объем вытяжки для титрования, мл	Аликвотная навеска, г	Объем Трилона Б для титрования суммы Ni* Ca ²⁺ Mg ²⁺	Объем Трилона Б для титрования катионов Ca ²⁺ мл (а)	Нормальность Трилона Б	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Сумма Ca ²⁺ + Mg ²⁺
									мг · экв/100 г почвы		
A1	1	10	100	10	1	24,5	20	0,01	20,6	4,6	33,0

Общую щелочность определяют путем титрования аликвотной части вытяжки 0,02 н раствором серной кислоты в присутствии метилоранжа, выражают в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы. Пипеткой отбирают 50 мл полученного фильтрата, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 1 – 2 капли индикатора

метилоранжа и титруют из микробюретки 0,02 н раствором H₂SO₄ до изменения желтой окраски в золотистую.

Расчет результатов анализа

Общую щелочность рассчитывают по формуле

$$\text{мг} \cdot \text{экв} / 100 \text{ г почвы } \text{CO}_3^{2-} = \frac{c N \cdot 100}{m},$$

где c – количество 0,02 н H₂SO₄, пошедшей на титрование, мл; N – нормальность H₂SO₄; m – аликвотная навеска, г.

Расчет аликвотной навески:

$$\frac{10 \text{ г почвы} \rightarrow \text{в } 100 \text{ л}}{X \text{ г почвы} \rightarrow 50 \text{ мл}};$$

$$X \text{ г} = \frac{10 \cdot 50}{100} = 5 \text{ г}.$$

Пример вычисления обменных катионов. Вытеснение обменных катионов проведено из навески массой 10 г почвы. Содержание гигроскопической воды в анализируемой почве равно 3,44 %. Коэффициент пересчета на навеску, высушенную при 105 °С, равен 1,03. На титрование общей щелочности израсходовано 1,2 мл 0,02 н H₂SO₄. Общая щелочность по этим данным будет составлять

$$\text{мг} \cdot \text{экв} / 100 \text{ г почвы } \text{CO}_3^{2-} = \frac{1,2 \cdot 0,02 \cdot 100}{5} 1,03 = 0,5.$$

Результаты вычисления занести в табл. 13.

Таблица 13

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Номер колбы	Навеска почвы, г	Объем 3,0 н NaCl, мл	Объем вытяжки для титрования, мл	Аликвотная навеска, г	Объем 0,02 н H ₂ SO ₄ для титрования общей щелочности мл (с)	Нормальность H ₂ SO ₄	Общая щелочность, мг · экв/100 г почвы
A (0 – 10)	1	10	100	50	5	1,2	0,02	0,5

Контрольные вопросы

1. Что такое комплексоно-метрический метод титрования и какие вещества можно определить этим методом?
2. Что такое Трилон Б и как он образует прочные комплексы с ионами кальция и магния?

ОБЕСПЕЧЕННОСТЬ ПОЧВ ПИТАТЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ. МИНЕРАЛЬНЫЙ АЗОТ ПОЧВЫ И ЕГО ФОРМЫ

Азот входит в состав органических веществ почвы. Его валовое содержание в поверхностном горизонте почв варьируется в пределах 0,10 – 0,85 %. На долю минеральных форм приходится 15 % от общего количества.

Содержание азота в гумусе для всех почв, кроме каштановых, сероземов и красноземов, составляет около 5 % (т. е. примерно 1/20 часть). В почвенных горизонтах с высоким содержанием органического вещества наблюдается определенное соотношение C : N, которое служит показателем обогащения гумуса азотом.

Основная часть почвенного азота сосредоточена в органическом веществе почвы. Азот органического вещества почвы непосредственно недоступен для растений, поэтому об обеспеченности растений почвенным азотом судят по содержанию в почве его минеральных форм (аммиачных, нитратных и нитритных).

Органическое вещество – основной резерв, поставляющий растениям минеральный азот. В результате жизнедеятельности микроорганизмов, использующих органическое вещество почвы как источник энергии, происходит аммонификация азотсодержащих органических веществ. Значительная часть освободившегося при этом аммония подвергается нитрификации. Нитраты и обменный аммоний являются основными источниками азота, обеспечивающими питание растений.

Аммоний присутствует в почвах в форме водорастворимых солей, обменного, а также фиксированного (необменного) аммония. В пахотных горизонтах преобладает обменный аммоний.

Нитраты находятся в почве в виде водорастворимых солей, отличаются высокой подвижностью, в связи с чем их содержание в почве подвержено большому варьированию. Из пахотных горизонтов почв, особенно легкого гранулометрического состава, нитраты могут вымываться поливными водами и атмосферными осадками в более глубокие горизонты, порой достигая уровня грунтовых вод.

В образцах почвы, отобранных с одного и того же варианта опыта, но в различные сроки, содержание нитратов может значительно варьироваться, поскольку эта форма соединений находится в тесной связи с температурой и влажностью почвы.

Содержание минеральных форм азота в почве весьма изменчиво и зависит от целого ряда факторов: микробиологических процессов – аммонификации, нитрификации, денитрификации, азотфиксации и других; гранулометрического состава; физико-химических свойств почвы; гидротермических условий периода вегетации растений; вида выращиваемой культуры. Поэтому определение минеральных форм азота в почвенных образцах устанавливает их содержание только для срока взятия образца, но не дает представления об обеспеченности растения почвенным азотом в течение вегетации, т. е. в динамике. Это позволяет рассчитать дозы и сроки внесения азотных удобрений, проведение подкормок. При недостатке азота у растений развивается хлороз.

При усиленном азотном питании растения развивают мощную ассимилирующую поверхность и листья имеют темно-зеленую окраску.

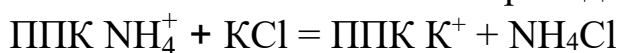
Содержание минерального азота в почве до посева и по фазам развития растений коррелирует с содержанием азота в вегетативных органах растений и величиной урожая сельскохозяйственных культур.

Контрольные вопросы

1. Какова доля минерального азота в общем азоте почвы?
2. Какие процессы влияют на накопление минерального азота?
3. Что такое минеральный азот?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АММИАЧНОГО АЗОТА

Основная часть аммиачного азота в почве находится в поглощенном или обменном состоянии и легко вытесняется из ППК другими катионами, например натрием или калием, поэтому определение содержания аммиачного азота в почве проводят в солевой вытяжке



Образовавшийся хлорид аммония при взаимодействии с реактивом Несслера в щелочной среде образует комплексное соединение оранжевого цвета – йодистый меркураммоний. Интенсивность полученной окраски пропорциональна содержанию аммония в растворе



Окрашенный раствор колориметрируют.

Реактивы:

1. Дистиллированная вода без аммиака. К дистиллированной воде добавляют химически чистую соду до слабощелочной реакции (по лакмусовой бумажке) и упаривают на плитке на процентную часть от первоначального объема, охлаждают. Не рекомендуется использовать теплую воду.

2. 2%-ный раствор KCl. Готовят на безаммиачной воде. 20 г KCl растворяют в 200 мл безаммиачной воды, переливают в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки этой же водой.

3. Раствор сегнетовой соли ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_5\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – калий-натрий виннокислый). 50 г сухой соли растворяют в безаммиачной дистиллированной воде, переносят раствор в мерную колбу емкостью на 100 мл и доводят до метки. Сегнетова соль часто бывает загрязнена аммиаком, поэтому приготовленный раствор следует проверять на содержание иона NH_4^+ . В случае его присутствия раствор из колбы переливают в стакан емкостью 200 мл, прибавляют немного (по каплям) KOH или NaOH (до щелочной реакции) и после этого реактив кипятят до начала образования корки солей на стенках стакана. Раствор охлаждают, вновь переливают в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют дистиллированной безаммиачной водой до прежнего объема.

4. Реактив Несслера. Используют готовый реактив. Перед работой проводят тест на пригодность реактива к анализу: к 10 мл безаммиачной дистиллированной воды прибавить 0,5 мл рабочего раствора с концентрацией 0,01 мг/мл NH_4 и 0,5 мл реактива Несслера. Если через минуту появится буроватая окраска, то реактив годен к анализу. Реактив хранится в емкостях из темного стекла. Цвет реактива светло-желтый.

5. Х.ч. реактив NH_4Cl для приготовления эталонного раствора и построения калибровочного графика.

6. Толуол C_7H_8 в капельнице.

Ход анализа

На технических весах взвешивают 10 г свежей или сухой почвы, помещают в плоскодонную колбу емкостью 250 мл, приливают из цилиндра десятикратное количество (100 мл) 2%-ного раствора KCl, приготовленного на безаммиачной воде, 1 – 2 капли толуола для подавления микробиологической деятельности.

Колбу взбалтывают в течение 5 мин и оставляют на 18 – 24 ч или взбалтывают в течение часа.

