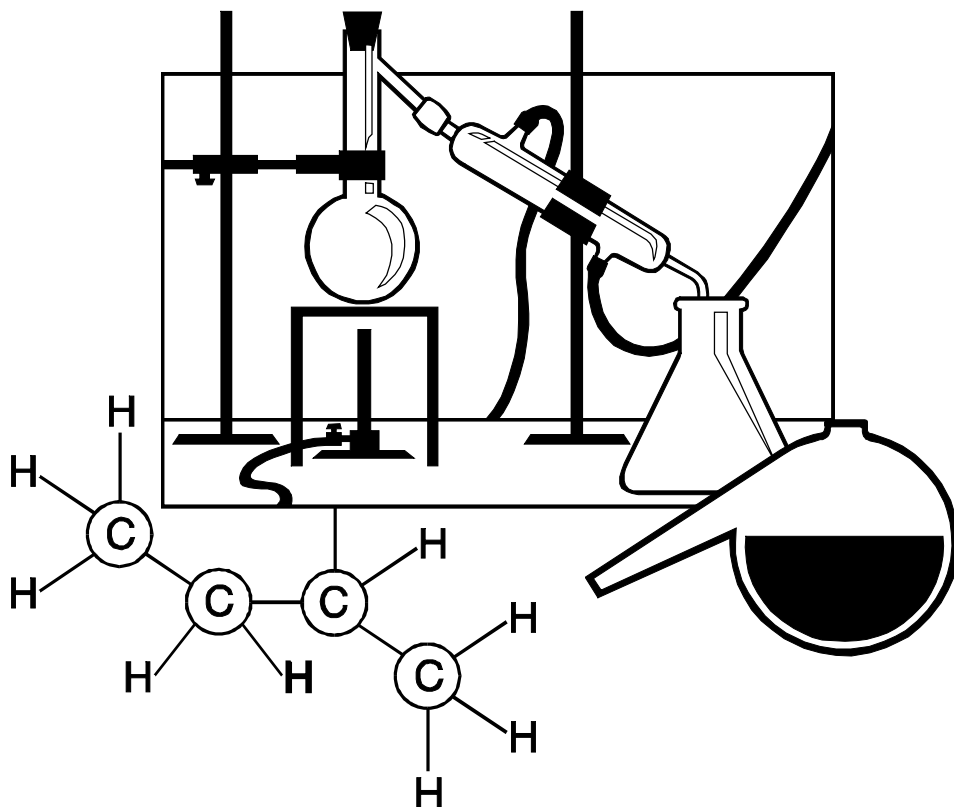


М.А. МАЗИРОВ
Т.А. ТРИФОНОВА

ПРАКТИКУМ ПО АГРОЭКОЛОГИИ

Часть 2. Агрохимия



Министерство образования Российской Федерации
Владимирский государственный университет

М.А. МАЗИРОВ Т.А. ТРИФОНОВА

ПРАКТИКУМ ПО АГРОЭКОЛОГИИ

Часть 2. Агрохимия

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением
университетов России в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по специальностям "Почвоведение" и "Экология"*

Владимир 2001

УДК 635.375

М12

Рецензенты

Доктор биологических наук, академик Российской академии
сельскохозяйственных наук директор Владимирского
научно-исследовательского института сельского хозяйства
А.Л. Иванов

Кандидат химических наук, заведующий лабораторией внедрения
адаптивно-ландшафтных систем земледелия, председатель Владимирского
отделения международного социально-экологического союза
И.Ю. Винокуров

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Владимирского государственного университета

Мазиров М.А., Трифонова Т.А.

М12 Практикум по агроэкологии: В 3 ч. Ч.2. Агрохимия / Владим. гос. ун-т. Влади-
мир, 2001. 137 с.

ISBN 0-00000-000-0

Настоящее издание является второй частью практикума по агроэкологии, рас-
сматривающей вопросы агрохимии. Содержит теоретический материал и практические
работы по следующим темам: определение водорастворимых солей в почве; методы
определения карбонатов, азота, фосфора, калия и гумуса в почве, а также определение
емкости, обмена и состава обменных оснований в почве.

Практикум предназначен для научных работников, экологических служб, студен-
тов, изучающих экологию, почвоведение, грунтоведение и ряд других наук о земле.

Табл. 16. Ил. 6. Библиогр.: 10 назв.

УДК 635.375

ISBN 0-00000-000-0

© Владимирский государственный
университет, 2001

О Г Л А В Л Е Н И Е

В в е д е н и е	3
1. Методы взятия почвенных образцов	5
2. Определение водно-растворимых солей	
в почве	7
Определение актуальной реакции (pH)	8
Определение щелочности	11
Определение хлор-иона	13
Определение сухого остатка	15
Определение кальция	17
Определение магния трилоновым методом	21
Определение серной кислоты	22
Проверка результатов анализа водных вытяжек	24
Качественно-количественное определение засоления	29
3. Методы определения карбонатов и гумуса	
в почве	33
Определение карбонатов кальция и магния	33
Определение общего гумуса	37
Определение гумуса по методу Кнопа	38
Определение гумуса по методу И.В. Тюрина	43
4. Методы определения азота в почве	47
Определение общего азота методом Кьельдаля	48
Определение подвижных форм азота	55
Определение нитратов	58
Определение аммиака	65
5. Методы определения фосфора в почве	68
Извлечение общего фосфора из почвы	71
Определение фосфорной кислоты по методу В.Н. Лоренца	73
Объемный метод определения фосфорной кислоты	76
Определение усвояемых фосфатов	80
Метод углеаммонийной вытяжки	83
Метод углекислой вытяжки	88
Вычисление содержания питательных элементов	91

6. Методы определения калия в почве	93
Выделения калия из почвы	93
Определение калия кобальтнитритным методом в модификации Мильне	95
Углекислый метод определения калия	97
Определение обменного калия в карбонатных почвах по методу П.В. Протасова	99
Определение калия на пламенной фотометре	100
Определение валового фосфора и азота в одной навеске почвы	102
Электрофотометрия	105
Составление расчетных таблиц	108
Расчет по формуле М.А. Мещерякова, 1964 г.	112
7. Методы определения емкости обмена и состава обменных оснований в почве	116
Определение емкости обмена по универсальному методу Гедройца	117
Определение обменного натрия	121
Определение обменных кальция и магния по методу Шмука	123
Определение гипса	124
8. Определение поглощенных оснований в карбонатных засолен- ных и гипсированных почвах.....	128
Принцип метода Пфедфера	129
Определение кальция и магния	130
Определение натрия и калия	130
З а к л ю ч е н и е	133
Рекомендательный библиографический список	134

В в е д е н и е

В первой части учебного пособия излагались основные положения в освоении методов определения агрофизических характеристик почвы, начиная от закладки и описания почвенного разреза, взятия почвенных образцов в полевых условиях, подготовки образцов в полевых условиях и к почвенно-физическим анализам.

Характер развития растений, количество урожая и его качество в значительной мере зависят от обеспечения растений необходимыми элементами питания.

Почва - единственный источник корневого питания культурных растений, и знание основных свойств почвы и процессов, происходящих в ней под влиянием различных естественно-исторических факторов и воздействий человека, позволяет в значительной мере направлять знания и создавать условия, способствующие повышению плодородия почв и обеспечению роста урожайности сельскохозяйственных культур. Поэтому вторая часть учебного пособия посвящена агрохимическим исследованиям.

Изучение элементов питания, находящихся в почве, их динамики методами агрохимического анализа позволяет проникнуть в сущность происходящих процессов и, до некоторой степени, получить представление о размерах потенциального и эффективного плодородия.

Бесперывное снабжение растения нужными ему элементами питания может быть обеспечено наличием их в почве в достаточном количестве и в доступной форме. Обычно это является следствием биологической деятельности и сложных химических процессов, непрерывно, с различной интенсивностью протекающих в почве. Агрохимические анализы почвенных образцов, взятых в различные сроки, дают представление о динамике элементов пищи. Зная характер потребления элементов питания, значение

их на отдельных этапах развития растений и динамику их в почве, можно выявить периоды, когда растения не будут ими обеспечены, т.е. определить сроки внесения удобрений.

Агрохимические анализы почв, проводимые в связи с изучением схем севооборотов, приемов и систем применения удобрений, обработок, поливов и т.д., позволяют установить характер и количественные изменения в содержании основных элементов пищи, происходящие в почве под влиянием этих факторов.

Бесспорным индикатором для суждения о наличии в почве питательных веществ, доступных для растений, является само растение. Однако определение содержания в почве так называемых "усвояемых" форм питательных веществ может оказать большую помощь для корректирования системы применения различных видов удобрений и до некоторой степени их дозировок. Удобрения, внесенные в почву, претерпевают весьма существенные превращения. Агрохимические анализы дают возможность приблизиться к пониманию сущности взаимодействия почвы и удобрений и обосновать применение наилучших видов, приемов и сроков внесения удобрений.

Агрохимические анализы почв также необходимы при проведении любых полевых опытов. С их помощью устанавливается типичность участка, отведенного для опыта, и его однородность по содержанию основных элементов питания.

1. МЕТОДЫ ВЗЯТИЯ ПОЧВЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

Методы взятия почвенных образцов бывают различными в соответствии с целью исследования.

Главная цель этого вида исследования - дать общую характеристику основных химических и физико-химических свойств почвы.

Образцы почв берутся из почвенных разрезов или прикопок по генетическим горизонтам. При этом примерно до глубины 50 - 60 см их следует вырезать в форме параллелепипеда с охватом всей мощности горизонта, в более глубоких горизонтах - в виде куба, в середине выделенного горизонта. Для получения характеристики плодородия пахотного слоя, кроме индивидуальных, необходимо брать и смешанные образцы из 6 - 9 точек пахотного слоя, распределенных около разреза на площади примерно в 200 - 300 м².

Для характеристики основных свойств почв сроки взятия образцов существенного значения не имеют. Однако для сравнимости результатов брать их следует в определенное время (весна, лето, осень).

При изучении изменений основных агрохимических свойств почв на каком-либо участке, происшедших под влиянием длительных воздействий, например, севооборотов, систематического применения удобрений, мелиорации и т.д., образцы из пахотных и подпахотных горизонтов следует брать с поверхности через каждые 5 см. Образцы берутся в 3 - 5-кратной повторности. Из более глубоких горизонтов образцы могут быть взяты буром по установленным, в зависимости от целей исследования, горизонтам. Естественно, что при ровной поверхности поля образец гребня не выделяется, перед анализом одноименные образцы смешиваются.

В связи с тем, что основные агрохимические свойства почв, например, общее содержание калия, азота, фосфора, изменяются медленно, сроки взятия образцов в таких исследованиях могут быть ограничены характеристикой исходного и заключительного положений или одного из них один раз в год в одно и то же строго установленное время.

Изучение пестроты плодородия участка. Пестрота плодородия участка изучается с целью дифференцированного внесения удобрений или

в случае необходимости выявить степень выравненности плодородия участка при размещении полевого опыта.

В этих случаях перед взятием образцов участок следует разбить на квадраты или прямоугольники, особо выделив неровности рельефа и площадки, отличные по состоянию растений. На участке полевого опыта минимальной площадкой является делянка.

На каждой выделенной площадке или делянке из прикопок берутся индивидуальные почвенные образцы, как правило, из пахотного и подпахотного горизонтов.

Результаты анализов наносятся на план участка отдельно для каждой выделенной площади.

Этикетировка. Большое внимание должно быть обращено на этикетировку отбираемых образцов.

Независимо от целей исследования в этикетке должны быть точно указаны: 1) место взятия образца - район, колхоз, бригада, участок, номер опыта, делянка и т.д.; 2) горизонт и номер образца по схеме; 3) дата; 4) фамилия ответственного за взятие образцов.

В случае, если образцы почвы влажные, этикетки должны быть предохранены от смачивания.

Подготовка почвы к анализу. Подготовка образцов почв к анализу зависит от характера предполагаемых исследований.

Для определения нитратов и аммиака образец почвы нужно анализировать немедленно в сыром виде; если образец высохнет, значительная часть аммиака, содержащаяся в почве, может окислиться до нитратов.

Для остальных видов анализа почва высушивается в тени до воздушно-сухого состояния, растирается и полностью пропускается через сито с отверстиями в 1 мм.

Встречающиеся в образце включения или новообразования (галька, друзы гипса, желваки известняка и пр.) следует отделить, взвесить и определить их процентное содержание в почве. Новообразования, кроме того, следует подвергнуть химическому анализу.

Образцы нужно хранить в сухом, чистом от газов и паров помещении. Хранение в лаборатории не допускается.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДНО-РАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ В ПОЧВЕ

Определение содержания в почве водно-растворимых солей, обуславливающих ее засоление, имеет большое значение. Достаточно отметить, что примерно половина орошаемой площади в Средней Азии в той или иной степени засолена. Культурные растения довольно чувствительны к солям и высокой концентрации их не выносят.

Засоление почвы зависит от солености грунтов, уровня грунтовых вод, их минерализации и физико-механических свойств почвы. Однако громадное влияние на мелиоративное состояние земель оказывает деятельность человека. В результате применения агротехнических и мелиоративных приемов (дренаж, промывки, поливы, обработка и т.д.) содержание солей и характер их распределения по профилю значительно изменяются. Особенно большое значение в рассолении почвы имеют лесопосадки вдоль оросителей и посевы трав.

Определение степени и характера засоления необходимо при изучении почвенного покрова и составлении карт, при оценке различных мелиоративных и агротехнических приемов борьбы с засолением и предупреждением его перелогов.

На поливных землях передвижение водно-растворимых солей в общем следует направлению тока воды в почве. В ранние весенние месяцы в связи с интенсивным испарением большие количества солей концентрируются в верхних слоях почвы. При правильном сочетании промывок с агротехническими мероприятиями значительная часть солей вымывается в глубокие слои почвы или, попадая в дренаж или дренированные прослойки, удаляется.