Вытяжку фильтруют через плотный фильтр, предварительно обработанный горячей безаммиачной водой для устранения примесей.

Одновременно проводят холостое определение на чистоту реактивов. Для этого фильтруют 100 мл 2%-ного раствора KCl через обработанный фильтр, а в дальнейшем поступают так же, как и с вытяжками из почвы.

Прежде чем начать определение аммиачного азота, следует провести испытание на его содержание в вытяжке. Для этого в пробирку помещают 5 мл вытяжки, прибавляют по две капли сегнетовой соли и реактива Несслера.

Окраска должна быть чисто желтой, светлого оттенка. Раствор при окрашивании может быстро помутнеть или приобрести буро-желтый цвет как от присутствия в фильтрате значительных количеств кальция и магния, так и от высокой концентрации аммония.

В этом случае вытяжку следует разбавить (обязательно записать величину разбавления, чтобы в последующем учесть при расчетах) и снова провести испытание.

В зависимости от содержания аммония берут пипеткой от 5 до 40 мл вытяжки, помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют из мерной пипетки 2 мл сегнетовой соли и хорошо перемешивают круговыми движениями.

Затем приливают из мерной пипетки 2 мл реактива Несслера и вновь хорошо перемешивают. Если в растворе появляется опалесценция, то прибавляют еще 2 мл сегнетовой соли, чтобы получить прозрачный раствор.

Безаммиачной водой раствор в мерной колбе доводят до метки, закрывают чистой пробкой, хорошо перемешивают, переворачивая колбу 5 – 6 раз.

Через 2 – 3 мин можно проводить колориметрирование. В качестве раствора сравнения используют раствор с холостым определением аммония.

Количество фильтрата, реактивов и последовательность их прибавления такое же, как при анализе с вытяжкой из почвы.

Окраска полученных растворов сохраняется не более часа, при длительном стоянии появляется муть.

Если показания прибора высокие и отсчет концентрации по графику взять не представляется возможным, то опыт повторяют с меньшим количеством вытяжки. Разведение окрашенных растворов не допускается.

Расчет результатов анализа

Содержание аммиачного азота рассчитывают по формуле

$$\text{мг/100г почвы } N - NH_4^+ = \frac{c \cdot 100}{m} K,$$

где c – концентрация по графику, мг/100 мл; m – аликвотная навеска, г; K – коэффициент для пересчета на сухую навеску.

Расчет аликвотной навески:

$$\frac{10 \text{ г почвы} \rightarrow \text{в } 100 \text{ л}}{X \text{ г почвы} \rightarrow 10 \text{ мл}};$$

$$X \text{ г} = \frac{10 \cdot 10}{100} = 1 \text{ г}.$$

Пример вычисления аммиачного азота. Для определения аммиачного азота взята навеска из 10 г свежей почвы. Содержание воды в анализируемой почве равно 15,44 %. Коэффициент пересчета на навеску, высушенную при 105 °С, равен 1,15. Концентрация аммиачного азота по графику 0,05 мг/100 мл.

$$\text{мг/100г почвы } N - NH_4^+ = \frac{0,05 \cdot 100}{1} \cdot 1,15 = 5,75.$$

Результаты вычислений записать в табл. 14.

Таблица 14

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Номер колбы	Навеска почвы, г	Объем 2%-ной KCl, мл	Объем аликвотной вытяжки, мл	Аликвотная навеска, г	Оптическая плотность (D)	Концентрация по графику (C), мг/100 мл	Коэффициент для пересчета на сухую почву	Аммиачный азот (N-NH ₄) мг/100 г почвы
Ai (0 – 10)	1	10	100	10	1	0,48	0,05	1,15	5,75

Построение калибровочного графика

При расчете результатов анализа на элемент азота для построения калибровочного графика необходимо приготовить исходный эталонный раствор. Следует рассчитать количество кристаллического NH₄Cl. Для этого вычисляют молекулярный вес NH₄Cl (53,49 г), умножают на концентрацию исходного раствора (0,1 г), делят на массу N (14,04 г) и

получают 0,3810 г – навеску х.ч. NH_4Cl , высушенного до постоянной массы при температуре 105 °С. Навеску помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в безаммиачной дистиллированной воде, доводят раствор этой же водой до метки, хорошо перемешивают и получают раствор с содержанием 0,1 мг азота в 1 мл.

Рабочий раствор с концентрацией 0,01 мг/мл N получают путем разбавления эталонного раствора в 10 раз. Отмеряют пипеткой (или из бюретки) 10 мл раствора, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки безаммиачной дистиллированной водой, закрывают пробкой и хорошо перемешивают.

Образцовые растворы готовят в мерных колбах емкостью 50 мл. Из бюретки отмеряют необходимое количество миллилитров рабочего раствора, разбавляют безаммиачной водой до 40 мл, прибавляют по 2 мл сегнетовой соли, перемешивают круговыми движениями, приливают по 2 мл реактива Несслера, доводят до метки этой же водой, вновь хорошо перемешивают. Через 2 – 3 мин приступают к колориметрированию (светофильтр 3, длина волны 400 – 440 нм, кювета 30 мм, раствор сравнения – холостой). Результаты вносят в табл. 15 и приступают к построению калибровочного графика.

Для приготовления холостого образца в мерную колбу емкостью 50 мл помещают около 40 мл безаммиачной воды, прибавляют по 2 мл сегнетовой соли, перемешивают круговыми движениями, приливают по 2 мл реактива Несслера, доводят до метки этой же водой, вновь хорошо перемешивают.

После колориметрирования приступают к построению калибровочного графика. По оси ординат откладывают оптическую плотность, по оси абсцисс – концентрацию N мг/100 мл.

Таблица 15

Форма записи результатов для построения калибровочного графика

Номер эталона	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Количество рабочего раствора, мл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Концентрация N, мг/100 мл (С)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1
Оптическая плотность (D)										

При определении аммиачного азота расчет иногда делают не на азот, а на ион аммония (NH_4). Для построения калибровочного графика необходимо приготовить исходный эталонный раствор на ион аммония NH_4 . Следует рассчитать количество кристаллического NH_4Cl . Для этого вычисляют молекулярный вес NH_4Cl (53,49 г), умножают на концентрацию исходного раствора (0,1 г), делят на вес NH_4 (18,04 г) и получают 0,2965 г. – навеску х.ч. NH_4Cl , высушенного до постоянной массы при температуре 105 °С. Навеску помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в безаммиачной дистиллированной воде, доводят раствор этой водой до метки, хорошо перемешивают и получают раствор с содержанием 0,1 мг/мл.

Рабочий раствор с концентрацией 0,01 мг/мл NH_4^+ получают путем разбавления раствора емкостью 10 раз. Для этого 10 мл эталонного раствора помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки безаммиачной дистиллированной водой. Далее определяют так же, как описано выше. Результаты вносят в табл. 15 и приступают к построению калибровочного графика.

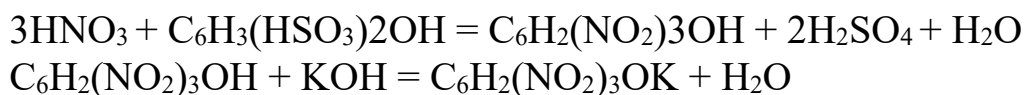
Контрольные вопросы

1. Какие методы определения аммиачного азота существуют?
2. Какое оборудование используют для анализа?
3. Какие реактивы применяются?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТНОГО АЗОТА ДИСУЛЬФОФЕНОЛОВЫМ МЕТОДОМ

Определение нитратов проводится в день взятия пробы и при естественной влажности почвы. Если анализ не может быть выполнен в этот же день, к почвенным образцам добавляют по две капли толуола и помещают в холодильник.

Метод определения нитратного азота основан на взаимодействии нитратов с дисульфофеноловой кислотой с образованием тринитрофенола (пикриновой кислоты), который в щелочной среде дает желтую окраску за счет образования пикрата калия (или натрия в зависимости от используемой щелочи) в количестве, эквивалентном содержанию нитратов:



Интенсивность окраски определяют на фотоэлектроколориметре.

Реактивы:

1. Дисульфифеноловая кислота. Взвешивают 3 г чистого фенола, помещают в колбу емкостью 100 мл, приливают 20 мл концентрированной H_2SO_4 (плотность 1,84), закрывают корковой пробкой со стеклянной трубкой длиной 50 – 55 см, которая служит обратным холодильником. Конец трубки в пробке должен находиться на уровне ее нижней поверхности, чтобы сгущающиеся пары воды стекали по стенкам колбы, а не падали каплями в реактивную смесь. Содержимое хорошо перемешивают, после чего ставят на горячую водяную баню и выдерживают на ней шесть часов. Приготовленную дисульфифеноловую кислоту переливают в склянку из темного стекла с притертой пипеткой.

2. 20%-ный раствор NaOH. Взвешивают 20 г NaOH, помещают в стакан и приливают примерно 50 – 60 мл дистиллированной воды, непрерывно помешивая стеклянной палочкой до полного растворения. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят водой до метки, хорошо перемешивают.

Ход анализа

На технических весах взвешивают 20 г свежей почвы и помещают в колбу емкостью 250 мл. Цилиндра приливают из пятикратного количества (100 мл) безаммиачной дистиллированной воды (или 0,05%-ного раствора K_2CO_3) и взбалтывают на ротаторе в течение 2 мин по песочным часам.

Фильтруют в сухую колбу через складчатый фильтр из плотной бумаги, предварительно промытый горячей безаммиачной водой, стараясь перенести максимальное количество почвы на фильтр. Не следует наливать раствор в воронку более 7 г ее объема. Если фильтрат мутный, то его перефильтровывают через этот же фильтр.

Берут пипеткой 25 – 50 мл прозрачного фильтрата, помещают в фарфоровые чашки емкостью 50 – 100 мл и выпаривают досуха на водяной бане. Рекомендуется следить, чтобы не происходило пересушивания сухого остатка с целью избежания потери нитратов. Чашки снимают с водяной бани, и осадок досушивают на воздухе.

После охлаждения в чашки приливают пипеткой 1 мл дисульфогидрофеноловой кислоты и тщательно растирают сухой остаток небольшой стеклянной палочкой. Оставляют стоять 10 мин. Затем в каждую чашку приливают по 10 – 15 мл дистиллированной воды и небольшими порциями из пипетки 20%-ный раствор NaOH до появления устойчивой желтой окраски. Если раствор помутнеет, добавляют 2 – 3 капли щелочи, постоянно перемешивая стеклянной палочкой.

Содержимое чашек переносят в мерные колбы емкостью 50 или 100 мл через маленькую воронку без фильтра. Хорошо обмывают чашки и стеклянные палочки безаммиачной дистиллированной водой. Переливая жидкость в колбы, доводят раствор до метки, закрывают пробками и перемешивают. Далее раствор колориметрируют (светофильтр 3 (синий), длина волны 400 – 440 нм). Содержание нитратного азота в мг/100 мл находят по калибровочному графику.

Если интенсивность окрасок велика, допускается разведение. Для этого берут часть окрашенного раствора и разбавляют до нужного объема. Результаты рассчитывают с учетом разбавления.

Расчет результатов анализа

Содержание нитратного азота рассчитывают по формуле

$$\text{мг/100 г почвы N} - \text{NO}_3^- = \frac{c \cdot 100}{m} K,$$

где c – концентрация по графику, мг/100 мл; m – аликвотная навеска, г; K – коэффициент для пересчета на сухую навеску.

Расчет аликвотной навески:

$$\frac{20 \text{ г почвы} \rightarrow 100 \text{ л}}{X \text{ г почвы} \rightarrow 25 \text{ мл}};$$

$$X \text{ г} = \frac{20 \cdot 25}{100} = 5 \text{ г}.$$

Пример вычисления нитратного азота. Для определения нитратного азота взята навеска из 20 г свежей почвы. Содержание воды в анализируемой почве равно 15,44 %. Коэффициент пересчета на навеску, высушенную при 105 °С, равен 1,15. Содержание нитратного азота по калибровочному графику составляет 0,08 мг/ 100 мл.

$$\text{мг/100 г почвы N} - \text{NO}_3^- = \frac{0,08 \cdot 100}{5} 1,15 = 1,84.$$

Результаты расчета внести в табл. 16.

Таблица 16

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Номер колбы	Навеска почвы, г	Объем H ₂ O, мл	Объем аликвотной вытжки, мл	Аликвотная навеска, г	Оптическая плотность (D)	Концентрация по графику (C), мг/100 мл	Коэффициент для пересчета на сухую почву	Нитратный азот (N), мг /100 г почвы
A (0 – 10)	1	20	250	25	5	0,76	0,08	1,15	1,84

Построение калибровочного графика (табл. 17).

При определении нитратов результаты представляют в элементной форме (N). Взвешивают 0,7216 г перекристаллизованного и высушенного до постоянного веса при температуре 105 °С х.ч. KNO₃, растворяют в мерной колбе емкостью 1 л дистиллированной водой, прибавляют для консервации 1 мл толуола, доводят до метки водой, закрывают чистой пробкой и хорошо перемешивают. Полученный раствор содержит 0,1 мг/мл N.

Рабочий раствор с концентрацией 0,01 мг/мл N получают путем разбавления раствора в 10 раз. Для этого 10 мл эталонного раствора помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой. Раствор азотнокислого калия неустойчив, поэтому его готовят непосредственно перед определением.

Из бюретки в фарфоровую чашечку помещают определенное количество рабочего раствора. Раствор выпаривают досуха на водяной бане, снимают, охлаждают. Из пипетки приливают по 1 мл дисульфогеноловой кислоты, тщательно растирают стеклянной палочкой и оставляют стоять 10 мин. Затем приливают по 15 мл дистиллированной воды, нейтрализуют кислоту 20%-ным раствором щелочи NaOH (по каплям) до щелочной реакции, т. е. появления желтой окраски, затем добавляют еще одну каплю щелочи (избыток щелочи не мешает определению).

Таблица 17

Форма записи результатов для построения калибровочного графика

Номер эталона	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Количество эталонного раствора, мл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Концентрация NH_4^+ , мг/100 мл	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1
Оптическая плотность (D)										

Окрашенные растворы переносят в мерные колбы емкостью 50 мл (или 100 мл в зависимости от содержания нитратов), небольшим количеством, но тщательно (3 – 4 раза) обмывают стеклянную палочку и чашечку дистиллированной водой, добавляя жидкость к раствору в колбу.

Доводят раствор до метки, хорошо перемешивают и приступают к колориметрированию.

Окраска растворов неустойчива, поэтому сравнение окрасок производят сразу же. Цвет светофильтра – синий, длина волны 400 – 440 нм. Раствор сравнения – дистиллированная вода. Содержание нитратного азота рассчитывают в миллиграммах на 100 г сухой почвы.

При определении нитратов результаты иногда представляют не в элементной форме (N), а в содержании нитрат-ионов (NO_3^-). Для приготовления исходного эталонного раствора на нитрат-ион взвешивают 0,1631 г перекристаллизованного и высушенного до постоянного веса при температуре 105 °С х.ч. KNO_3 , растворяют в мерной колбе емкостью 1 л дистиллированной водой, прибавляют для консервации 1 мл толуола, доводят до метки водой, закрывают чистой пробкой и хорошо перемешивают.

Полученный раствор содержит 0,1 мг/мл NO_3^- . Рабочий раствор готовят в день выполнения анализа путем разбавления эталонного раствора в 10 раз и получают раствор с содержанием NO_3^- 0,01 мг в 1 мл.

Дальнейшее определение и построение калибровочного графика проводят так же, как описано выше.

Контрольные вопросы

1. Как нитраты извлекают из почвы дисульфифеноловым методом?
2. Почему метод позволяет определить только азот нитратов, а не нитритов?
3. Какие вещества мешают определению нитратов?

ФОСФОР В ПОЧВЕ И ЕГО ФОРМЫ

Фосфор в почве находится в форме органических и минеральных соединений и большая его часть недоступна для растений. Содержание фосфора варьируется от 0,01 % в бедных песчаных почвах до 0,2 % – в мощных высокогумусных почвах.

В результате процессов гидролиза, протекающих в почве, труднорастворимые соединения, такие как ортофосфаты кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, могут переходить в растворимые формы.

Переход соединений фосфора из недоступных форм в доступные для растений и обратно происходит как под влиянием естественных факторов, так и антропогенных.

Современные представления о фосфатном режиме почв основаны на том, что растения поглощают фосфор в основном в форме ортофосфатов, содержащихся непосредственно в почвенном растворе.

Процесс перехода фосфатов в почвенный раствор из твердой фазы почвы весьма динамичный, зависит от целого ряда внешних и внутренних факторов: запаса всех форм природных фосфатов в соединениях разной степени прочности; остаточного количества фосфора от внесенных удобрений; емкости поглощения почв в отношении фосфат-ионов; условий, влияющих на процесс трансформации фосфатов (температура, влажность, степень кислотности, катионный состав ППК и т. д.); деятельности корневой системы растений и других факторов.

Для характеристики фосфатного режима почв определяют следующие показатели: содержание валового фосфора, общее содержание минеральных и органических фосфатов, минеральные формы фосфатов, подвижные соединения фосфатов, степень подвижности фосфатов, потенциальную буферную способность почв в отношении фосфатов.