В течение вегетационного периода значительные количества солей могут накапливаться в поверхностном слое почвы, особенно на возвышенных элементах микрорельефа. Водно-растворимые соли, характеризующие засоление, - это соли щелочей, нормальные карбонаты (Na_2CO_3), хлориды (NaCl), сульфаты (Na_2SO_4) и некоторые другие; соли щелочно-земельных оснований - углекислый магний (MgCO_3), бикарбонаты Mg и Ca [$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$], хлориды (MgCl_2 , CaCl_2), сульфат магния (MgSO_4) и средне-растворимая соль сернокислого кальция - гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

В зависимости от качества и количества солей засоление может быть хлоридное, сульфатное или смешанное (хлористо-сульфатное или сульфатно-хлористое).

В отношении катионной части различается засоление натриевое, магниевое и кальциевое.

Степень вредности различных солей для культурных растений неодинакова. Наиболее вредны - $MgSO_4$, $MgCl_2$, $NaCO_3$, менее вредны – Na_2SO_4 , $NaCl$, $NaHCO_3$, особенно - $Ca(HCO_3)_2$ и почти безвреден – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

К солям, встречающимся обычно в количествах, исчисляемых сотыми долями процента, относятся Na_2CO_3 , $MgSO_4$, $NaHCO_3$, $CaHCO_3$; содержание же в почве таких солей, как $NaCl$, Na_2SO_4 , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ может достигать нескольких процентов.

При анализе засоления в водной вытяжке обычно определяют: 1) pH; 2) щелочность, вызываемую нормальными карбонатами и общую; 3) хлор-ион; 4) серную кислоту; 5) кальций; 6) магний; 7) сумму воднорастворимых веществ (сухой остаток).

При необходимости получить примерное суждение о степени и характере засоления ограничиваются качественно-количественными определениями: 1) щелочности, вызываемой нормальными карбонатами, и общей щелочности; 2) хлор-иона; 3) серной кислоты.

Определение актуальной реакции (pH)

Соли, основания и кислоты в водном растворе диссоциируют на ионы. В зависимости от свойств растворенных веществ (кислые и щелочные) изменяется соотношение между водородными и гидроксильными ионами, что и определяет реакцию раствора.

Чистая вода нейтральна и в очень незначительном количестве диссоциирована на ионы H^+ и OH^- , причем концентрация их в воде одинакова. При температуре 22 °С константа диссоциации воды равна:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} = 10^{-7} \cdot 10^{-7},$$

откуда $H^+ = 10^{-7}$, или $-lg[H^+] = 7$.

Показатель степени, выражающий концентрацию водородных ионов, принято обозначать символом рН и выражать в виде логарифма, взятого с обратным знаком. Таким образом, концентрация водородных ионов воды с нейтральной реакцией будет иметь $\text{pH} = 7$. При подкислении раствора увеличивается концентрация водородных ионов, то есть уменьшается показатель степени, в связи с чем уменьшается и его рН. Из этого следует, что в кислом интервале показания рН будут ниже 7, щелочном - выше.

Реакция почвенного раствора (рН) имеет большое значение в жизни растений и микроорганизмов. Она зависит от состава почвы и направления почвообразовательных процессов. В то же время она определяет и многие агрохимические, микробиологические и физико-химические свойства почвы.

На почвах слабокарбонатных или содержащих высокие количества органического вещества встречается слабокислая реакция почвенного раствора с рН около 6,6.

Почвы солонцеватые, содержащие большое количество натрия в составе поглощенного комплекса, характеризуются щелочной реакцией и имеют $\text{pH} = 8,2$ и даже 8,4. Засоленные почвы пустынь характеризуются более щелочной реакцией, чем почвы предгорий. В отдельных случаях среди засоленных почв могут встречаться почвы, содержащие Na_2CO_3 , для них также свойственна резко щелочная реакция почвенного раствора. По профилю рН изменяется слабо, однако на поливных землях наблюдается тенденция к некоторому уменьшению его с глубиной, то есть к относительному подкислению.

В течение вегетационного периода рН почвенного раствора может несколько изменяться, но благодаря высокой буферности карбонатных почв по отношению к водородному иону изменения эти невелики.

Определяется рН обычно в водной или солевой вытяжке (1 н. раствором КС1). В последнем случае водород из поглощающего комплекса вытесняется катионом применяемой соли, в связи с чем определяется рН обменной кислотности.

Однако в растворе 1 н. КС1 растворимость карбонатов щелочно-земельных оснований увеличивается, вследствие чего солевая вытяжка вряд ли имеет какие-либо преимущества перед водной. Кроме того, эти

почвы насыщены основаниями и ожидать в них наличия поглощенного водорода в значимых величинах мало вероятно. Это не может быть отнесено к почвам высокогорных областей, среди которых могут встречаться почвы бескарбонатные и имеющие слабокислую реакцию.

Постановка водных вытяжек производится на дистиллированной воде, из которой длительным кипячением предварительно удаляется углекислота. Сохраняют эту воду в колбе, закрытой пробкой с хлоркальциевой трубкой, наполненной натронной известью. Следует иметь в виду, что обычная дистиллированная вода содержит большое количество углекислоты и будет способствовать растворению почвенных карбонатов кальция.

Подготовка вытяжки.

1. 20 г почвы помещают в колбу Эрленмейера на 100 мл и заливают 50 мл прокипяченной и охлажденной дистиллированной водой. Колбу закрывают пробкой или ватой, хорошо встряхивают и оставляют до следующего дня.

2. По истечении срока настаивания пипеткой отбирают из колбы необходимое количество прозрачного раствора для определения рН.

Определять рН можно при помощи буферных смесей Зоренсена - Кларка или электрометрически - с помощью потенциометра. При потенциометрическом определении не следует пользоваться хингидроном, так как в щелочном интервале он разлагается.

Количественное определение водно-растворимых солей. Приготовление водных вытяжек.

1. 50 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями в 1 мм, переносят в склянку вместимостью 400 - 500 мл, заливают 250 мл воды и встряхивают в течение 5 минут.

2. Вытяжку фильтруют через складчатый плотный фильтр. При фильтровании почву целесообразно перенести на воронку, в этом случае фильтр быстро забивается и фильтрат получается прозрачным.

По окончании фильтрации приступают к анализам в следующем порядке: 1) определение щелочности нормальных карбонатов; 2) общей ще-

лочности; 3) хлор-иона; 4) сухого остатка; 5) кальция; 6) серной кислоты; 7) магния.

Необходимо убедиться в чистоте применяемых реактивов.

Определение щелочности

Водные почвенные вытяжки в зависимости от характера почв могут быть кислыми, нейтральными или щелочными.

Щелочность вытяжек обуславливается наличием в них солей сильных оснований и слабых кислот, кислотность - солями слабых оснований и сильных кислот.

Некоторые почвы характеризуются щелочностью, вызванной бикарбонатом щелочных земель. Исключение могут составлять лишь почвы высокогорных областей, в которых могут встречаться выщелоченные горизонты (с признаком подзолообразования). В зависимости от характера солей различают четыре вида щелочности:

- 1) щелочность, вызываемая нормальными карбонатами щелочей (Na_2CO_3);
- 2) щелочность, вызываемая бикарбонатами щелочей (Na_2HCO_3);
- 3) щелочность, вызываемая бикарбонатами щелочно-земельных металлов [$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$];
- 4) общая щелочность.

В большинстве случаев при анализе водной вытяжки ограничиваются определениями щелочности, вызываемой нормальными карбонатами, и общей щелочности.

Определение щелочности, вызываемой нормальными карбонатами. Определение заключается в титровании вытяжки серной кислотой в присутствии фенолфталеина: $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, по количеству которой судят о наличии в почве нормальных карбонатов.

Ход анализа.

1. В два небольших стаканчика отмеряют по 25 мл вытяжки.

2. В один из стаканчиков прибавляют 1 - 2 капли фенолфталеина. В присутствии нормальных карбонатов вытяжка примет красновато-розовую окраску.

3. Оттитровывают нормальные карбонаты 0,01 н. раствором H_2SO_4 до исчезновения окрашивания. Для точности определения конца титрования рядом с титруемым стаканчиком ставят другой стаканчик с таким же объемом вытяжки и такого же размера.

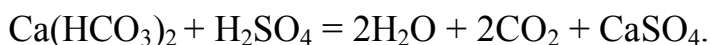
Результаты подсчитываются по формуле

$$x = \frac{a \cdot \phi \cdot 2 \cdot 0,0003 \cdot E \cdot 100 \cdot K}{M \cdot H},$$

где a - количество 0,01 н. H_2SO_4 , пошедшее на титрование с фенолфталеином, мл; ϕ - поправка на нормальность (фактор) 0,01 н. H_2SO_4 ; E - объем водной вытяжки, мл; M - объем вытяжки, взятой на титрование, мл; 100 - перевод в проценты; H - навеска почвы, г; K - коэффициент перевода на абсолютно сухую почву; 0,0003 - перевод на CO_3 (1 мл 0,01 н. H_2SO_4 соответствует 0,0003 г CO_3).

Определение общей щелочности.

Метод заключается в титровании вытяжки 0,01 н. H_2SO_4 в присутствии метилоранжа:



Ход анализа.

1. По окончании титрования нормальных карбонатов, а при их отсутствии – непосредственно после добавления фенолфталеина, в те же стаканы приливают по 1 - 2 капли метилоранжа.

2. Оттитровывают вытяжки 0,01 н. H_2SO_4 до появления розовой окраски.

Для точности титрования рядом с титруемым стаканчиком необходимо иметь другой стаканчик такого же объема и с тем же количеством вытяжки и индикатора. Стаканчики ставятся рядом на листе белой бумаги.

Титрование ведется до изменения цвета жидкости в титруемом стакане.

3. Результаты подсчитываются по формуле

$$x = (a + b) \frac{0,00061 \text{ E} \cdot 100 \text{ K}}{\text{M H}},$$

где x - общая щелочность, в процентах на абсолютно сухую почву; a - количество 0,01 н. H_2SO_4 , пошедшее на титрование с фенолфталеином, мл; b - количество 0,01 н. H_2SO_4 , пошедшее на титрование с метилоранжем, мл; 0,00061 - перевод на HCO_3 (1 г 0,01 н. H_2SO_4 соответственно 0,00061 г HCO_3).

Остальные обозначения те же, что и при пересчете щелочности, вызываемой нормальными карбонатами.

Результаты анализа почв оформляют в виде таблицы "Форма записи".

Форма записи

Характеристика образца	Номер образца	Горизонт, см	Количество вытяжки, взятой на титрование, мл	Титрование с фенолфталеином		Титрование с метилоранжем. Пошло 0,01 н. H_2SO_4	Общая щелочность, %
				пошло 0,01 н. H_2SO_4 , мл.	CO_3 , %		

Примечание. Если водные вытяжки окрашены, для определения щелочности приходится брать малые объемы и перед титрованием разводить прокипяченной водой.

Необходимые реактивы.

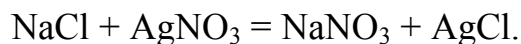
1. 0,01 н. раствор серной кислоты.
2. Метилоранж - 0,05 г растворить в 100 мл воды.
3. Фенолфталеин - 1 г растворить в 100 мл 90%-го этилового спирта.

Определение хлор-иона

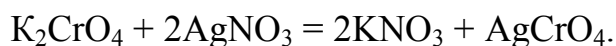
Хлор-ион в засоленных почвах содержится, главным образом, в виде водно-растворимых соединений NaCl и значительно реже - в виде MgCl_2 и CaCl_2 . Почти все указанные соли, даже в небольших количествах, вредны

для растений. Определение хлор-иона проводят обычно на засоленных почвах для характеристики количества и характера засоления.

Метод Мора. Определение заключается в титровании хлоридов раствором азотнокислого серебра в присутствии в качестве индикатора 10%-го раствора среднего хромовокислого калия:



После осаждения хлор-иона в виде хлористого серебра избыток AgNO_3 вступает в реакцию с хромовокислым калием и образует хромовокислое серебро, имеющее характерный красно-бурый осадок:



Ход анализа.

1. От 5 до 50 мл вытяжки (в зависимости от показания качественной пробы на хлор) помещают в небольшую фарфоровую чашку или химический стаканчик.

2. Нейтрализуют вытяжку 0,01 н. раствором H_2SO_4 на основании проведенного ранее определения щелочности (или кислотности).

3. Приливают в чашечки по 1 мл 10%-го раствора среднего хромовокислого калия.

4. Вытяжку титруют, помешивая содержимое стеклянной палочкой, 0,01 н. раствором азотнокислого серебра до появления красноватой окраски. Для более точного определения конца титрования рядом с титруемой чашечкой помещают другую с таким же объемом вытяжки и хромовокислого калия.

При больших и малых количествах хлора конец реакции установить трудно, так как при больших количествах образуются хлопья AgCl , смешивающиеся с хромовокислым серебром, при малых - плохо заметен переход окраски.

В первом случае необходимо пользоваться более крепким раствором азотнокислого серебра или разводить вытяжку, пользуясь для титрования ее частью. Это следует учесть при расчетах. Во втором случае вытяжку сгущают выпариванием.

5. Вычисление содержания хлора производится по формуле

$$x = \frac{a \cdot \phi \cdot 0,00035 \cdot E \cdot 100 \cdot K}{M \cdot H},$$

где x - содержание хлора в процентах на абсолютно сухую почву; a - количество 0,01 н. AgNO_3 , пошедшее на титрование взятого объема вытяжек, мл; ϕ - поправка на нормальность раствора AgNO_3 , фактор; 0,00035 - этому количеству граммов Cl соответствует 1 мл 0,01 н. AgNO_3 ; M - объем вытяжки, взятой на определение, мл; H - навеска почвы, г; E - общий объем вытяжки, мл; 100 - перевод в проценты; K - коэффициент перевода на абсолютно сухую почву.

Результаты анализа оформляют в виде таблицы "Форма записи".

Форма записи

Характеристика образца	Горизонт, см	Номер образца	Количество вытяжки, взятое на титрование, мл	Пошло на титрование AgNO_3 , мл	Cl , %

Необходимые реактивы.

1. 10%-ный раствор среднего хромовокислого калия (K_2CrO_4).
2. 0,01 н. раствор серной кислоты.
3. 0,01 н. раствор азотнокислого серебра.

Определение сухого остатка

Сухой остаток является суммой водно-растворимых минеральных и органических соединений почвы. Он определяется для получения характеристики общего засоления почв и проверки результатов анализа водных вытяжек. Метод определения заключается в выпаривании части вытяжки и учете полученного остатка после высушивания в термостате.

Необходимо иметь в виду, что сухой остаток в ряде случаев не дает точного отражения всей суммы солей. Под влиянием выпаривания и высушивания изменяется состав некоторых солей, например, бикарбонаты

переходят в карбонаты, хлориды кальция и магния могут подвергнуться гидролитическому расщеплению и потерять некоторую часть хлор-иона и т.д.

Ход анализа.

1. 25 - 100 мл вытяжки помещают в пронумерованный и взвешенный тигель или фарфоровую чашку.

2. Выпаривают содержимое чашек или тиглей досуха на водяной бане.

3. Просушивают чашки или тигли с сухим остатком в сушильном шкафу при 105 °С до постоянного веса (около трех часов).

4. Чашки или тигли остужают в эксикаторе и взвешивают.

5. Подсчет сухого остатка (x) производится по формуле (на абсолютно сухую почву):

$$X = \frac{(a - b) E \cdot 100 K}{M N},$$

где *a* - вес чашки или тигля с остатком, г; *b* - вес чашки или тигля, г; *M* - объем вытяжки, взятой на выпаривание, мл; *E* - общий объем вытяжки, мл; *N* - навеска почвы, г; 100- перевод в проценты; *K* - коэффициент перевода на абсолютно сухую почву.

Результаты анализа оформляют в виде таблицы "Форма записи".

Форма записи

Характеристика почвы	Номер образца	Горизонт, см	Объем вытяжки, взятой на выпаривание, мл	Вес чашки или тигля с осадком, г	Вес чашки или тигля без осадка, г	Вес сухого остатка, г	Сухой остаток, %	Номер чашки или тигля

Определение кальция

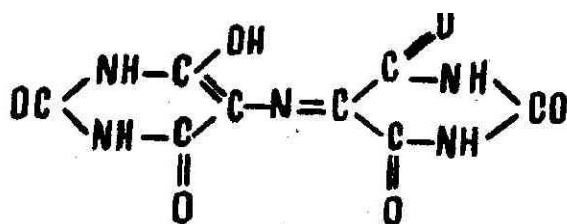
Наличие в почве водно-растворимых солей кальция и характер их соединений имеют большое значение для характеристики почвы. От наличия воднорастворимых солей кальция зависит подвижность органического вещества почвы и состав почвенного поглощающего комплекса; кальций обладает способностью коагулировать органические и минеральные соли. Определение кальция на засоленных почвах необходимо для суждения о степени и характере засоления.

В незасоленных почвах кальций находится, главным образом, в форме азотнокислого кальция, бикарбоната и, в небольших количествах, в форме монофосфатов. В засоленных почвах, кроме этих соединений, имеются хлориды и сульфаты (гипс). Последняя соль среднерастворима в воде и полностью в водную вытяжку не переходит.

Определение кальция трилоновым методом. Трилон Б - натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты образует со многими двух- и трехвалентными катионами растворимые в воде внутрикомплексные соединения.

В качестве индикатора при определении кальция трилоновым методом используется мурексид, дающий с ионами кальция непрочно окрашенное соединение.

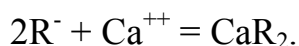
Мурексид - аммонийная соль пурпурной кислоты имеет следующее строение:



В щелочной среде молекула мурексида диссоциирует с образованием аниона пурпурной кислоты, который окрашен в лиловый цвет:



При наличии ионов кальция в исследуемых вытяжках анионы пурпурной кислоты вступают с ними в реакцию:



В результате этой реакции вытяжка окрашивается в красный цвет.

При титровании окрашенной в красный цвет вытяжки растворами трилона Б в эквивалентной точке происходит характерное изменение цвета раствора от красного к лиловому.

Ход анализа.

1. 25 - 60 мл вытяжки (в зависимости от содержания в ней кальция) с помощью пипетки переносят в коническую колбу вместимостью на 250 мл и приливают такое количество дистиллированной воды, чтобы общий объем анализируемой жидкости составил 100 мл.

2. В колбу опускают кусочек индикаторной бумаги конго и по каплям приливают соляную кислоту, разведенную 1 : 1, до перехода окраски бумаги в сине-фиолетовый цвет.

3. К исследуемой подкисленной жидкости добавляют 5 мл 2 н. раствора едкого натра. Колбу взбалтывают и из капельницы приливают 3 - 5 капель индикатора мурексида.

4. После добавления индикатора к испытуемому раствору его немедленно титруют раствором трилона Б до полного перехода окраски от красного цвета к неизменному фиолетовому (фиалковому).

При больших количествах кальция в испытуемой жидкости используется раствор трилона Б - 0,05 н., а при малых количествах - 0,01 н.

5. Подсчеты содержания кальция производятся по формуле

$$x = \frac{a \cdot c \cdot E \cdot 100 \cdot K}{M \cdot H},$$

где x - содержание кальция в процентах к весу почвы; a - количество раствора трилона Б определенной нормальности, пошедшее на титрование, мл; c - количество граммов кальция, которому соответствует 1 мл раствора трилона Б 0,01 н. отвечает 0,0002 г Са, а 1 мл раствора трилона Б 0,05 н. - 0,001 г Са; E - общий объем приготовленной вытяжки, мл; M - объем вытяжки, взятой на определение, мл; H - навеска почвы; 100 - перевод в проценты; K - коэффициент перевода на абсолютно сухую почву.

Необходимые реактивы и их приготовление.

1. *Состав готового набора:*

- а) трилон Б;
- б) хромоген черный ЕМ-00;
- в) кислотный хром темно-синий;
- г) сульфат магния (фиксанал);
- д) мурексид.

2. *Дистиллированная вода.* Для приготовления реактивов и разбавления исследуемых проб вытяжки, а при более точных исследованиях и для приготовления самих вытяжек необходима высококачественная дистиллированная вода, не содержащая даже следов меди. Необходимо пользоваться водой, перегнанной в стеклянном аппарате.

В лабораториях обычная дистиллированная вода, как правило, не содержит следов меди, а поэтому, не делая повторной перегонки, нужно пользоваться ею.

3. *Растворы трилона Б.* Для приготовления растворов трилона Б берутся следующие навески:

- а) при приготовлении 0,01 н. - 1,86 г трилона Б;
- б) при приготовлении 0,05 н. - 9,3 г трилона Б.

Установка титров раствора трилона Б производится путем титрования этими растворами определенного объема раствора сульфата магния, в качестве индикатора используется хромоген черный ЕМ-00 или кислотный хром темно-синий.

Для установки титра раствора трилона Б 0,01 н. берется 10 мл 0,01 н. раствора соли магния. В этом случае лучше пользоваться индикатором хромом темно-синим как наиболее чувствительным. А для установки титра раствора трилона Б 0,05 н. берется 50 мл раствора соли магния.

Взятый объем раствора соли магния доводят дистиллированной водой до 100 мл, приливают в раствор 5 мл аммиачного буферного раствора, 5 - 7 капель одного из хромовых индикаторов и медленно титруют раствором трилона Б соответствующей концентрации при интенсивном перемешивании до отчетливого изменения цвета раствора.

Поправочный коэффициент (титр) раствора трилона Б к определенной нормальности вычисляют по формуле

$$\text{ф трилона Б} = \frac{10 \cdot \text{ф соли магния}}{a},$$

где 10 - количество раствора соли магния 0,01 н, мл; a - количество трилона Б, пошедшее на титрование, мл; ф - раствор соли магния при приготовлении его из фиксанала-1.

4. *Буферный раствор.* 20 г химически чистого хлористого аммония растворяют в 500 мл дистиллированной воды, добавляют к раствору 100 мл 25 %-го аммиака и доводят его до 1 литра дистиллированной водой.

5. *Раствор соли магния.* Содержимое одной ампулы фиксанала (1,2325 г сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л.

6. *Растворы индикаторов:*

а) 0,03 г мурексида растворяют в 10 мл дистиллированной воды и сохраняют в темном месте. Срок годности индикатора не более 4 дней;

б) 0,5 г хромогена черного ЕМ-00 или кислотного хрома темно-синего растворяют в 20 мл аммиачного буферного раствора и доводят до 100 мл этиловым спиртом.

Раствор хромогена черного ЕМ-00 может использоваться не более 10 дней с момента приготовления.

7. *Раствор HCl (1 : 1).* 100 мл концентрированной соляной кислоты приливают к 100 мл дистиллированной воды. Форма записи результатов анализа такая же, что и при определении кальция методом осаждения его щавелекислотным аммонием. В графе расхода KMnO_4 , пошедшего на титрование, указывается количество трилона Б и концентрация раствора.

Если требуется определить в вытяжке содержание Mg, то определение его ведется в той же колбе, в которой проводилось определение кальция. Ход дальнейшего анализа смотри в разделе "Определение магния".

Определение магния трилоновым методом

При определении магния трилоновым методом используются те же реактивы, что и при определении кальция. В качестве индикатора используют хромоген черный ЕМ-ОО.

Ход анализа.

1. Вытяжку (после определения в ней кальция) подкисляют соляной кислотой (1 : 1) до перехода окраски бумаги конго в сине-фиолетовый цвет. Через некоторое время, когда вытяжка обесцветится полностью, что ускоряется при ее нагревании до температуры 40 - 50°, избыток кислоты нейтрализуют буферным раствором до перехода окраски бумаги конго от сине-фиолетовой до красной.

2. К нейтрализованному раствору приливают 10 мл буферного раствора и 5 - 6 капель индикатора и медленно при интенсивном помешивании титруют раствором трилона Б 0,05 н. Конец титрования наступает при переходе окраски раствора от красной через фиолетовую к синей.

3. Подсчеты содержания магния производят по формуле

$$x = \frac{a \cdot \phi \cdot 0,00061 \cdot E \cdot 100 \cdot K}{M \cdot N},$$

где x - содержание магния в процентах к весу почвы; a - количество раствора трилона Б 0,05 н., пошедшее на титрование, мл; 0,00061 - количество граммов магния, которому соответствует 1 мл раствора трилона Б 0,05 н.; E - общий объем вытяжки; 100 - перевод в проценты; K - коэффициент перевода на абсолютно сухую почву; M - объем вытяжки, взятый на определение магния, мл; N - навеска почвы; ϕ - раствор соли магния при приготовлении его из фиксаля-1.

Необходимые реактивы и их приготовление. Смотри необходимые реактивы для определения кальция трилоновым методом.

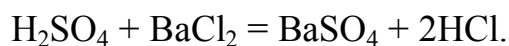
Определение серной кислоты

Серная кислота находится в почвах главным образом в виде солей сернокислого магния, сернокислого натрия (глауберова соль) и сернокислого кальция (гипс). Первые две соли достаточно хорошо растворимы в воде. Содержание их в почве и передвижение по профилю в значительной мере обусловлены водным режимом почвы. Обе соли вредны для растений, особенно сернокислый магний.

Сернокислый кальций - это соль среднерастворимая в воде, при наличии больших количеств в почве обычной водной вытяжкой, при отношении почвы к воде 1 : 5, нацело не извлекается. По характеру влияния на культурные растения эта соль резко отличается от предыдущих.

Содержание серной кислоты в водной вытяжке позволяет судить о размерах и характере засоления почвы. Определяется серная кислота в почве весовым или объемным методом (в зависимости от оборудования лаборатории).

Весовой метод определения серной кислоты. В принципе метода лежит осаждение серной кислоты при нагревании 10 %-ным раствором хлористого бария:



Выпавший осадок отфильтровывается, отмывается от избытка хлористого бария и других солей горячей водой, подкисленной соляной кислотой, и прокаливается. По весу осадка производится пересчет на ион SO_4 .

Ход анализа.

1. 10 - 50 мл водной вытяжки (в зависимости от ожидаемого содержания серной кислоты) переносят в химический стакан вместимостью 100 - 150 мл.

2. Во избежание выпадения других солей бария при добавлении BaCl_2 вытяжку необходимо предварительно подкислить соляной кислотой.

Осаждение должно проводиться из растворов с небольшим содержанием серной кислоты, в противном случае вытяжку следует развести и

взять часть ее на определение, учтя это при подсчетах результатов анализа. При нейтрализации вытяжки необходимо избегать избытка соляной кислоты.

3. Вытяжку нагревают до кипения, приливают при помешивании 10 мл кипящего 10%-го раствора хлористого бария. Кипячение продолжают еще несколько минут, после чего стакан покрывают часовым стеклом и оставляют на горячей водяной бане на 4 часа.

4. После испытания на полноту осаждения раствор фильтруют и осадок промывают кипящей водой, подкисленной соляной кислотой до исчезновения в промывных водах реакции на барий (проверяют разбавленной серной кислотой).

5. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый или платиновый тигель (предварительно прокаленный и взвешенный) просушивают, озоляют на слабом огне (можно пользоваться электрическими плитками) и прокаливают.

При озолении на сильном пламени в присутствии органического вещества сернокислый барий может восстановиться до сернистого.