Контрольные вопросы

1. Какие формы фосфора выделяют в почве?
2. Как органические соединения фосфора становятся доступны растениям?
3. Какое количество доступного для растений фосфора значительно меньше его валового содержания в почве?

МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В ПОЧВЕ

Эффективное плодородие почв в отношении фосфатов определяется запасом подвижных форм фосфора. К этой группе относятся различные формы почвенных фосфатов, находящихся в динамическом равновесии «твердая фаза почвы – раствор».

Степень доступности растениям подвижных фосфатов зависит от химических, физико-химических, физических свойств данного типа почвы, сезонной динамики ее водного, воздушного и теплового режимов, биологической активности почвы, биологических особенностей возделываемых растений, применяемых удобрений и других факторов.

Доступными для усвоения растениями и микроорганизмами являются:

1. Соли ортофосфорной кислоты: однозамещенные соли калия, натрия, аммония, кальция и магния, растворимые в воде.
2. Двухзамещенные CaHPO_4 и MgHPO_4 , растворимые в слабых кислотах.
3. Труднорастворимые трехзамещенные $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, AlPO_4 , FePO_4 , которые могут давать растворимые соединения в результате гидролиза в почве.

Содержание водорастворимых фосфатов в почве незначительно и составляет 2 – 3 мг на 1 кг почвы, так как они быстро потребляются растениями и микроорганизмами.

В связи с этим доступной считается часть почвенных фосфатов, которая переходит в слабокислую вытяжку. Предполагают, что слабые кислоты по силе воздействия на ППК соответствуют воздействию корневой системы растений.

Для разработки рациональной системы удобрения в хозяйствах необходимо знать количество в почве как общего (валового), так и подвижного фосфора. Выбор формы фосфорного удобрения для каждой почвы, сроки и способы, дозы внесения их зависят от общего уровня плодородия почвы и количества подвижных фосфатов.

Для определения подвижных форм фосфора в почвах существуют различные методы, которые различаются, прежде всего, выбором реактива для получения соответствующей вытяжки.

Фосфаты, доступные растениям, представлены в основном фосфатами, осажденными или адсорбированными на поверхности твердой фазы почвы, и фосфатами почвенного раствора.

Для определения подвижных фосфатов на кислых и слабокислых почвах, как правило, применяют кислотные вытяжки и различные буферные смеси с исходным рН в пределах 1 – 5, в то время как на карбонатных почвах – буферные смеси с рН 3,2 – 5,0 и щелочные вытяжки с рН 8,5 – 11,0. Конечное определение различных форм фосфатов в растворе сводится к определению содержания ортофосфорной кислоты.

Ортофосфат PO_4^{3-} в слабокислой среде при определенной концентрации ионов водорода образует с молибденом фосфорномолибденовую гетерополикислоту, окрашенную в желтый цвет.

При добавлении восстановителя к раствору этого комплекса входящий в него шестивалентный молибден частично восстанавливается с образованием фосфорномолибденовой сини, окрашивающей раствор в голубой или синий цвет. По интенсивности окраски определяют содержание фосфора в исследуемом растворе. При этом следует подбирать такие условия анализа, при которых восстанавливался бы молибден, связанный с фосфором, и не восстанавливалась бы остальная часть молибдена, которая находится в растворе в избытке. Это достигается определенным соотношением реактивов: минеральной кислоты (H_2SO_4 , HCl , HClO_4), молибденовокислого аммония и восстановителя (SnCl_2 , аскорбиновой кислоты, сернокислого гидразина, гидрохинона и т. д.).

Следует помнить, что гетерополикислота образуется в слабокислой среде, а в сильноокислых растворах часть ее разрушается.

Выбор методики определения фосфора в почве зависит от насыщенности почвы основаниями и от степени карбонатности.

Контрольные вопросы

1. В чем суть принципа гравиметрического метода?
2. Как работает принцип титриметрического метода?
3. В чем состоит особенность фотометрического метода?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА ПО КИРСАНОВУ В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ГОСТ 26207)

Метод считается стандартным для кислых почв Нечерноземной зоны. Сущность метода состоит в извлечении подвижных фосфатов из почвы 0,2 н раствором HCl при соотношении почва – раствор 1 : 5. Для органогенных горизонтов соотношение увеличивается и составляет 1 : 50.

Реактивы:

1. 0,2 н раствор HCl. 16,4 мл концентрированной HCl плотностью 1,19 разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до 1 л и перемешивают.

2. Раствор молибденовокислого аммония в 10,0 н H₂SO₄. Сначала готовят раствор серной кислоты. В термостойкую колбу наливают 500 мл дистиллированной воды и осторожно при помешивании вливают в нее 280 мл концентрированной серной кислоты плотностью 1,84. Происходит разогревание раствора, в связи с этим колбу ставят на асбест и охлаждают до комнатной температуры. Готовят водный раствор молибденовокислого аммония: 25 г х.ч. реактива растворяют в 200 мл дистиллированной воды, нагретой до 60 °С, раствор фильтруют через плотный беззольный фильтр (синяя лента) и охлаждают до комнатной температуры.

Приготовленный раствор молибденовокислого аммония вливают небольшими порциями в раствор серной кислоты при постоянном помешивании. После охлаждения раствор доводят дистиллированной водой до метки 1 л. Хорошо перемешанный реактив переливают в склянку из темного стекла. Раствор устойчив и может храниться длительное время.

3. Раствор двухлористого олова SnCl₂ · H₂O. Раствор готовят в день проведения анализа. 2,5 г двухлористого олова растворяют в 100 мл 10%-ного раствора соляной кислоты. Растворение протекает медленно, поэтому для ускорения процесса колбу с раствором ставят на разогре-

тую водяную баню. Может образоваться муть, которая не мешает определению, поскольку растворяется при взаимодействии с кислым раствором молибденовокислого аммония.

Ход анализа

Из воздушно-сухого образца почвы, растертого и просеянного через сито с диаметром отверстий 1 мм, взвешивают на технических весах 10 г почвы (для органогенных горизонтов – 1 г).

Навеску почвы помещают в колбу емкостью 100 мл.

Из бюретки приливают 50 мл 0,2 н раствора HCl. Температура экстрагирующего раствора должна быть 18 ± 3 °С.

Раствор HCl взбалтывают на ротаторе 1 мин, дают отстояться суспензии 15 мин и фильтруют через воронку со складчатым бумажным беззольным фильтром. Необходимо помнить, что при определении фосфора в любых объектах нужно пользоваться только беззольными фильтрами!

Для определения берут 3 – 5 мл фильтрата, в зависимости от ожидаемого количества фосфора в мерную колбу емкостью 50 или 100 мл приливают 40 – 45 мл дистиллированной воды.

После этого в колбу добавляют 2 мл 2,5%-ного раствора молибденовокислого аммония в серной кислоте и хорошо перемешивают содержимое круговым движением.

Для окрашивания раствора приливают в колбу по 3 капли свежеприготовленного раствора хлористого олова, доводят дистиллированной водой до метки, закрывают чистыми пробками и перемешивают 3 – 4-кратным перевертыванием колбы. Через 10 – 15 мин колориметрируют на фотоэлектроколориметре при длине волны 600 – 750 нм (красный светофильтр).

Если окраска раствора не чисто синяя, а мутно-зеленоватая (что может быть связано с малым содержанием подвижного фосфора, или избытком ионов трехвалентного железа, или присутствием органических веществ), нужно повторить окрашивание с большим количеством вытяжки, или восстановить Fe металлическим алюминием, или обесцветить окрашенные вытяжки активированным углем и разбавить их.

Оставшуюся часть анализируемых вытяжек используют для определения калия.

Расчет результатов анализа

Количество подвижного фосфора рассчитывают по формуле

$$\text{мг/100 г Р}_2\text{О}_5 = \frac{a \cdot 100}{m} K,$$

где a – количество $\text{Р}_2\text{О}_5$ по графику, мг; K – коэффициент гигроскопической влажности почвы; m – аликвотная навеска почвы, г; 100 – пересчет на 100 г почвы.

Пример расчета подвижных форм фосфора. Для колориметрирования взяли 5 мл фильтрата, следовательно, аликвотная навеска равна 1 г почвы. Показание ФЭК – 0,25. Количество миллиграммов $\text{Р}_2\text{О}_5$, найденное по калибровочному графику, – 0,02. Коэффициент гигроскопической влажности равен 1,03.

Расчет аликвотной навески:

$$\frac{10 \text{ г} \rightarrow 50 \text{ мл}}{X \text{ г} \rightarrow 5 \text{ мл}};$$
$$X \text{ г} = \frac{10 \cdot 5}{50} = 1 \text{ г}.$$

$$\text{Количество мг/100 г Р}_2\text{О}_5 = \frac{0,02 \cdot 100}{1} 1,03 = 2,06.$$

Если необходимо рассчитать в мг/1000 г почвы, то результаты, полученные в мг/100 г почвы, умножают на 10.