6. После прокаливания тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

7. Вычисление результатов производится по формуле

$$x = \frac{a \cdot 0,4114 \cdot E \cdot 100 \cdot K}{M \cdot H},$$

где x - содержание SO_4 , % на абсолютно сухую почву; a - вес осадка, г; M - объем вытяжки, взятой для осаждения серной кислоты, мл; E - объем водной вытяжки, мл; H - навеска почвы, г; 100 - перевод в проценты; K - коэффициент перевода на абсолютно сухую почву; 0,4114 - коэффициент перевода на SO_4 ($BaSO_4$ имеет молекулярный вес 233,44 и SO_4 - 96,06,

откуда при пересчете из $BaSO_4 - SO_4 = \frac{96,06}{233,46} = 0,4114$).

Результаты анализа оформляют в виде таблицы "Форма записи".

Форма записи

Характеристика образца	Номер образца	Горизонт, см	Объем вытяжки, взятой на осаждение, мл	Номер тигля	Вес тигля с осадком, г	Вес тигля без осадка, г	Вес осадка, г	SO ₄ , %

Проверка результатов анализа водных вытяжек

Наиболее простой метод проверки заключается в сопоставлении количества определенных анионов с катионами и суммы их с сухим остатком.

Количество анионов сопоставляется с катионами после предварительного перевода их в миллиэквиваленты, для чего полученные результаты умножают на 1000 (переводят в миллиграммы) и делят на эквивалентные веса (для хлора - 35,5, серной кислоты - 48, кальция - 20, магния - 12,16 и общей щелочности - 61). Если в вытяжке натрий и калий не определялись, сумма эквивалентов анионов - щелочности, хлора и серной кислоты - должна быть больше суммы миллиэквивалентов катионов - кальция и магния.

Сумма катионов и анионов, выраженная в процентах, должна быть меньше сухого остатка или, во всяком случае, не превышать его.

Полагают, что количество анионов в миллиэквивалентах, превышающее количество катионов, должно быть отнесено к щелочам; щелочные элементы условно принято рассчитывать только на натрий. Количество натрия (в процентах) в этом случае составит разницу суммы миллиэквивалентов анионов и миллиэквивалентов катионов, умноженную на эквивалент натрия (23) и поделенную на 1000 (перевод из миллиграммов в граммы).

После подобного пересчета сумма катионов и анионов, выраженная в процентах, не должна значительно отличаться от сухого остатка. Расхождения при таком сопоставлении могут вызываться потерей некоторых анионов за счет гидролиза при выпаривании и высушивании сухого остатка. В этом случае результаты анализа сухого остатка будут несколько ниже, чем сумма анионов и катионов.

Обратное положение может произойти из-за условности пересчета щелочей на натрий, в то время как некоторая часть щелочей может принадлежать и калию. Кроме того, в результатах анализа не учитывается и кристаллизационная вода.

Отмеченные неточности обычно сравнительно невелики, а потому описанным методом можно широко пользоваться для проверки результатов анализа водной вытяжки (табл. 1).

Таблица 1

Результаты анализа водной вытяжки

CO ₃	HCO ₂	Cl	SO ₄	Mg	Ca	Сухой остаток
в процентах						
нет	0,037	0,124	0,442	0,016	0,176	0,886
в миллиэквивалентах на 100 г почвы						
-	0,60	3,49	9,20	1,33	8,80	

Сумма - м-эquiv
анионов - 13,29
катионов - 10,13

Таким образом, сумма миллиэквивалентов катионов не превышает сумму миллиэквивалентов анионов; сумма анионов и катионов, выраженная в процентах, равна 0,795, то есть не превышает сухого остатка.

Количество щелочей (в процентах) в пересчете на натрий составит $13,29 - 10,13 = 3,16\%$, откуда $\frac{3,16 \cdot 23}{1000} = 0,072\%$ натрия. Прибавляя полученное количество натрия к сумме анионов и катионов, получим $0,795 + 0,072 = 0,867\%$; сухой остаток равен $0,886\%$.

Пересчет результатов анализа водной вытяжки на соли. Качественный состав солей оказывает большое влияние на физико-химические свойства почвы, развитие растений и урожай. В значительной мере состав солей определяет и характер проводимых агрономелиоративных мероприятий.

Чтобы получить представление о качественном составе солей, обычно результаты анализа водной вытяжки пересчитывают на соли. В принципе этот пересчет основан на связывании катионов с анионами в порядке увеличения растворимости образуемых солей.

Порядок вычислений.

Химические вещества и отдельные ионы вступают во взаимодействие в эквивалентных количествах. Переводом в эквиваленты все ионы приводятся как бы к общему знаменателю, что значительно облегчает дальнейшие вычисления. Для удобства эквиваленты выражают в миллиграммах (при выражении результатов в грамм-эквивалентах получаются многозначные дроби). Соответствующие вычисления производятся в следующем порядке.

1. Результаты анализа водных вытяжек переводят в миллиэквиваленты, для чего процентное содержание иона надо разделить на его эквивалентный вес и умножить на 1000 (миллиэквиваленты можно вычислить не делением на эквивалентный вес, а умножением на коэффициент, представляющий обратную величину, полученную делением валентности иона на его вес; например, для Ca $2 : 40 = 0,05$, полученный коэффициент умножается на 1000).

2. Вычисляют количество кальция, связанного в виде бикарбоната, для чего из общей щелочности вычитают щелочность нормальных карбонатов $0,60 - 0,33 = 0,27$; таким образом, для связывания общей щелочности необходимо $0,27$ м/экв кальция. Количество HCO_3 и Ca, связанных в виде бикарбоната, выражают в процентах, умножив полученный миллиэквивалент на эквивалент этих ионов и разделив на 1000.

Общее количество $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ складывается из суммы полученных ионов: $0,016 + 0,0054 = 0,0214$ %.

В случае недостатка кальция для связывания общей щелочности пе-

решения производят таким же способом на $Mg(HCO_3)_2$, а при недостатке магния - на $NaHCO_3$. Количество миллиэквивалентов кальция, связанного с HCO_3 , вычитают из его общего количества, выраженного в тех же величинах: $8,80 - 0,27 = 8,53$ м/экв (табл. 2).

Таблица 2

Результаты анализа водной вытяжки

CO_3	HCO_2	Cl	SO_4	Mg	Ca	Сухой остаток
в процентах						
0,01	0,037	0,124	0,442	0,176	0,016	0,886
эквивалент веса ионов						
30	61	35,5	48,0	20,0	12,1	
в миллиэквивалентах на 100 г почвы						
0,33	0,60	3,49	9,20	8,8	1,32	

3. Вычисляют количество кальция, связанного с серной кислотой.

В приведенном примере серной кислоты больше, чем кальция (9,2 м/экв против 8,53). Таким образом, весь кальций связан в виде гипса:

$$\frac{8,53 \cdot 20}{1000} = 0,170 \% \text{ Ca.}$$

Количество же серной кислоты составит

$$\frac{8,53 \cdot 48}{1000} = 0,409 \%$$

или $0,170 + 0,409 = 0,579 \%$ гипса ($CaSO_4$).

Если при связывании кальция с серной кислотой окажется избыток кальция, его связывают с хлором в виде $CaCl_2$.

Остаток серной кислоты после связывания с кальцием составит $9,20 - 8,53 = 0,67$ м/экв.

4. Оставшуюся серную кислоту связывают с магнием. Миллиэквивалент магния - 1,32. Таким образом, с серной кислотой свяжется лишь часть

его, равная оставшимся миллиэквивалентам серной кислоты, то есть 0,67. Содержание магния и серной кислоты, связанных в виде $MgSO_4$, составит:

$$\frac{0,67 \cdot 48}{1000} = 0,032 \% SO_4,$$

$$\frac{0,67 \cdot 12,1}{1000} = 0,008 \% Mg \text{ или } 0,032 + 0,008 = 0,04 \% MgSO_4.$$

В случае избытка серную кислоту связывают в виде Na_2SO_4 . Количество оставшегося магния составит $1,32 - 0,67 = 0,65$ м/экв.

1. Оставшийся магний связывают с хлором в виде $MgCl_2$:

$$\frac{0,65 \cdot 12,1}{1000} = 0,007 \% Mg,$$

$$\frac{0,65 \cdot 35,5}{1000} = 0,023 \% Cl \text{ или } 0,007 + 0,024 = 0,031 \% MgCl_2.$$

Количество оставшегося хлора составит $3,49 - 0,65 = 2,84$ м/экв.

6. Оставшийся хлор связывают натрием в виде $NaCl$. Анализ натрия в водных вытяжках не производят, количество его определяется наличием свободных анионов (в данном случае по хлору).

$$\frac{2,84 \cdot 23}{1000} = 0,065 \% Na,$$

$$\frac{2,84 \cdot 35,5}{1000} = 0,100 \% Cl \text{ или } 0,065 + 0,100 = 0,165 \% NaCl.$$

7. Вычисляют количество натрия, необходимое для образования нормальных карбонатов щелочей:

$$\frac{0,33 \cdot 23}{1000} = 0,007 \% \text{ Na.}$$

Содержание Na_2CO_3 (соды) составит $0,01 + 0,007 = 0,017 \%$.

Определяют сумму вычисленных солей в процентах:

$$\text{Ca}(\text{HCO}_3) - 0,0214 + \text{CaSO}_4 - 0,579 + \text{MgSO}_4 - 0,040 + \text{MgCl}_2 - 0,031 + \\ + \text{NaCl} - 0,165 + \text{Na}_2\text{CO}_3 - 0,017 = 0,08534.$$

Сумма солей не должна отличаться от сухого остатка более чем на 10 - 15 %, в противном случае пересчеты необходимо проверить. Отклонения суммы солей от сухого остатка могут быть за счет кристаллизационной воды, не учтенной при вычислениях и условности перевода щелочей на натрий.

Пересчеты на соли дают общее представление о наличии основных видов солей, однако методы пересчета условны и в отдельных случаях не отражают истинного положения.

Главный недостаток метода - трудность определения очередности связывания катионов с анионами.

Основываться лишь на растворимости солей в воде недостаточно. В почве находятся различные сложные комбинации солей, которые значительно изменяют растворимость отдельных солей в чистой воде.

Качественно-количественное определение засоления

Для примерного суждения о засолении почв пользуются качественно-количественными определениями хлора, серной кислоты и щелочности. Принцип определения хлора и серной кислоты основан на сравнении мутности, появляющейся от добавления к вытяжке реактивов, осаждающих указанные анионы (азотнокислое серебро и хлористый барий) с образцовыми растворами, обработанными таким же способом.

Приготовление образцовых растворов. Образцовые растворы готовятся в разных концентрациях, соответствующих определенным количествам веществ, содержащихся в почве. При отношении почвы к воде как 1 : 5 в литре образцовых растворов должно содержаться следующее количество (в граммах на литр) хлористого натрия (при определении Cl): I - 0,0328; II - 0,1638; III - 0,3276 или серной кислоты (при определении SO₄): I - 0,204; II - 1,052; III - 2,044, IV - 3,066.

Для приготовления крепкого (III) образцового раствора 0,3276 г NaCl растворяют в воде и доводят в мерной литровой колбе до метки. Средний образцовый раствор (II) приготавливается разведением вдвое крепкого раствора (250 мл крепкого раствора развести до 500 мл). Слабый (I) образцовый раствор готовится из крепкого разведением его в 10 раз (100 мл крепкого раствора довести до 1 л).

Для приготовления крепкого образцового раствора (IV) 62,6 мл 1 н. раствора серной кислоты (или 626 мл децинормального) доводят водой до 1 литра. Образцовый раствор III приготавливается из 1 н. раствора серной кислоты разведением 41,7 мл этого раствора до 1 литра. Раствор II готовится разведением до 1 литра 20,8 мл 1 н. серной кислоты (или разбавлением вдвое среднего образцового). Слабый образцовый (I) получается разведением в 10 раз раствора III (10 мл до 100 мл). При необходимости более дробного деления шкалы образцовые растворы разводятся дополнительно (табл. 3).

Таблица 3

Примерные образцовые растворы

Номер образцового раствора NaCl и H ₂ SO ₄	Содержание, %	
	Cl	SO ₄
I	0,01	0,1
II	0,05	0,5
III	0,1	1,0
IV	-	1,5

Приготовление вытяжки. 10 г почвы (взвешивание производится на технических аптекарских весах) переносятся в склянки или колбы вместимостью 100 - 200 мл и заливаются 50 мл дистиллированной воды. После 5-минутного встряхивания вытяжка фильтруется. Так как сравнение испытуемых растворов с образцовыми основано на принципе просвечиваемости раствора, перед определением пробирки должны быть подобраны по величине, объему и прозрачности стекла.

Определение нормальных карбонатов. К 5 мл вытяжки, помещенной в пробирку, прилить 2 - 3 капли фенолфталеина. При наличии нормальных карбонатов раствор примет розовую окраску. По интенсивности окраска делится на слабую, среднюю и сильную. При отсутствии окраски отмечается отсутствие нормальных карбонатов.

Определение хлор-иона.

1. В пробирку наливают 5 мл образцового раствора (растворы различной крепости разливаются в отдельные пробирки). Одновременно с этим в том же объеме в другие одинаковые пробирки разливаются испытуемые растворы.

2. Во все пробирки приливают по 6 капель 5%-го раствора азотно-кислого серебра. Пробирки закрываются пробками и тщательно встряхиваются.

3. В зависимости от интенсивности мути к испытуемым растворам подбирают наиболее близкий образцовый раствор и значение последнего записывают. Сравнение удобно производить на черном фоне. В случае, если мутность испытуемого раствора занимает промежуточное положение, записывают среднее показание из двух образцовых.

Определение серной кислоты. Для определения SO_4 испытуемые вытяжки и образцовые растворы серной кислоты берутся в таких же объемах (5 мл), как и для хлор-иона.

Во все пробирки приливают по 2 мл 10 %-го раствора хлористого бария; пробирки закрывают пробками, встряхивают и сравнивают со шкалой образцовых растворов.

Лучше вести два параллельных определения по каждому веществу во всех вытяжках. Осаждение образцовых растворов необходимо проводить при каждой новой партии определений. Если интенсивность мути аналитиком различается плохо, растворы необходимо развести, для чего в пробирки приливают по 5 мл дистиллированной воды как к осажденным образцовым растворам, так и к испытуемым. После разведения пробирки надо закрыть пробками, содержимое тщательно перемешать и затем сравнить.

Необходимые реактивы.

1. 5%-ный раствор азотнокислого серебра.
2. 10%-ный раствор хлористого бария, содержащий в 1 литре 5 мл концентрированной соляной кислоты.
3. 1 н. раствор серной кислоты.
4. Хлористый натрий кристаллический.
5. Фенолфталеин.

Результаты анализов оформляются в виде таблицы "Форма записи".

Форма записи

Характеристика образца	Номер опыта	Номер образца	Горизонт, см	Окраска от фенолфталеина	Cl		SO ₄	
					Номер шкалы	Содержание в почве, %	Номер шкалы	Содержание в почве, %

3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНАТОВ И ГУМУСА В ПОЧВЕ

Определение карбонатов кальция и магния

Определение карбонатов кальция и магния имеет большое значение для характеристики основных физико-химических и механических свойств почв.

Некоторые почвы содержат большое количество карбонатов; во многих случаях в пересчете на CaCO_3 содержание их составляет 10 - 20 % от веса почвы, достигая в отдельных случаях 30 % и выше.

Содержание больших количеств карбонатов в почве вызывается главным образом высокой карбонатностью материнских пород.

Вследствие разложения органического вещества, выветривания минералов и значительного приноса углесолей с поливной водой преимущественно в форме двууглекислого кальция происходит постоянное пополнение поверхностных горизонтов почв карбонатами. Накопление карбонатов кальция и магния наиболее резко выражено в торфяно-болотных почвах, где содержание их в поверхностных горизонтах может достигать до 50 - 60 % общего веса почвы.

В зависимости от условий формирования почвы и сроков ее использования под орошаемые культуры распределение карбонатов по профилю различно. Почвы целинные и вновь освоенные характеризуются относительно более равномерным распределением карбонатов по профилю; на почвах давнего орошения отмечаются иллювиально-аккумуляционные горизонты главным образом в пределах второй половины метрового слоя (вследствие вымывания их из верхних горизонтов).

Наличие большого количества карбонатов в почвах определяет высокую буферность к водородному иону, состав почвенно-поглощающего комплекса, щелочность почвенного раствора и его рН, усиленную микробиологическую деятельность, подвижность органического вещества, значительное связывание анионов, дающих с кальцием труднорастворимые соединения (это особенно относится к фосфатам), содержание почвенных фосфатов в виде основных фосфорно-кальциевых соединений и т.д.

Ввиду слабой растворимости карбонатов в воде содержание и распределение их по профилю изменяется лишь в течение весьма длительного периода. Таким образом, определение карбонатов может иметь место при характеристике основных свойств почв или изменений, происходящих под влиянием мелиоративных мероприятий за несколько лет.

Карбонаты в почве обычно определяются путем разрушения их разведенной соляной кислотой и последующего учета выделившейся углекислоты весовым или объемным способом. Указанный метод (метод Кнопа) определения карбонатов дает хорошие результаты и широко используется в лабораторной практике. Недостаток его заключается в применении сложной аппаратуры и длительности анализа.

При массовых анализах с успехом может применяться более быстрый метод определения карбонатов - ацидиметрический (табл. 4).

Таблица 4

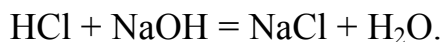
Определение карбонатов методом Кнопа и титрованием

Горизонт, см	Содержание CO ₂ (%) на абсолютно сухую почву			
	по Кнопу	при концентрации соляной кислоты		
		0,2 н.	0,1 н.	0,02 н.
25 - 40	0,10	1,47	1,62	1,11
5 - 30	1,15	2,49	2,50	2,52
0 - 10	1,62	4,46	-	4,02
6 - 16	7,79	8,91	8,91	6,61
0 - 20	8,76	10,24	10,26	8,87
0 - 20	10,40	10,00	10,00	9,60
0 - 30	10,45	11,00	11,54	10,10
0 - 25	13,50	14,46	-	13,37
0 - 4	16,90	18,60	16,92	14,11
20 - 40	18,46	20,53	18,78	16,48
40 - 60	26,20	36,75	20,40	17,95

Ацидиметрическое определение карбонатов. Метод основан на разрушении карбонатов титрованным раствором соляной кислоты при точном настаивании. В этом случае реакция протекает по схеме



Связавшееся количество соляной кислоты учитывается титрованием ее избытка щелочью



Исследования показали, что ацидиметрический метод совершенно неприменим на почвах с малым содержанием карбонатов. По-видимому, в этом случае большое значение оказывала неточность, обусловленная расходом части кислоты на вытеснение поглощенных оснований. Как видно из табл. 4, меньшее содержание карбонатов в почве приводило к большей ошибке. При содержании углекислоты карбонатов в количестве, чаще всего встречаемом в почвах (примерно от 7 до 15 %), результаты анализа наиболее сходятся с полученными в методе Кнопа при употреблении 0,02 н. соляной кислоты. Если содержание углекислоты карбонатов достигает 16 - 18 %, лучший результат дает 0,1 н. соляная кислота (см. табл. 4).

Ход анализа.

1. В зависимости от ожидаемого содержания карбонатов 2 - 5 г почвы помещают в склянку или плоскодонную колбу вместимостью 0,7 - 1,5 л.

2. В колбу наливают 500 - 1000 мл 0,02 н. соляной кислоты и оставляют на сутки, периодически взбалтывая.

3. По прошествии суток лакмусовой бумагой определяют реакцию вытяжки. Если она кислая, вытяжку отфильтровывают через складчатый фильтр; в противном случае доливают 100 - 200 мл 0,02 н. HCl и процедура настаивания и взбалтывания повторяется.

4. Помещают в химический стакан 25 мл отфильтрованной вытяжки, приливают 2 - 3 капли метилроta и титруют 0,02 н. раствором едкого натра от перехода фиолетово-красной окраски раствора в бледно-желтую. Титровать легче при добавлении избытка щелочи и обратном титровании соляной кислотой до фиолетово-красного окрашивания.

5. Результаты подсчитывают по формуле

$$x = \frac{(a \phi - b \phi_1) p \cdot 0,00044 \cdot 100 K}{a H},$$

где x – содержание CO_2 в процентах на абсолютно сухую почву; a - количество вытяжки, взятой для титрования, мл; ϕ - поправка на нормальность кислоты (фактор); b - количество щелочи, пошедшее на титрование 25 мл вытяжки, мл; ϕ_1 - поправка на нормальность щелочи (фактор); p - объем кислоты, которым заливалась навеска почвы, мл; H - навеска почвы, г; 0,00044 - коэффициент перевода на CO_2 (1 мл 0,02 н. HCl соответствует 0,00044 г CO_2 ; 0,2 н. HCl – 0,0044 г CO_2); 100 - перевод в проценты; K - поправка на влажность.

Если содержание углекислоты окажется меньше 4 - 5 %, анализ необходимо провести вновь, но по методу Кнопа. При высоких количествах углекислоты (более 18 - 20 %) вытяжку надо поставить вторично, залив почву 250 мл 0,2 н. соляной кислоты.

Примерное разделение карбонатов кальция и магния в незасоленных почвах достигается анализом этих элементов в фильтрате.

Необходимые реактивы. Соляная кислота 0,02 н.; соляная кислота 0,2 н.; едкий натр 0,02 н.; едкий натр 0,2 н.; метилрот (приготовление смотри в разделе "Определение общего азота методом Кьельдая").

Результаты анализов оформляют в виде таблицы "Форма записи".

Форма записи

Характеристика образца	Горизонт, см	Номер образца	Навеска почвы, г	Общий объем кислоты, мл	Взято на титрование, мл	Израсходовано NaOH , мл	Связалось HCl , мл	Содержание CO_2 , %

Определение общего гумуса

Гумус или перегной - весьма важная составная часть почвы; по современным представлениям - это преимущественно продукты органического синтеза, образуемые в результате разложения растительных остатков под влиянием жизнедеятельности почвенных микроорганизмов.

С количеством и составом гумуса связана морфология почвы, ее физические и физико-химические свойства, микробиологическая деятельность и качественный признак - ее плодородие.

Содержание гумуса в почвах колеблется в широких пределах. Наибольшее количество гумуса обычно содержится в поверхностном (пахотном) горизонте почв.

Характер распределения гумуса по профилю зависит от типа почвы и степени ее окультуренности. Как правило, с глубиной содержание гумуса уменьшается. Исключением в этом отношении могут быть лишь почвы с погребенным гумусовым горизонтом, которые встречаются весьма редко.

Содержание гумуса в наиболее биологически активном горизонте подвержено значительным изменениям во времени. В весенние месяцы и в первую половину лета в почве, по-видимому, преобладают процессы минерализации гумуса, что несколько уменьшает его содержание. В осенние месяцы в связи с частичным отмиранием корневой системы растений и уменьшением темпов минерализации начинают постепенно превалировать процессы синтеза гумуса, ведущие к некоторому его накоплению. Необходимо отметить, что эти изменения количественно невелики и изучение динамики гумуса в течение вегетационного периода целесообразно лишь при постановке специальных и тщательных исследований.

Более значительно изменяется содержание гумуса, если его наблюдать через ряд лет; особенно четко различие улавливается при анализах, проводимых через определенные отрезки времени, например через три - пять лет.

В общем, почвы, используемые вне севооборота, постепенно обедняются гумусом. Систематическое внесение органических удобрений, в частности навоза, может не только поддерживать содержание гумуса на

одном уровне, но при высоких нормах даже привести к некоторому его накоплению.

Для получения общей характеристики почвы можно ограничиться разовым определением гумуса в весенний период. При изучении влияния длительных воздействий, например, севооборотов, систем внесения удобрений, обработок и т.д. достаточно ежегодное определение в начале и конце весеннего периода.

Наиболее точный метод определения гумуса в почве - метод Кнопа; для незасоленных почв с успехом может применяться более быстрый и простой метод Тюрина.

По элементарному составу почвенный гумус содержит примерно 58 % углерода, 28 % кислорода, 5 % водорода, 3 % азота и 5 - 6 % золы. Однако химически он представляет собой смесь различных сложных органических веществ, количество, состав и соотношения которых в значительной мере определяются условиями почвообразования.

До недавнего времени в ряде исследований состава гумуса применялся метод Ваксмана.

В настоящее время для изучения состава гумуса широкое распространение получила схема, предложенная И.В. Тюриным.

Определение гумуса по методу Кнопа

Метод основан на окислении органического вещества хромовой кислотой при нагревании в присутствии серной кислоты и учете выделенной при разложении органического вещества углекислоты весовым методом.

Описание прибора.

Прибор для определения гумуса по методу Кнопа (рис. 1) состоит из колбы Эрленмейера вместимостью 200 - 250 мл (для сожжения органического вещества), закрытой каучуковой пробкой с двумя отверстиями.

В одно отверстие пробки вставляется делительная воронка, трубка которой должна доходить до дна колбы. Воронка каучуковой трубкой присоединена к промывной склянке со щелочью или к V-образной трубке с

натронной известью для очистки от углекислоты поступающего в аппарат воздуха. Через воронку в колбу вводятся серная кислота и хромовый ангидрид.

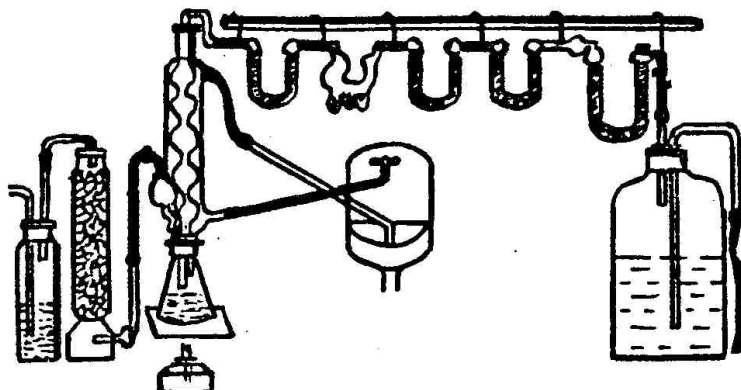


Рис.1. Аппарат для определения гумуса (по Кнопу)

В другое отверстие пробки вставляется нижний конец небольшого вертикально поставленного холодильника. Через стеклянную трубку холодильник соединяется последовательно с V-образной трубкой, в которую помещают спираль железной проволоки или стружки для задержания хлористого водорода, и калиаппаратом с крепкой серной кислотой для поглощения паров воды.

Далее в цепь для поглощения углекислоты включаются две V-образные трубки, на 2/3 наполненные натронной известью и на 1/3 - гранулированным хлористым кальцием.

Включаются они таким образом, чтобы конец, заполненный натронной известью, был обращен в сторону холодильника прибора. Для поглощения углекислоты можно также применять калиаппараты с 50%-ным раствором едкого калия.

В целях более полного поглощения углекислоты и, особенно, воды к трубке калиаппарата присоединяется предохранительная хлоркальциевая трубка, заполненная по ходу тока углекислоты натронной известью и гранулированным хлористым кальцием.

Для ограждения содержимого трубок от высыпания, а трубок от засорения в передний и задний концы хлоркальциевых и в верхние части V-образных трубок помещают небольшое количество стеклянной ваты.