Результаты расчетов анализа занести в табл. 18.

Таблица 18

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Номер колбы	Навеска почвы, г	Объем 0,2 н раствора НСl, мл	Объем аликвотной вытяжки, мл	Аликвотная навеска, г	Оптическая плотность (D)	Концентрация по графику (С), мг/100 мл	Коэффициент для пересчета на сухую почву	$\text{Р}_2\text{О}_5$ мг / 100 г почвы
A_1 (0 – 10)	1	10	50	5	1	0,25	0,02	1,03	2,06

Для построения калибровочного графика готовят основной эталонный раствор $\text{Р}_2\text{О}_5$. Для этого 0,1917 г $\text{КН}_2\text{РО}_4$ (х.ч.) растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 1 л, доводят водой до метки, плотно закрывают чистой пробкой,

перемешивают и получают раствор с содержанием 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл. Этот раствор используют как запасной и хранят в темном месте.

Для составления серии эталонных растворов готовят рабочий эталонный раствор. Рабочий эталонный раствор с концентрацией 0,01 мг/мл P_2O_5 получают путем разбавления раствора в 10 раз. Для этого 10 мл эталонного раствора помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой. Приготовленный раствор неустойчив, поэтому его готовят непосредственно перед определением.

Серия эталонных растворов готовится непосредственно перед построением калибровочного графика. Берут 10 чистых мерных колб емкостью 100 мл и в каждую из них из бюретки приливают определенное количество рабочего раствора KH_2PO_4 с содержанием 0,01 мг P_2O_5 в 1 мл. Результаты записывают в табл. 19. Измерение оптической плотности проводят в кювете с длиной рабочей грани 30 мм.

Таблица 19

Форма записи результатов для построения калибровочного графика

Номер эталона	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Количество эталонного раствора, мл	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Концентрация P_2O_5 , мг/100 мл	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,12	0,14	0,16	0,18	0,20
Оптическая плотность (D)										

Содержание фосфора в разных объектах различно, поэтому часто при фотометрическом определении элемента не ограничиваются одним калибровочным графиком, а пользуются несколькими.

При окрашивании эталонных растворов поступают так же, как и при окрашивании анализируемых.

В мерные колбы емкостью 100 мл из бюретки отмеряют определенное количество рабочего раствора KH_2PO_4 с содержанием 0,01 мг P_2O_5 в 1 мл, приливают 50 мл дистиллированной воды, добавляют 2 мл 2,5%-ного раствора молибденовокислого аммония в серной кислоте и хорошо перемешивают содержимое круговым движением.

Для окрашивания раствора в колбы приливают по три капли свежеприготовленного раствора хлористого олова, доводят дистиллированной водой до метки, закрывают чистыми пробками и перемешивают 3 – 4-кратным перевертыванием колбы.

Через 10 – 15 мин колориметрируют на фотоэлектроколориметре при длине волны 600 – 750 нм (красный светофильтр).

При построении калибровочного графика по оси абсцисс (ОХ) откладывают концентрацию P_2O_5 , по оси ординат (ОУ) – показания оптической плотности.

Контрольные вопросы

1. Укажите область применения метода Кирсанова?
2. В чем состоит особенность метода?
3. Каковы пределы относительной погрешности результатов измерений?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА ПО МЕТОДУ ЧИРИКОВА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ГОСТ 26204)

Метод является стандартным для определения подвижного фосфора и калия в серых лесных почвах и некарбонатных черноземах, а также других почвах лесостепной и степной зон. Не используется для карбонатных горизонтов.

Сущность метода заключается в извлечении подвижного фосфора из почвы 0,5 н раствором CH_3COOH при соотношении почва – раствор 1 : 25 и последующем определении на фотоэлектроколориметре.

Реактивы:

0,5 н раствор уксусной кислоты. В мерную колбу емкостью 1 л наливают дистиллированной воды более 500 мл, добавляют 30 мл концентрированной уксусной кислоты и доводят водой до метки 1 л. Нормальность раствора проверяют ареометром (плотность 0,5 н раствора CH_3COOH равна 1,0026) или титрованием раствором $NaOH$ в присутствии индикатора фенолфталеина.

Ход анализа

На технических весах взвешивают 4 г воздушно-сухой почвы, помещают в колбу емкостью 200 – 250 мл.

В колбу приливают 100 мл 0,5 н уксусной кислоты (СН₃СООН).

Взбалтывают на ротаторе в течение часа и оставляют на 18 – 24 ч, после чего отфильтровывают через сухой бумажный беззольный фильтр.

Первые порции фильтрата отбрасывают, чтобы освободиться от примесей.

Вытяжка должна быть совершенно прозрачной, но если она мутная, ее перефильтровывают.

В мерную колбу емкостью 50 – 100 мл отмеряют пипеткой 520 мл исходного раствора в зависимости от предполагаемого содержания фосфора в почве, приливают 40 – 45 мл дистиллированной воды.

После этого в колбы добавляют 2 мл 2,5%-ного раствора молибденовокислого аммония в серной кислоте и хорошо перемешивают содержимое круговым движением.

Для окрашивания раствора приливают в колбы по три капли свежеприготовленного раствора хлористого олова, доводят дистиллированной водой до метки, закрывают чистыми пробками и перемешивают 3 – 4-кратным перевертыванием колбы.

Расчет результатов анализа

Количество подвижного фосфора рассчитывают по формуле

$$\text{мг/100 г Р}_2\text{О}_5 = \frac{a \cdot 100}{m} K,$$

где a – количество Р₂О₅ по графику, мг; K – коэффициент гигроскопической влажности почвы; m – аликвотная навеска почвы, г; 100 – пересчет на 100 г почвы.

Пример расчета подвижных форм фосфора. Для определения (окрашивания) взяли 10 мл фильтрата, следовательно, аликвотная навеска равна 0,4 г почвы. Показание ФЭК – 0,35. Количество миллиграммов Р₂О₅, найденное по калибровочному графику, – 0,04. Коэффициент гигроскопической влажности равен 1,03.

Расчет аликвотной навески:

$$\begin{aligned} 4 \text{ г} &\rightarrow 100 \text{ мл} \\ \hline X \text{ г} &\rightarrow 5 \text{ мл} \\ X \text{ г} &= \frac{4 \cdot 10}{100} = 0,4 \text{ г.} \end{aligned}$$

$$\text{Содержание мг/100 г P}_2\text{O}_5 = \frac{0,04 \cdot 100}{0,4} 1,03 = 10,3.$$

Результаты расчета подвижных форм фосфора записать в табл. 20.

Таблица 20

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Номер колбы	Навеска почвы, г	Объем 0,5 н раствора СНЗСООН, мл	Объем аликвотной вытяжки, мл	Аликвотная навеска, г	Оптическая плотность (D)	Концентрация по графику (С), мг/100 мл	Коэффициент для пересчета на сухую почву	P ₂ O ₅ мг /100 г почвы
X (0 – 10)	1	4	50	10	0,4	0,35	0,04	1,03	10,3

Контрольные вопросы

1. Какова область применения метода Чирикова?
2. На чем основан данный метод?
3. Каковы пределы относительной погрешности результатов измерений?

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА
ПО МЕТОДУ МАЧИГИНА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО
(ГОСТ 26205)**

Метод принят стандартным для определения подвижных фосфатов и калия в карбонатных черноземах, каштановых, бурых, серо-бурых, коричневых почвах, сероземах, а также других карбонатных почвах; не применяется для горизонтов, содержащих гипс.

Метод основан на извлечении подвижных соединений фосфора и калия из почвы 1%-ным раствором углекислого аммония с рН 9,0 при 25 ± 2 °С при соотношении почва – раствор 1 : 20. В вытяжку переходят моно- и дифосфаты кальция, а также в незначительном количестве малорастворимые трифосфаты кальция и органические соединения фосфора.

Реактивы:

1. 1%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. На технических весах взвешивают 10 г углекислого аммония, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

2. 10%-ная H_2SO_4 . 60,6 мл концентрированной H_2SO_4 (удельный вес 1,88) растворяют в дистиллированной воде. Общий объем доводят до 1 л в мерной колбе.

3. 0,5 н KMnO_4 готовят из фиксанала.

4. 10%-ный раствор глюкозы. 10 г глюкозы растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

5. 10%-ный раствор аммиака. 422 мл концентрированной NH_4OH (25%-ной) растворяют в дистиллированной воде. Общий объем доводят до 1 л в мерной колбе.

6. Раствор двухлористого олова $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Способ приготовления см. в методике Кирсанова.

7. Раствор молибденовокислого аммония в 10,0 н H_2SO_4 . Способ приготовления см. в методике Кирсанова.