Чтобы предохранить поглотительные трубки от проникновения паров воды и углекислого газа из воздуха, после них включается цилиндр-колонка или V-образная трубка с натронной известью и гранулированным хлористым кальцием: она присоединяется к цепи коленом, содержащим хлористый кальций. На конце аппарата устанавливается аспиратор.

Перед работой прибор необходимо тщательно проверить на герметичность. Для этого закрывают кран делительной воронки и включают аспиратор, если прибор исправен, через калиаппарат не должны проскакивать пузырьки воздуха, а через некоторое время должна прекратиться и работа аспиратора.

Ход анализа.

1. Из почвы, просеянной через сито с отверстиями в 1 мм, взять средний образец весом около 50 - 100 г, отобрать из него пинцетом корешки; почву растереть в ступке и пропустить через сито с отверстиями 0,25 мм.

2. На аналитических весах по методу разности весов взять навеску почвы 2 - 5 г в зависимости от содержания гумуса. Навеску поместить в эрленмейеровскую колбу вместимостью 200 - 250 мл.

3. Для разрушения карбонатов кальция и магния, содержащихся в почве, к навеске прилить 20 мл 20%-ной серной кислоты (более крепкую кислоту брать не следует, так как образующийся гипс, облекая частички гумуса, приведет к неточности определения). Колбу встряхивать до окончания бурной реакции выделения углекислоты, после чего оставить на 12 - 16 часов (обычно на ночь). По истечении указанного времени содержимое колбы перемешать, выдуть находящийся в ней углекислый газ и присоединить колбу к прибору.

4. Очистить прибор от имеющегося в нем воздуха, для чего:

а) выключить из прибора поглотительные трубки, закрыть на них краны (если таковые имеются) или на плечики надеть каучуковые трубочки, закрытые отрезками стеклянных палочек (поглотительные трубки и калиаппараты пронумеровать и хранить в эксикаторе);

б) соединить каучуковой трубкой оставшуюся часть прибора;

в) открыть кран делительной воронки;

г) включить аспиратор и протягивать через аппарат воздух в течение 3/4 - 1 часа;

д) закрыть кран делительной воронки.

5. Взвесить на аналитических весах поглотительные трубки или калиаппараты и включить их в сеть (коленом, содержащим натронную известь, к калиаппарату с серной кислотой).

6. Открыть пробку делительной воронки и влить в нее 45 мл крепкой серной кислоты (удельный вес 1,84) с расчетом, чтобы в колбе отношение крепкой серной кислоты к воде было 3 : 2 (по объему).

7. Закрыть воронку и, постепенно открывая ее кран, перевести серную кислоту в колбу Эрленмейера.

Таким же порядком прилить через делительную воронку 10 - 20 мл 50%-го раствора хромового ангидрида.

8. Кран делительной воронки закрыть, отключить аспиратор и осторожно нагревать колбочку со смесью и почвой до кипения, после чего кипятить примерно 15 минут.

Конец реакции характеризуется прекращением прохождения пузырьков через калиаппараты.

В результате взаимодействия хромового ангидрида и серной кислоты происходит реакция, сопровождающаяся выделением кислорода, $4\text{CrO}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Выделяющийся кислород окисляет обугленное серной кислотой органическое вещество до углекислоты: $3\text{O}_2 + 3\text{C} = 3\text{CO}_2$.

Чтобы избежать неполного поглощения углекислоты поглотительными трубками при введении серной кислоты и хромового ангидрида в колбу, нагревании, кипячении и в дальнейшем при протягивании воздуха через прибор, необходимо следить за скоростью прохождения пузырьков через калиаппарат. Ни в коем случае недопустимо бурное прохождение пузырьков. При нормальном токе через калиаппарат должны проходить 2 - 3 пузырька в 1 секунду.

9. После 15-минутного кипячения кран делительной воронки открыть, включить аспиратор и протягивать через прибор воздух в течение 3/4 - 1 часа.

10. Прекратить протягивание воздуха. Выключить поглотительные трубки, закрыть их плечики стеклянной палочкой и поместить трубку в эксикатор.

11. Взвесить поглотительные трубки. Привес должен быть лишь в первой трубке, вторая трубка является контрольной и при нормальной работе не должна давать привеса; он может быть при сильном токе углекислоты или длительном использовании натронной извести первой трубки. Это можно предупредить своевременной перезарядкой трубок и тщательной регулировкой тока углекислоты во время анализа.

12. Подсчеты гумуса производятся по формуле

$$x = \frac{a p \cdot 100 K}{H},$$

где x - содержание гумуса в процентах на абсолютно сухую почву; a - привес в обеих трубочках, г; H - навеска почвы, г; K - коэффициент перевода на абсолютно сухую навеску; 100 - перевод в проценты; p - коэффициент для перевода на гумус – 0,471 или углерод – 0,273.

Результаты анализов оформляют в виде таблицы "Форма записи".

Форма записи

Но- мер об- раз- ца	Гори- зонт, см	Вес про- бирки с почвой	Вес трубок, г				Привес углекислоты, г			
			до пропус- кания угле- кислоты		после про- пускания уг- лекислоты		I	II	Все- го	Гу- му- са, %
			I	II	I	II				

Необходимые реактивы.

1. Хлористый кальций гранулированный.
2. Серная кислота – удельный вес 1,84.
3. Хромовая кислота – 50%-ный раствор.
4. Едкий калий – 50%-ный раствор или натронная известь.

Примечание. Коэффициент для перевода на гумус вычисляется следующим образом: молекулярный вес $\text{CO}_2 = 44$; в молекуле CO_2 $\text{C} = 12$. Принимая содержание углерода в гумусе равным 58 %, коэффициент перевода на гумус вычисляется по формуле

$$p = \frac{0,273 \cdot 100}{58} = 0,471.$$

Определение гумуса по методу И.В. Тюрина

Метод основан на окислении углерода гумуса раствором хромового ангидрида в серной кислоте и титровании неиспользованного хромового ангидрида солью Мора.

Необходимо иметь в виду, что в почве, кроме гумуса, способны окислиться хлориды, закисное железо, соли сернистой кислоты и т.д. В этих случаях методом Тюрина определяется не содержание углерода, а общая окисляемость веществ, находящихся в почве.

Изучение показало, что в массовых анализах на незасоленных и незаболоченных почвах этот метод дает вполне удовлетворительные результаты и может быть широко использован.

Ход анализа.

1. Из образца почвы, подготовленного как и в методе Кнопа (отбор корешков и просеивание через сито с отверстиями 0,25 мм), по разности весов берут навеску от 0,2 до 1 г в зависимости от примерного содержания в почве гумуса.

2. Навеску помещают в сухую коническую колбочку вместимостью 100 мл (одновременно можно вести анализ партии из 10 - 20 навесок). В колбочку добавляют 10 мл 0,4 н. раствора хромового ангидрида в разведенной 1:1 серной кислоте (удельный вес 1,525 при 15°) и 0,1 г сернокис-

лого серебра (серноокисное серебро является катализатором и способствует более полному окислению углерода).

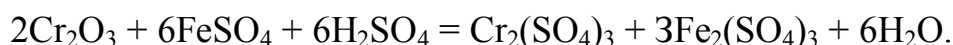
3. Круговым движением почву распределяют по дну, колбочку закрывают воронкой (служащей холодильником), помещают на нагреватель и содержимое кипятят ровно 5 минут (за началом кипения нужно следить внимательно и не спутать его с выделением углекислоты, усиливающимся в начале нагревания). При нагревании хромовый ангидрид в присутствии серной кислоты окисляет углерод гумуса примерно следующим образом:



4. После охлаждения и тщательного обмывания воронки водой (объем в колбочке не должен быть более 50 мл) к содержимому добавляется 3 - 5 капель индикатора - раствора фенилантраниловой кислоты.

5. Титрование ведется 0,2 н. раствором соли Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты.

Конец титрования узнается по изменению окраски в серовато-зеленый цвет. При этом хромовый ангидрид, оставшийся в растворе (неиспользованный), переводит закисное железо соли Мора в окисное:



Приготовление реактивов.

1. Индикатор - раствор фенилантраниловой кислоты: 0,2 г фенилантраниловой кислоты растворяют в 100 мл 0,2%-го раствора безводной соды. Предварительно навеску фенилантраниловой кислоты помещают в фарфоровую чашечку и смачивают сухой порошок несколькими миллилитрами раствора соды. Стеклопалочкой растирают порошок до сметанообразного состояния, после чего добавляется остальное количество раствора соды.

2. 0,2 н. раствор соли Мора. 160 г соли Мора растворяют в 2 л воды, содержащей 40 мл крепкой серной кислоты.

Чтобы предохранить раствор от доступа кислорода, к бутылки присоединяется предохранитель - промывалка с щелочным раствором пирогаллола (180 г КОН растворяют в 300 мл воды, а 12 г пирогаллола - в 50 мл воды; оба раствора смешивают), через которую проходит воздух, прежде чем

поступить в бутылку. При отсутствии пирогалола в трубку бутылки вставляют хлоркальциевую трубку с кристаллами соли Мора.

Поправка на титр соли Мора. К 10 мл приготовленного раствора соли Мора прибавляют около 25 мл кипящей воды и 5 мл 10%-ной серной кислоты и титруют 0,1 н. марганцовокислым калием до появления неисчезающей розовой окраски. Так как на титрование 10 мл 0,2 н. раствора соли Мора требуется 20 мл 0,1 н. марганцовокислого калия, поправка к титру раствора соли Мора вычисляется по формуле

$$T = \frac{x \phi}{20},$$

где x - число миллилитров 0,1 н. раствора марганцовокислого калия, пошедшее на титрование 10 мл раствора соли Мора; ϕ - поправка на нормальность марганцовокислого калия.

Поправку на титр соли Мора следует проверять каждые 5 - 7 дней.

3. 0,4 н. раствор хромовой кислоты 40 г $K_2Cr_2O_7$, или 32 г хромового ангидрида (CrO_3) растворяют в 1 л воды. Раствор помещают в объемистую колбу, куда осторожно, тонкой струей приливают 1 л серной кислоты (удельный вес 1,84). Раствор охлаждают и переносят в склянку с притертой пробкой.

4. Соотношение между растворами хромовой кислоты и соли Мора устанавливают титрованием 10 мл раствора хромовой кислоты 0,2 н. раствором соли Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты, как и при определении гумуса.

Вычисление результатов анализа. Органический углерод вычисляют по формуле в процентах на абсолютно сухую почву.

$$x = \frac{(a - b) T \cdot 0,0006 \cdot 100 K}{H},$$

где H - навеска почвы, г; a - количество раствора соли Мора, идущее на титрование 10 мл чистого раствора хромовой кислоты (т.е. количество, ко-

торое берется для окисления навески), мл; b - количество раствора соли Мора, пошедшее на титрование избытка хромовой кислоты после окисления навески почвы, мл; T - поправка к титру соли Мора; 0,0006 - количество граммов углерода, соответствующее 1 мл 0,2 н. раствора соли Мора (или 0,0010362 гумуса); K - коэффициент пересчета на абсолютно сухую почву; 100 – перевод в проценты.

Результаты анализов оформляют в виде таблицы "Форма записи".

Форма записи

Наименование образца	Номер образца	Горизонт, см	Навеска			Израсходовано раствора соли Мора, мл			Процент углерода или (гумуса) на абсолютно сухую почву
			вес почвы с пробиркой	вес пробирки	навеска почвы	на титрование C_2O_3	на титрование испытуемого раствора	на окисление гумуса	

4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТА В ПОЧВЕ

Азот является одним из элементов питания растений. Растения усваивают находящийся в почве азот в основном в виде его минеральных соединений - солей аммония и азотной кислоты.

На долю минеральных соединений азота приходится не более 1 - 2 % от общего его содержания в почве. Большая часть почвенного азота находится в форме органических соединений.

Органические соединения азота в почве по их растворимости в воде можно разделить на три группы: а) растворимые в воде, б) нерастворимые в воде, но легко переходящие в раствор после гидролиза разбавленной кислотой; в) нерастворимые в воде после гидролиза разбавленной кислотой.

Последняя группа органических соединений трудно поддается минерализации. Азот этих соединений малоподвижен и, следовательно, трудно доступен для растений.

Поскольку почвенный азот представлен преимущественно в форме органических соединений, содержание его в различных почвах и распределение по профилю в общем имеет те же закономерности, что и распределение гумуса.

В связи с изменением качественного состава гумуса по почвенным типам и по профилю в глубину, содержание азота в гумусе также существенно изменяется. Это явление носит закономерный характер и обычно выражается в виде отношения органического углерода к общему азоту, то есть $C : N$.

Отношение $C : N$ наиболее часто встречается в темных луговых и лугово-болотных почвах, содержащих высокие количества гумуса; здесь оно выражается величинами 9 - 12. С уменьшением гумуса отношение $C : N$ уменьшается, достигая, например, на светлых сероземах нового орошения величин 4 - 5.

По профилю почвы отношение $C : N$ изменяется в зависимости от направления почвообразовательных процессов и степени окультуренности. Для почв автоморфных и слабоокультуренных характерно резкое уменьшение $C : N$ с увеличением глубины. На окультуренных почвах отношение $C : N$ изменяется слабо по всей мощности окультуренного слоя; в почвах с

высоким содержанием органического вещества, типа темных луговых, оно остается широким по профилю почв почти на всей мощности гумусового слоя.

Содержание общего азота в почве в течение вегетационного периода изменяется слабо, и зафиксировать эти изменения за небольшой отрезок времени применяемыми методами почти невозможно. Хорошо заметны изменения, происходящие в течение ряда лет, например по полям севооборота.

Азот в почве в значительных количествах накапливается под влиянием культуры люцерны. Длительное возделывание пропашных культур уменьшает его содержание. В общем эти изменения имеют примерно такой же характер, как и изменения в содержании гумуса.

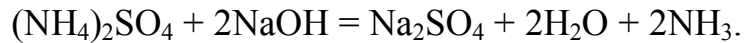
Определение азота может производиться в те же сроки, что и гумуса.

Общий азот обычно определяется по методу Кьельдаля, однако необходимо иметь в виду, что этот метод не учитывает всех минеральных форм азота.

При высоком содержании минеральных соединений азота - нитратов, что в отдельных случаях может наблюдаться в почве и часто в селитроносных солончаках, общий азот определяют после восстановления нитратов до аммиака, например, по методу Ферстера, Иодльбауэра и др.

Определение общего азота методом Кьельдаля

Определение общего азота в почве этим методом состоит из двух процессов. Во-первых, органический азот переводится в аммонийный в результате сжигания органического вещества в крепкой серной кислоте. Серная кислота окисляет углерод органического вещества до углекислоты, водород - до воды; при этом сама серная кислота раскисляется в сернистый газ и восстанавливает азот органического вещества до аммиака. Аммиак удерживается избытком серной кислоты в виде сернокислого аммония - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Во-вторых, из образовавшегося сернокислого аммония нелетучего и постоянного при температуре кипения серной кислоты выделяют аммиак крепкой щелочью и отгоняют его в титрованную серную кислоту:



Аммиак улавливается титрованной серной кислотой $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

По количеству кислоты, затраченной на связывание аммиака, вычисляют количество азота.

Ход анализа.

1. В длинной пробирке по методу разности весов отвесить 5 - 7 г почвы, подготовленной так же, как и для определения гумуса.

2. Навеску почвы перенести в колбу Кьельдаля. Для этого, наклонив колбу, ввести пробирку в ее горло как можно глубже (горло колбы должно быть совершенно сухим); затем, перевернув колбу с пробиркой до вертикального положения, высыпать навеску с расчетом, чтобы почва не осталась на горле колбы.

3. Прилить в колбу 12 - 20 мл крепкой серной кислоты (удельный вес 1,84), смотря по величине навески и количеству карбонатов. Кислоту следует приливать небольшими порциями, по стенкам, смывая приставшие к ним или к горлу колбы частицы почвы. Влив первую порцию кислоты, колбу встряхивают круговым движением; следующую порцию кислоты приливают лишь после прекращения бурной реакции разложения карбонатов.

4. Чтобы избежать выползания содержимого колбы при нагревании, колбу после добавления серной кислоты целесообразно оставить на ночь (в крайнем случае на 2 - 3 часа).

5. Для ускорения процесса сжигания в колбу следует внести 5 г сернокислого калия и 0,3 - 0,4 г медного купороса.

6. Поставить колбу на нагреватель (электрическая печь, колбонагреватель, примус и т.п.). Нагревать не на голом пламени, а на асбестовой сетке или воронке Бабо, постепенно увеличивая температуру и доводя жидкость до кипения. При нагревании, как и при добавлении в колбу серной кислоты, углекислота, выделяющаяся в результате разрушения карбонатов, вспучивает почву и содержимое может переполнить колбу. Во избежание этого в колбу вносят стружки чистого парафина или 1 - 2 капли эфира.

Чтобы содержимое колбы не пригорело, его время от времени перемешивают.

7. Кипячение (сожжение) продолжается до полного обесцвечивания (жидкость может быть зеленоватого оттенка от присутствия сернокислой меди). Ввиду того, что при сожжении из колбы выделяются ядовитые белые пары сернистого газа, эту операцию следует обязательно проводить в вытяжном шкафу.

8. Когда сожжение окончено, колбе дают остыть, приливают в нее 30 - 40 мл воды; содержимое осторожно взбалтывают и переносят в отгоночную колбу, куда предварительно налито 200 мл воды. Колбу ополаскивают несколькими порциями воды, которые также переносят в отгоночную колбу. Общий объем жидкости в отгоночной колбе должен достигать примерно 300 - 350 мл, но не более $\frac{2}{3}$ объема колбы.

9. Чтобы кипение было более равномерным, в отгоночную колбу следует внести кусочек пемзы или стеклянные капилляры (или бусы).

10. Собрать прибор (рис. 2), промыть холодильные трубки дистиллированной водой и соединить холодильник с чистыми насадками Кьельдаля (каплеуловителями). Для приема выделяемого аммиака в эрленмейеровскую колбу вместимостью 200 - 250 мл налить 20 - 25 мл 0,05 н. серной кислоты и дистиллированной воды с расчетом, чтобы высота слоя жидкости была около 2 см. Прибавить затем 2 - 3 капли метилрота и погрузить в нее конец трубки холодильника.

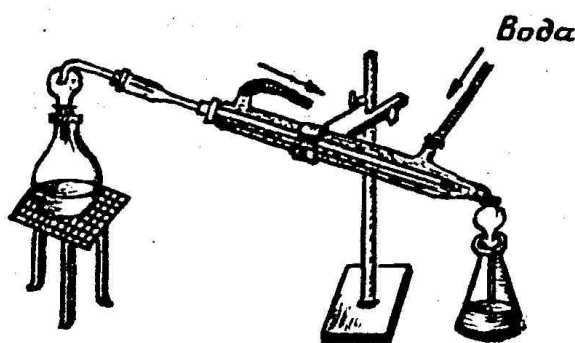


Рис. 2. Схема аппарата Кьельдаля для определения азота

При большом содержании азота в почве указанное количество кислоты может оказаться недостаточным для связывания аммиака; это уста-

навливается по изменению фиолетово-красной окраски раствора в бледно-желтую. В этом случае добавляется титрованная кислота.

11. Содержимое перемешать, наклонив колбу, ввести в нее тонкой струйкой по стенке 90 мл 50%-го едкого натрия. Так как для отгонки аммиака реакция в отгоночной колбе должна быть щелочная (в противном случае аммиак отгоняться не будет), предварительно целесообразно установить соотношение между концентрированной серной кислотой и приготовленной щелочью. Для этого несколько кубических сантиметров серной кислоты (можно развести водой) оттитровать щелочью по метилроту. В отгоночные колбы приливать щелочь на 5 - 10 мл больше, чем требовалось бы на нейтрализацию серной кислоты, взятой на сжигание извести почвы.

Раствор щелочи имеет более высокий удельный вес, чем жидкость в колбе, и размещается на дне колбы. Нельзя допускать даже легкого смешивания щелочи с остальной жидкостью, так как возможно улетучивание аммиака.

12. После внесения едкого натрия колбу немедленно соединяют с каплеуловителем. Содержимое тщательно перемешивают и подвергают слабому нагреву.

13. Постепенно усиливая нагревание, содержимое колбы доводят до кипения, при этом необходимо обеспечить хороший обмен воды в холодильнике.

При отгонке бывают случаи сильных толчков колбы и перекидывания жидкости из отгоночной колбы в холодильник. Чтобы этого избежать, необходимо:

- 1) тщательно перемешать содержимое колбы после добавления щелочи (жидкость должна изменить первоначальную окраску равномерно по всей колбе);
- 2) перемешивание периодически повторять до начала кипения жидкости;
- 3) обязательно применять капилляры, стеклянные бусы или пемзу;
- 4) обеспечить равномерный нагрев;
- 5) обернуть каплеуловители асбестом или ватой;
- 6) обернуть колбу термоизолятором (асбест).

В начале отгонки аммиак в приемную колбу поступает в газообразном виде, ввиду чего конец трубки холодильника должен быть опущен в кислоту приемной колбы. При неравномерном нагревании возможно засасывание кислоты в трубочку холодильника. В таких случаях трубку необходимо приподнять и дать кислоте стечь. При хорошем нагреве вскоре начинает отгоняться вода, и аммиак поступает в колбу в растворенном виде; в этот момент трубку холодильника можно установить выше уровня кислоты в приемной колбе.

14. Отгонку можно считать законченной, если несколько капель отгона, взятых в пробирку, не дают желтой окраски с реактивом Несслера (качественная реакция на аммиак).

15. По окончании отгонки отгоночную колбу отъединить от каплеуловителя, конец холодильной трубки смыть небольшим количеством дистиллированной воды в приемную колбу и добавить в нее 1 - 2 капли метилрота.

16. Оттитровать в приемной колбе неиспользованную для связывания аммиака кислоту 0,05 н. раствором едкого натрия до перехода фиолетово-красного цвета в бледно-желтый.

Если раствор перетитрован, в колбу следует добавить несколько миллилитров титрованной серной кислоты и титрование щелочью продолжить. Переход окраски более резок при титровании щелочи кислотой, ввиду чего лучше в колбу прилить избыток щелочи и обратно титровать кислотой до фиолетово-красного окрашивания.

17. Для проверки реактивов необходимо произвести холостое определение. Это делается по описанному выше способу, но без почвы. Полученные результаты вычитают из результатов анализа почвы.

18. Количество азота вычисляют по формуле

$$x = \frac{(a \phi_1 - b \phi_2) 0,0007 - 100 K}{N},$$

где x - процент азота; a - количество 0,05 н. серной кислоты, влитое в приемную колбу, мл; ϕ_1 - поправка на нормальность раствора серной кислоты 0,05 н; b - количество 0,05 н. едкого натрия, пошедшее на титрование избытка серной кислоты, мл; ϕ_2 - поправка на нормальность раствора едкого натрия; 0,0007 - количество граммов азота, связывающееся 1 мл 0,05 н.

серной кислоты; 1 мл 0,1 н. H_2SO_4 соответствует 0,0014 г N; 100 - перевод в проценты; Н - навеска почвы, г; К - поправка на абсолютно сухую почву.

Необходимые реактивы.

1. Серная кислота, уд. вес 1,84.
2. Сернокислый калий кристаллический.
3. Медный купорос.
4. Раствор едкого натрия (50-процентный).
5. Пемза.
6. 0,05 н. раствор серной кислоты.
7. 0,05 н. раствор едкого натра.
8. Метилрот (0,02 г растворить в 100 мл горячей воды и по охлаждении отфильтровать).

В последние годы в лабораторной практике широкое распространение получило определение азота по Микрокельдалю.

Метод обеспечивает высокую точность результатов и отличается от предыдущего значительно меньшим расходом реактивов и времени на производство анализов.

Отгон аммиака в этом методе осуществляется при помощи пара в особом приборе. Почва сжигается в длинногорлой колбе аппарата, навеска ее может быть уменьшена до 1 - 2 г, количество серной кислоты до 3 - 5 мл.

Результаты анализов оформляют в виде таблицы "Форма записи".

Форма записи

Номер образца	Горизонт, см	Навеска, г			Серная кислота, мл		Щелочь, мл		Серной кислоты связано, мл	Процент азота на абсолютно сухую почву
		вес пробы с почвой	вес пробирки	вес почвы	взято	из расчета на 0,05 н. раствора	взято	из расчета на 0,05 н. раствора		

После сожжения органического вещества колба присоединяется к аппарату для отгона образовавшегося аммиака. Однако при таком способе требуется большое количество запасных колб с пришлифованным горлом.

Навеска почвы от 3 до 5 г, серной кислоты - от 15 до 20 мл. При отсутствии длинногорлых колб пользуются обычными круглодонными колбами Эрленмейера и др; в горло колбы вставляется соответствующего размера воронка. Сожженная навеска разводится в мерной колбе до объема 100 мл. В колбы для отгонки переносят пипеткой 20 - 40 мл разведенного раствора, присоединяют колбу к аппарату и через делительную воронку вводят 7 - 10 мл 30 - 50%-го раствора щелочи.

Количество крепкой щелочи, необходимое для нейтрализации кислоты, устанавливается титрованием. Чтобы избежать заедания краника делительной воронки, последнюю ополаскивают небольшой порцией дистиллированной воды, краник закрывают и пропускают через отгоночную колбу пар из парообразующей колбы.

Разведенная вытяжка содержит небольшие количества аммиака, поэтому для приема и титрования рекомендуется применять 0,01 н. растворы щелочи и кислоты. Конец отгонки определяется по пробе нескольких капель дистиллята с реактивом Несслера. При хорошем и равномерном выделении пара отгонка обычно продолжается не более 7 - 10 минут. Результаты вычисляются по формуле

$$x = \frac{(a \text{ ф} - b \text{ ф}) 100 \cdot 0,00014 \cdot 100 \text{ К}}{\text{М Н}},$$

где 100 - объем разведения навески почвы после сожжения; М - объем, взятый для отгона, мл; 0,00014 - количество граммов азота, которое соответствует 1 мл 0,01 н. раствора H_2SO_4 .

Остальные обозначения в формуле те же, что и в описанном выше методе Кьельдаля.

Определение подвижных форм азота

Определение гидролизуемого азота. Подвижная часть азота - азот минеральных соединений и легко гидролизуемых органических соединений почвы определяется по методу Тюрина и Кононовой.

Количество азота, извлекаемого из почвы при обработке ее на холоде 0,5 н. раствором серной кислоты, может до некоторой степени служить показателем обеспеченности растения азотом.

Необходимо считаться с содержанием карбонатов в почве. При малом содержании карбонатов, примерно ниже 7 %, ацидиметрическое определение их может оказаться неточным - завышенным; при содержании от 7 до 15 % целесообразно для разрушения карбонатов использовать раствор кислоты 0,02 н., а при содержании более 16 - 18 % применять раствор кислоты 0,1 н.

Следовательно, при использовании метода Тюрина и Кононовой для определения подвижных форм азота в карбонатных почвах встречается ряд затруднений, избежать которые может квалифицированный аналитик.

Результаты анализов, полученные по методу Тюрина и Кононовой различными аналитиками, определившими предварительно "основность" почвы без учета содержания в почве карбонатов, как правило, не отражают истинного положения и часто бывают весьма пестрыми.