Ход анализа

5 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с диаметром отверстий 1 мм, помещают в плоскодонную колбу емкостью 250 мл и приливают 100 мл 1%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Взбалтывают на ротаторе 5 мин и оставляют на 18 – 20 ч при температуре 25 ± 2 °С (желательно в термостате).

Через 18 – 20 ч суспензию перемешивают и фильтруют через беззольный фильтр. Если фильтрат бесцветный или слабо окрашен, то фосфор в нем определяют без предварительной обработки.

Если вытяжка окрашена органическим веществом, то следует провести обесцвечивание. Для этого в мерную колбу емкостью 100 мл помещают 10 – 50 мл вытяжки, добавляют 2 – 3 мл 10%-ной H_2SO_4 , 1 мл 0,5 н KMnO_4 и кипятят на плитке в течение 2 мин.

Затем к горячему раствору приливают 1 мл 10%-ного раствора глюкозы или аскорбиновой кислоты и остужают.

Когда содержимое колбы остынет до комнатной температуры, добавляют три капли индикатора Р-динитрофенола и нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака или 10%-ным раствором Na_2CO_3 до светло-желтой окраски. После этого следует провести обесцвечивание путем добавления из капельницы 10%-ного раствора H_2SO_4 (по каплям!).

Если вытяжка не окрашена, то в мерную колбу с 10 – 50 мл вытяжки добавляют три капли индикатора Р-динитрофенола и нейтрализуют 10%-ным раствором H_2SO_4 до обесцвечивания (из капельницы по каплям!). Важно следить за реакцией раствора в колбе.

Далее к раствору в мерной колбе приливают 10 – 15 мл дистиллированной воды, 2 мл молибденовокислого аммония, затем вновь добавляют воду, перемешивают круговым движением, прибавляют три капли свежеприготовленного раствора хлористого олова, доводят водой до метки, закрывают чистой пробкой и хорошо перемешивают путем 3 – 4-кратного перевертывания колбы.

Через 10 – 15 мин колориметрируют на фотоэлектроколориметре при длине волны 600 – 750 нм (красный светофильтр).

Для окрашивания раствора в колбу приливают по три капли свежеприготовленного раствора хлористого олова, доводят дистиллированной водой до метки, закрывают чистыми пробками и перемешивают 3 – 4-кратным перевертыванием колбы.

Расчет результатов анализа

Количество подвижного фосфора (P_2O_5) рассчитывают по формуле

$$\text{мг/100 г } P_2O_5 = \frac{a \cdot 100}{m} K,$$

где a – количество P_2O_5 по графику, мг; K – коэффициент гигроскопической влажности почвы; m – аликвотная навеска почвы, г; 100 – пересчет на 100 г почвы.

Пример расчета подвижных форм фосфора. Для определения (окрашивания) взяли 15 мл фильтрата, следовательно, аликвотная навеска равна 0,75 г почвы. Показание ФЭК – 0,35. Количество миллиграммов P_2O_5 , найденное по калибровочному графику, – 0,04. Коэффициент гигроскопической влажности равен 1,03.

Расчет аликвотной навески:

$$\begin{array}{l} 5 \text{ г} \rightarrow 100 \text{ мл} \\ \hline X \text{ г} \rightarrow 15 \text{ мл} \end{array};$$

$$X \text{ г} = \frac{5 \cdot 15}{100} = 0,751 \text{ г}.$$

Содержание

$$\text{мг/100 г } P_2O_5 = \frac{0,04 \cdot 100}{0,75} 1,03 = 5,49.$$

Результаты внести в табл. 21.

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Номер колбы	Навеска почвы, г	Объем 1%-ного раствора (NH ₄) ₂ CO ₃ , мл	Объем аликвотной вытяжки, мл	Аликвотная навеска, г	Оптическая плотность (D)	Концентрация по графику (C), мг/100 мл	Коэффициент для пересчета на сухую почву	P ₂ O ₅ мг /100 г почвы, Рр
А (0 – 10)	1	5	100	15	0,75	0,35	0,04	1,03	5,49

Контрольные вопросы

1. Какова область применения метода Мачигина?
2. На чем основан данный метод?
3. Каковы пределы относительной погрешности результатов измерений?

КАЛИЙ В ПОЧВЕ И ЕГО ФОРМЫ

Основная масса почвенного калия представлена различными калийсодержащими минералами: полевым шпатом, слюдами, лейцитом и др. Этот калий является практически недоступным для питания растений.

Растения в процессе питания усваивают наиболее подвижные формы (калий почвенного раствора, обменный). В процессе питания растений вовлекаются и необменные формы калия. Поэтому при характеристике плодородия почв в отношении калия надо учитывать не только калий почвенного раствора и обменный, но и необменные его формы, которые служат резервом плодородия почвы в отношении калия.

Общее содержание калия в почвах находится в пределах от 1 % в дерново-подзолистых супесчаных почвах до 2,4 % – в мощных черноземах.

Для характеристики калийного режима почв необходимо не только знать количественное содержание подвижных соединений калия в почве, но и иметь показатели, характеризующие степень его доступности. Такими показателями могут служить калийный потенциал

(фактор интенсивности), потенциальная буферная способность почв в отношении калия.

Калий в почве находится в виде различных минералов и солей, степень растворимости которых и доступность их калия для растений неодинаковы. Различают следующие формы калия в почве:

1. Калий почвенных минералов, в том числе алюмосиликатов. Основная часть почвенного калия представлена этой формой, она труднодоступна растениям.

2. Калий, поглощенный почвенными коллоидами, или обменный калий, – главный источник калийного питания для растений. Его содержание – от 5 до 50 мг на 100 г почвы, оно увеличивается в почвах тяжелого гранулометрического состава и снижается на легких супесчаных почвах.

3. Водорастворимый калий представлен растворимыми солями, обнаруживается в почве в минимальных количествах, так как полностью поглощается растениями и микроорганизмами.

4. Калий, входящий в состав микробных клеток и органических остатков, доступен растениям после их минерализации (содержание в почве – около 40 кг/га).

5. Калий, фиксированный почвой, или необменный. Особенно активно калий закрепляется почвой при наличии в ней глинистых минералов. Высокое содержание органического вещества в почве, а также ее известкование усиливают закрепление калия в необменной форме.

Между обменным и необменным калием в почве существует динамическое равновесие. Поглощение растениями обменного калия приводит к переходу необменного калия в обменное состояние. Таким образом, необменный калий является резервным в питании растений. При внесении калийных удобрений часть калия потребляется растением, а часть необменно закрепляется в почве. При переменном увлажнении и высушивании почвы усиливается фиксация калия.

Достаточно тесная зависимость установлена между урожаем растений и содержанием обменного калия в почве. Следовательно, при прогнозировании действия удобрений учитывают содержание обменного калия.

При определении обеспеченности почв калием и расчете доз калийных удобрений в качестве показателя широко применяется содержание обменного калия.

Среднее содержание элемента питания в почве соответствует условиям, при которых при соблюдении определенных агротехнических норм можно получить среднестатистический урожай зерновых культур в данном регионе.

Высокое содержание элемента соответствует условиям, при которых возможно возделывание высокотребовательных пропашных культур: картофеля, кукурузы, сахарной свеклы и т. д.

Очень высокое содержание элемента отвечает условиям, которые складываются на почвах овощных севооборотов, на садовых участках и питомниках.

В агрохимических лабораториях определение доступного растением калия и фосфора часто определяют в одной вытяжке.

Контрольные вопросы

1. Как колеблется содержание калия в разных почвах?
2. Что такое необменно-поглощенный (фиксированный) калий?
3. Что такое водорастворимый калий?

МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КАЛИЯ В ПОЧВЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО КАЛИЯ (ЛЕГКОПОДВИЖНЫЕ ЛЕГКОУСВОЯЕМЫЕ ФОРМЫ КАЛИЯ)

Водорастворимый калий в почве определяют для количественной характеристики содержания калия в почвенном растворе. Этот калий входит в состав простых солей (хлоридов, сульфатов, нитратов и т. д.), находящихся в растворе в условиях естественной влажности, и сложных (силикатов и алюмосиликатов), переходящих в вытяжку при широком соотношении почва – вода.

Для незасоленных почв водная вытяжка в определенной мере отражает содержание калия в почвенном растворе. Для засоленных почв она используется для установления степени и характера засоления почв.

Содержание водорастворимого калия в незасоленных почвах обычно менее 10 мг на 1 кг почвы. Оно не характеризует плодородие почвы по калию, однако эта вытяжка широко используется при исследовании форм соединений калия, степени окультуренности и удобренности почв.

Ход анализа

10 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с диаметром отверстий 1 мм, помещают в колбу, приливают 50 мл предварительно прокипяченной дистиллированной воды, взбалтывают на ротаторе в течение трех минут и фильтруют через плотный складчатый фильтр в сухую колбу.

Определение содержания калия в фильтрате проводят на пламенном фотометре. Работу начинают с приготовления эталонных растворов. Это связано с тем, что концентрации элементов производят путем сравнения показаний прибора для испытуемых растворов и эталонных. Для построения калибровочного графика серию эталонных растворов наливают в стаканчики емкостью от 5 до 100 мг/л.

При открытой диафрагме фотоэлемента на калий, установив соответствующую чувствительность гальванометра, вводят распылитель в самый концентрированный раствор. Регулируя пламя и ширину диафрагмы, добиваются того, чтобы стрелка гальванометра не уходила за пределы шкалы.

Распылитель промывают водой, устанавливают стрелку гальванометра на ноль и вводят в распылитель новую порцию эталонного раствора. Определение проводят в трех повторениях для каждой концентрации раствора. При смене концентрации раствора распылитель тщательно промывают водой, а также следят за тем, чтобы стрелка гальванометра возвращалась на ноль. Ширину диафрагмы и режим пламени изменять нельзя.

После того как сняты все показания эталонных растворов, строят калибровочный график, затем проводят измерения испытуемых почвенных вытяжек.

Расчет результатов анализа

Содержание водорастворимого K_2O , мг/100 г почвы, рассчитывают по формуле

$$\text{мг/100 г } K_2O = \frac{aV \cdot 100}{г \cdot 1000} K,$$

где a – концентрация K_2O в 1 л вытяжки по калибровочному графику; V – общий объем вытяжки; $г$ – навеска воздушно-сухой почвы, г; 1000 – коэффициент пересчета концентрации на 1 мл; K – коэффициент гигроскопической влаги.

Пример расчета водорастворимого калия. Для определения водорастворимого калия взята вытяжка, приготовленная из 10 г воздушно-сухой почвы и 50 мл прокипяченной дистиллированной воды. Концентрация K_2O в 1 л вытяжки по калибровочному графику равна 1,45, коэффициент гигроскопической влаги – 1,03.

$$\text{мг/100 г } K_2O = \frac{1,45 \cdot 50 \cdot 100}{10 \cdot 1000} \cdot 1,03 = 0,74.$$

Результаты расчета водорастворимого калия внести в табл. 22.

Таблица 22

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Номер колбы	Навеска почвы, г	Объем дистиллированной воды, мл	a – концентрация K_2O по калибровочному графику	Коэффициент гигроскопической влаги	K_2O мг /100 г почвы
А (0 – 10)	1	10	50	1,45	1,03	0,74

Реактивы:

1. Прокипяченная дистиллированная вода. Дистиллированную воду кипятят в колбе для удаления CO_2 .

2. Основной эталонный раствор с содержанием K_2O 1 мг/мл. Навеску 1,583 г х.ч. KCl , высушенного до постоянной массы при температуре 105 °С, помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки и, закрыв чистой пробкой, хорошо перемешивают.

3. Серия рабочих эталонных растворов. В мерные колбы емкостью 1 л из бюретки точно отмеривают определенное количество основного раствора, доливают до метки водой, закрывают чистыми пробками, хорошо перемешивают.

Форма записи результатов для построения калибровочного графика приведена в табл. 23.

Таблица 23

Форма записи результатов для построения калибровочного графика

Номер рабочего эталонного раствора	1	2	3	4	5	6
Количество основного эталонного раствора, мл	5	10	25	50	75	100
Концентрация K_2O мг/1 л	5	10	25	50	75	100

Контрольные вопросы

1. В чем суть метода определения калия по интенсивности излучения атомов?
2. При помощи какого метода определяют обменный калий в вытяжке 1М CH_3COONH_4 ?
3. В чем заключаются недостатки некоторых методов?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО КАЛИЯ В ПОЧВЕ ПО МЕТОДУ МАСЛОВОЙ (ГОСТ 26210-91)

Метод рекомендован для определения обменного калия в некарбонатных почвах (дерново-подзолистых, серых лесных, черноземах, красноземах, желтоземах). Основан на извлечении калия из почвы 1,0 н раствором уксуснокислого аммония с рН 7,0 при соотношении почва раствор 1:10.

Реактивы: 1,0 н раствор CH_3COONH_4 : 77,1 г CH_3COONH_4 растворяют в 900 мл бидистиллята. После установления рН (доводят до рН 7,0, добавляя по каплям 10%-ные растворы CH_3COOH или NH_4OH) объем в мерной колбе доводят до 1 л.

Ход анализа

5 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с диаметром отверстий 1 мм, помещают в плоскодонную колбу емкостью 250 мл, приливают 50 мл 1,0 н раствора уксуснокислого аммония (рН 7,0). Взбалтывают на ротаторе в течение часа и фильтруют в сухую колбу через складчатый плотный фильтр.

Определение калия в фильтрате проводят на пламенном фотометре, используя светофильтр с максимумом пропускания в области 766 – 770 нм.

Расчет результатов анализа

Содержание K_2O , мг/100 г почвы, определяют по формуле

$$\text{мг/100 г } K_2O = \frac{aV \cdot 100}{g \cdot 1000} K,$$

где a – концентрация K_2O в 1 л вытяжки по калибровочному графику; V – общий объем вытяжки, мл; g – навеска воздушно-сухой почвы, г; 1000 – коэффициент пересчета концентрации на 1 мл; K – коэффициент гигроскопической влаги.

Пример вычисления обменного калия. Для определения калия взвешиваются 5 г воздушно-сухой почвы, приливают 50 мл 1,0 н раствора уксуснокислого аммония (рН 7,0). Взбалтывают на ротаторе в течение часа и профильтровывают в сухую колбу через складчатый плотный фильтр. Количество K_2O (мг) в 1 л вытяжки, найденное по калибровочному графику, – 6,45. Коэффициент гигроскопической влажности равен 1,03.

$$\text{мг/100 г } K_2O = \frac{6,40 \cdot 50 \cdot 100}{5 \cdot 1000} 1,03 = 6,59.$$

Результаты расчетов внести в табл. 24.

Таблица 24

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Навеска почвы, г	Объем 1,0 н раствора CH_3COONH_4 , мл	Концентрация K_2O по калибровочному графику (а)	Коэффициент гигроскопической влаги	K_2O мг /100 г почвы
A ₁ (0 – 10)	5	50	6,40	1,03	6,59

Контрольные вопросы

1. На чем основан метод Масловой?
2. Каковы предельные значения относительной погрешности результатов анализа для двусторонней доверительной информации?
3. Как определяют содержание K_2O в анализируемой почве?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО КАЛИЯ В ПОЧВЕ ПО МЕТОДУ КИРСАНОВА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ГОСТ 26207-91)

Этот метод рекомендован как стандартный для определения калия (и фосфора) в подзолистых, дерново-подзолистых и серых лесных почвах. Метод основан на извлечении калия и фосфора из почвы 0,2 н раствором HCl при соотношении почва – раствор 1 : 5. Содержание переведенного в раствор калия определяется на пламенном фотометре.

Реактивы: 0,2 н раствор HCl. 16,4 мл концентрированной HCl (удельный вес 1,19) разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой до 1 л и перемешивают.

Ход анализа

Из воздушно-сухого минерального образца, растертого и просеянного через сито с диаметром отверстий 1 мм, на технических весах взвешивают 10 г почвы (для органогенных горизонтов – 1 г). Помещают навеску почвы в колбу емкостью 100 мл. Приливают из бюретки 50 мл 0,2 н раствора HCl. Температура экстрагирующего раствора должна быть 18 ± 3 °С. Взбалтывают на ротаторе 1 мин, дают отстояться суспензии 15 мин и фильтруют через воронку со складчатым плотным бумажным фильтром.

Определение калия в фильтрате проводят на пламенном фотометре.

Расчет результатов анализа

Содержание K₂O, мг/100 г почвы, рассчитывают по формуле

$$\text{мг/100 г K}_2\text{O} = \frac{aV \cdot 100}{\text{г} \cdot 1000} K.$$

где a – концентрация K₂O в 1 л вытяжки по калибровочному графику; V – общий объем вытяжки, мл; г – навеска воздушно-сухой почвы, г; 1000 – коэффициент пересчета концентрации на 1 мл; K – коэффициент гигроскопической влаги.

Пример вычисления обменного калия. Для определения калия приготовлена вытяжка из 10 г воздушно-сухой почвы и 100 мл 0,2 н раствора HCl. Количество K₂O (мг), найденное по калибровочному графику, – 3,46. Коэффициент гигроскопической влажности равен 1,03.

$$\text{мг/100 г K}_2\text{O} = \frac{3,46 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 1000} 1,03 = 3,56.$$

Результаты вычислений обменного калия занести в табл. 25.

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Навеска почвы, г	Объем 0,2 н раствора HCl, мл	Концентрация K ₂ O по калибро- вочному графику (а)	Коэффициент гигроскопической влаги	K ₂ O мг /100 г почвы
A1 (0 – 10)	5	50	3,46	1,03	3,56

Контрольные вопросы

1. Какова область применения метода Кирсанова?
2. Как ведется отбор проб почв?
3. Как проводят анализ пробы почвы?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО КАЛИЯ В ПОЧВЕ ПО МЕТОДУ ЧИРИКОВА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ГОСТ 26204-91)

Метод рекомендован как стандартный для определения калия (и фосфора) в некарбонатных черноземах и серых лесных почвах. Основан на извлечении калия и фосфора из почвы 0,5 н раствором уксусной кислоты при соотношении почва – раствор 1 : 25. Переведенный в раствор калий определяется на пламенном фотометре.

Реактивы: 0,5 н раствор уксусной кислоты. В мерную колбу емкостью 1 л наливают дистиллированной воды более 500 мл, добавляют 30 мл концентрированной уксусной кислоты и доводят водой до метки 1 л. Нормальность раствора проверяют ареометром (плотность 0,5 н раствора CH₃COOH равна 1,0026) или титрованием раствором NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина.

Расчет результатов анализа

Обменный K₂O, мг/100 г почвы, рассчитывают по формуле

$$\text{мг/100 г K}_2\text{O} = \frac{aV \cdot 100}{\Gamma \cdot 1000} K,$$

где a – концентрация K₂O в 1 л вытяжки по калибровочному графику;
 V – общий объем вытяжки; Γ – навеска воздушно-сухой почвы, г;

1000 – коэффициент пересчета концентрации на 1 мл; K – коэффициент гигроскопической влаги.

Пример вычисления обменного калия. Для определения калия приготовлена вытяжка из 1 г воздушно-сухой почвы и 25 мл 0,5 н раствора уксусной кислоты. Количество миллиграммов K_2O , найденное по калибровочному графику, – 4,8. Коэффициент гигроскопической влажности равен 1,03.

$$\text{мг/100 г } K_2O = \frac{4,8 \cdot 25 \cdot 100}{1 \cdot 1000} 1,03 = 12,36.$$

Результаты анализа записать в табл. 26.

Таблица 26

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Навеска почвы, г	Объем 0,5 н раствора CH_3COOH , млк	Концентрация K_2O по калибровочному графику (а)	Коэффициент гигроскопической влаги	K_2O мг / 100 г почвы
A(0 – 10)	5	50	4,8	1,03	12,36

Контрольные вопросы

1. На чем основан метод Чирикова?
2. Как определяют содержание калия?
3. Как находят содержание калия в почве?

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО КАЛИЯ В ПОЧВЕ ПО МЕТОДУ МАЧИГИНА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ГОСТ 26205-91)

Метод принят как стандарт для определения калия (и фосфора) в черноземах, сероземах, каштановых и бурых почвах. Основан на извлечении калия из почвы 1%-ным раствором углекислого аммония при соотношении почва – раствор 1 : 20.

Реактивы: 1%-ный раствор $(NH_4)_2CO_3$. На технических весах взвешивают 10 г углекислого аммония, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

Переведенный в раствор калий определяется на пламенном фотометре.

Расчет результатов анализа

Обменный K_2O , мг/100 г почвы, рассчитывают по формуле

$$\text{мг/100 г } K_2O = \frac{aV \cdot 100}{г \cdot 1000} K,$$

где a – концентрация K_2O в 1 л вытяжки по калибровочному графику; V – общий объем вытяжки; $г$ – навеска воздушно-сухой почвы, г; 1000 – коэффициент пересчета концентрации на 1 мл; K – коэффициент гигроскопической влаги.

Пример вычисления обменного калия. Для определения калия приготовили вытяжку из 5 г воздушно-сухой почвы и 100 мл 1%-ного раствора углекислого аммония. Количество миллиграммов K_2O , найденное по калибровочному графику, – 0,04. Коэффициент гигроскопической влажности равен 1,03.

$$\text{мг/100 г } K_2O = \frac{4,8 \cdot 100 \cdot 100}{5 \cdot 1000} 1,03 = 9,89.$$

Итоги расчетов обменного калия внести в табл. 27

Таблица 27

Форма записи результатов

Горизонт, глубина, см	Навеска почвы, г	Объем 0,5 н раствора CH_3COOH , мл	Концентрация K_2O по калибровочному графику (а)	Коэффициент гигроскопической влаги	K_2O мг/100 г почвы
A (0 – 10)	5	50	4,8	1,03	9,89

Контрольные вопросы

1. На чем основан метод Мачигина?
2. Что устанавливает стандарт для определения калия в различных типах почв?
3. Каковы предельные значения относительной погрешности результатов?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химический анализ почв служит одним из наиболее важных средств познания природы, генезиса и плодородия почв. Благодаря большому значению химического анализа почв ему на всех этапах развития почвоведения уделялось большое внимание.

Почва представляет собой природное тело, образующееся в результате взаимодействия природных факторов – факторов почвообразования и хозяйственной деятельности человека, и имеет свои законы развития, создающие все разнообразие почвенного покрова нашей планеты.

Химические и физические свойства почвы, находящиеся в тесном взаимодействии с протекающими в ней биологическими процессами, определяют плодородие – основное и специфическое свойство почвы, отличающее её от горной породы.

Знание характера проявления агрохимических процессов позволяет познать свойства почвы, установить закономерности почвообразования и плодородия почв с целью ее рационального использования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы / под ред. Р. Кельнера. – М. : Мир, АСТ, 2004. – 726 с. – ISBN 5-03-003560-5.
2. Аринушкина, Е. В. Руководство по химическому анализу почв / Е. В. Аринушкина. – М. : Изд-во МГУ, 1970. – 487 с.
3. Воробьева, Л. А. Химический анализ почв / Л. А. Воробьева. – М. : Изд-во МГУ, 1998. – 272 с. – ISBN 5-211-03973-4.
4. Гедройц, К. К. Химический анализ почв. В 3 т. Т. 2. / К. К. Гедройц. – М. : Сельхозиздат, 1955. – 615 с.
5. Дворкин, В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа : монография / В. И. Дворкин. – М. : Химия, 2001. – 263 с. – ISBN 5-7245-1185-1.
6. Отто, М. Современные методы аналитической химии В 2 т. Т. 1 / М. Отто. – М. : Техносфера, 2003. – 416 с. – ISBN 5-94836-014-8.
7. Пособие по проведению анализов почв и составлению агрохимических картограмм. 2-е изд., доп. и перераб. – М. : Россельхозиздат, 1969. – 328 с.
8. Практикум по агрохимии / О. А. Амелянчик [и др.]. – М. : Изд-во МГУ, 2001. – 688 с. – ISBN 5-211-04265-4.
9. Химический анализ почв / О. Г. Растворова [и др.]. – СПб. : Изд-во СПГУ, 1995. – 263 с. – ISBN 5-288-01019-6.
10. Роуэлл, Д. Почвоведение: методы и использование / Д. Роуэлл. – М. : Колос, 1998. – 486 с. – ISBN 5-10-00360-6.
11. Руководство по лабораторным методам исследования ионно-солевого состава нейтральных и щелочных минеральных почв. – М. : ВАСХНИЛ, 1990. – 236 с.
12. Спирина В. З. Агрохимические методы исследования почв, растений и удобрений : учеб. пособие / В. З. Спирина, Т. П. Соловьева. – Томск : Изд. Дом Том. гос. ун-та, 2014. – 336 с. – ISBN 978-5-94621-385-1.
13. Теория и практика химического анализа почв. – М. : ГЕОС, 2006. – 400 с. – ISBN 5-89118-344-7.
14. Чесалин, С. Ф. Агрохимия : лаб. практикум для студентов, обучающихся по направлению подгот. 35.03.04 – Агрономия / С. Ф. Чесалин, В. В. Мамеев, Е. В. Смольский. – Брянск : Изд-во Брянский ГАУ, 2020. – 132 с.

Учебное электронное издание

**ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ПОЧВОВЕДЕНИИ И АГРОХИМИИ
ПРИ ПРОВЕДЕНИИ МОНИТОРИНГА АГРОЭКОСИСТЕМ
ВЛАДИМИРСКОГО РЕГИОНА**

Учебно-практическое пособие

Авторы-составители:

ШЕНТЕРОВА Екатерина Михайловна

РАГИМОВ Александр Олегович

Редактор А. П. Володина

Технический редактор Ш. Ш. Амирсейидов, Н. В. Пустовойтова

Компьютерная верстка Л. В. Макаровой

Корректор О. В. Балашова

Выпускающий редактор А. А. Амирсейидова

Системные требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/7/8/10; Adobe Reader;
дисковод CD-ROM.

Тираж 9 экз.

Издательство Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.