По-видимому, "основность" почвы (почвенные карбонаты) целесообразно в этом случае определять путем учета выделившейся углекислоты по методу Кнопа и на основе этого анализа добавлять соответствующее количество концентрированной серной кислоты, необходимое для разрушения карбонатов.

Ход анализа.

1. 40 г воздушно-сухой почвы, измельченной и просеянной через сито с диаметром отверстий в 1 мм, помещается в коническую колбу на 500 мл. В колбу с помощью мерного цилиндра приливается 100 мл 0,5 н. H_2SO_4 небольшими порциями. После чего добавляется из пипетки соответствующее количество концентрированной H_2SO_4 (количество, необходимое для разрушения карбонатов).

2. Содержимое колбы встряхивается в течение 3 мин и оставляется на ночь.

3. Утром следующего дня колба вновь встряхивается в течение 3 мин и содержимое колбы фильтруется через плотный фильтр.

4. 50 мл отфильтрованной жидкости переносится пипеткой в коническую колбу на 100 мл и к фильтрату прибавляют для восстановления нитратов до аммиака 0,5 г смеси цинковой пыли с восстановленным железом.

Смесь готовится следующим образом: 9 весовых частей цинка смешивают с 1 частью железа. После чего колбу нагревают до кипения жидкости и полного растворения прибавленной смеси. Во избежание выбрасывания жидкости колбу закрывают воронкой.

5. По охлаждении жидкости к ней добавляют 5 мл концентрированной H_2SO_4 (удельный вес 1,84); жидкость выпаривают на плитке до появления паров SO_4 и побурения остатка.

6. К побуревшему остатку приливают 2,5 мл 10%-го раствора двуххромовокислого калия, колбочку накрывают воронкой и вновь кипятят до позеленения (сжжение).

7. После сжигания содержимое колбочки переносится в отгонную колбу и производится определение азота по Кьельдалю или Микрокьельдалю.

8. Одновременно производится холостое определение без почвы.

9. Результаты подсчитываются по формуле

$$x = \frac{(a - b) 0,14 C \cdot 1000 K}{c N},$$

где x - азот в миллиграммах на 1 кг почвы; a - миллилитров 0,01 н. серной кислоты, связанные аммиаком при определении в испытуемой жидкости; b - миллилитров 0,01 н. серной кислоты, связанные аммиаком при холостом определении; 0,14 - миллиграммов азота, соответствующие 1 мл 0,01 н. серной кислоты; c - миллилитров жидкости, взятой на определение; C - миллилитров серной кислоты, израсходованной на гидролиз и разрушение карбонатов (суммарный объем); N - навеска почвы; 1000 - перевод содержания азота в миллиграммы на килограмм почвы; K - коэффициент перевода на абсолютно сухую почву.

Необходимые реактивы.

1. Серная кислота, уд. вес 1,84.
2. Серная кислота 0,5 н.
3. Смесь цинковой пыли и восстановленного железа (9Zn + 1Fe).
4. Раствор двуххромовокислого калия 10%-ный.
5. Серная кислота 0,01 н.
6. Раствор едкого натрия 0,01 н.
7. Метилрот (0,02 г в 100 мл воды).

Определение в почве усвояемых форм азота. Наиболее существенный качественный признак почвы - эффективное плодородие - зависит от того, в каких формах находятся в ней питательные вещества и в какой степени они могут быть использованы растениями.

Развитие и урожай растений зависят от комплекса факторов. Один из этих факторов – питание - характеризуется тем, что в значительной мере может регулироваться человеком.

Обеспечение растений элементами пищи на протяжении всей их жизни зависит от биологической деятельности почв и ряда физико-химических процессов, в результате которых образуются усвояемые растениями формы.

Термины "усвояемые" или "доступные" условны. Усвоение - не значит, что эти питательные вещества будут усвоены, так как усвоение зависит от ряда факторов. Доступность зависит от возраста растений, усваивающей способности корневой системы, от наличия влаги, концентрации в почвенном растворе питательных веществ и т.д. Таким образом, формы, не усвояемые при неблагоприятных условиях одним растением, могут быть усвоены другими или тем же, но в другом возрасте, при других условиях. Зная нитратный режим почвы, можно получить представление - в какой мере и в какой период растения могут быть обеспечены легкоусвояемой формой азота.

Определение нитратов

Нитраты образуются в почве в результате окисления микроорганизмами аммиачных соединений как органического происхождения, так и внесенных в виде минеральных удобрений.

Нитраты - конечная форма окисленного азота и основной источник азотистого питания растений в полевых условиях.

Нейтрализация азотной кислоты, образующейся в процессе нитрификации в карбонатных почвах, происходит в основном за счет углекислого или двууглекислого кальция. Таким образом, наиболее вероятным соединением нитратов является азотнокислый кальций.

Энергия нитрификационной деятельности обычно нарастает от весны к концу мая или первой половине июня и ослабляется к осени. Накопление продуктов этой деятельности зависит от условий влажности, воздушного режима (обработки), но главным образом от содержания органического вещества.

Очень важно знать нитрификационную способность при изучении различных почв, свойств пласта в севообороте и при других исследованиях определения нитрификационной способности.

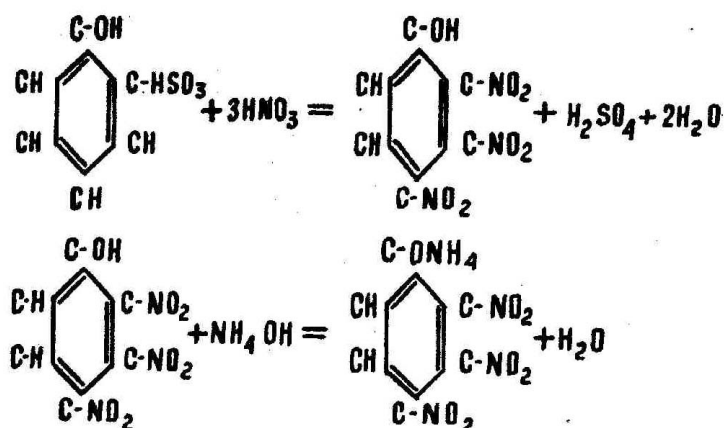
Нитраты хорошо растворимы в воде и, в связи с изменением водного режима, способны передвигаться по профилю почвы.

Перед поливом, под влиянием восходящего капиллярного тока они обычно поднимаются на поверхность и концентрируются в виде солевых выпадов на неровностях микрорельефа. Под влиянием полива и осадков нитраты растворяются и вымываются на глубину смачивания почвы. Таким образом, на распределение нитратов в почвенной толще большое значение оказывают факторы, определяющие водный режим почв и вегетационные обработки.

Высокая энергия нитрификационной способности почв, в результате которой быстро накапливаются большие количества легкоподвижных - нитратных соединений азота, явление нежелательное, так как вследствие своей легкой мобильности нитраты постоянно мигрируют из корнеобитаемого слоя. Для улучшения азотного питания растения большое значение имеет регулирование нитрификационного процесса системой обработок,

применением органоминеральной системы удобрения, внесением с удобрением добавок, тормозящих нитрификацию, и др.

Колориметрическое определение нитратов по методу Гранвальд - Ляжу. Основой колориметрического определения нитратов по методу Гранвальд - Ляжу служит реакция между нитратами и сульфосоляной кислотой, приводящая к образованию тринитрофенола. В щелочной среде тринитрофенол образует солеобразное производное, имеющее желтую окраску. Схематично реакцию можно представить в следующем виде:



Определять нитраты следует в почве с естественной влажностью. При хранении почвы во влажном состоянии или при высушивании количество нитратов может значительно увеличиться за счет нитрификации аммиака.

Анализ воздушно-сухих образцов почвы может служить для получения приблизительных данных.

Приготовление вытяжки.

1. Образец почвы, поступивший в лабораторию, надо тщательно перемешать, комочки раздробить руками. Определить на ощупь влажность образца и согласно таблице 5 взять навеску почвы. Постановка вытяжек производится в день взятия образца. В противном случае образец необходимо стерилизовать толуолом или хлороформом (1 - 3 мл на килограмм почвы). После стерилизации почву хранить в банке с притертой пробкой не более одного дня.

Одновременно взять навеску для определения влажности. Полученная вытяжка будет соответствовать соотношению почвы к воде, как 1 : 5 или 20 : 100 в расчете на сухую почву.

Таблица 5

Навеска почвы при различной влажности

Процент влаги в почве определен на ощупь	Навеска почвы	Добавить воды, мл
2	20,4	99
4	20,8	99
6	21,2	98
8	21,6	98
10	22,0	98
12	22,4	97
14	22,8	97
16	23,2	97
18	23,6	96
20	24,0	95
22	24,4	95
24	24,8	95
26	25,2	94
28	25,6	94
30	26,0	94

2. Взятая навеска помещается в колбу на 100 - 250 мл, заливается 100 мл дистиллированной воды. Чтобы вытяжка не была мутной, ее приготавливают на воде, содержащей в литре 0,3 - 0,5 г алюмокалиевых квасцов или 10 мл насыщенного раствора сернокислого калия.

Колбу встряхивают в течение 5 мин. Затем вытяжку или фильтруют через складчатый фильтр или оставляют для отстаивания на 10 - 12 часов (обычно на ночь). В последнем случае в нее добавляют 2 - 3 капли толуола или хлороформа.

3. В зависимости от ожидаемого содержания азота нитратов, их выпаривают в фарфоровой чашке 10 - 20 или 40 мл вытяжки на водяной бане

(чашки, в которых вытяжки выпаривались, особенно из почв, засоленных хлоридами, оставлять на водяной бане не следует).

4. В остывшие чашки с плотным остатком приливают точно по 1 мл дисульфохеноловой кислоты и содержимое чашек тщательно перемешивают закругленным концом стеклянной палочки.

5. Через 10 - 15 мин в чашки добавляют по 15 мл дистиллированной воды и содержимое перемешивают.

6. В каждую чашку вносят по кусочку красной лакмусовой бумаги и нейтрализуют раствор 10%-ным едким натрием или калием до щелочной реакции (посинение лакмусовой бумаги).

7. Раствор смывают из чашек в мерные колбы на 50 или 100 мл, доводят до метки, тщательно перемешивают и колориметрируют (свето-фильтр синий, кювета 20).

При выпаривании вытяжки, содержащей ионы хлора, азотная кислота теряется: $4\text{HNO}_3 + 8\text{HCl} = 2\text{NO}_2\text{Cl} + 2\text{NOCl} + 2\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, ввиду чего перед выпариванием вытяжки хлор-ион необходимо осадить серноокислым серебром. Для осаждения хлор-иона к 10 мл вытяжки прибавляют 0,5 мл 10%-го раствора среднего хромовокислого калия (K_2CrO_4) и титруют раствором серноокислого серебра (до розового окрашивания).

Для определения нитратов в фарфоровую чашку берут 10 - 20 мл другой порции вытяжки и приливают в нее Ag_2SO_4 из расчета:

$$\text{Ag}_2\text{SO}_4 = \frac{a \cdot c}{b} \text{ мл,}$$

где a - количество Ag_2SO_4 , пошедшее на титрование, мл; b - количество вытяжки, взятое на титрование хлор-иона, мл; c - количество вытяжки, взятое на выпаривание (для определения нитратов), мл.

Так как при титровании с хромовокислым калием переход окраски происходит при избытке серноокислого серебра, то количество его по отношению к выпариваемому объему вытяжки необходимо взять на 10 - 15 % меньше, чем пошло на титрование.

Если после выпаривания остаток в фарфоровой чашке почернел (восстановление серебра), что происходит при избытке серноокислого се-

ребра или при выпаривании на ярком солнечном свете, выпаривание следует повторить заново при уменьшенном количестве сернокислого серебра.

8. Если окраска испытуемого раствора сильна, раствор необходимо разбавить, для чего определенную его часть разводят в другой мерной колбе. Если и в этом случае полученный раствор достаточно крепок, его разводят вторично или берут меньший объем из раствора первого разведения. Во избежание ошибок при подсчете общего объема разведения целесообразно пользоваться таблицей разведения (табл. 6).

Таблица 6

Таблица разведения используемого раствора, мл

1-е разведение	2-е разведение		3-е разведение		Общий объем разведения
	взято из 1-го разведения	доведено до объема	взято из 2-го разведения	доведено до объема	
50	-	-	-	-	50
50	25	50	-	-	100
50	20	100	-	-	250
50	25	50	25	50	200
50	10	50	-	-	250
50	25	100	25	50	400
50	25	50	10	50	500
100	-	-	-	-	100
100	25	50	-	-	200
100	20	50	-	-	250
100	25	100	-	-	400
100	10	50	-	-	500
100	25	50	25	50	400
100	20	100	-	-	500

Разведение пересчитывается по формуле

$$x = \frac{a_1 a_2 a_3}{B_1 B_2},$$

где a_1, a_2, a_3 , - объемы первого, второго и третьего разведения, мл, соответственно; B_1, B_2 - объемы вытяжки из первого и второго разведения, взятые для разведения, мл; x - общий объем разведения.

Полученные данные окончательны, если ожидаемая влажность (определенная на ощупь при постановке вытяжек) не расходится с влажностью, которая была определена аналитически.

Таблица 7

Разница между определенной и ожидаемой влажностью
в зависимости от ее коэффициента

Разница между определенной и ожидаемой влажностью	Коэффициент	Разница между определенной и ожидаемой влажностью	Коэффициент влажности
+0,5	1,005	-0,5	0,995
+1,0	1,010	-1,0	0,990
+1,5	1,015	-1,5	0,985
+2,0	1,020	-2,0	0,980
+2,5	1,025	-2,5	0,975
+3,0	1,050	-3,5	0,965
+4,0	1,045	-4,0	0,960
+4,5	1,045	-4,5	0,955
+ 5,0	1,050	- 5,0	0,950

При этом отношение почвы к воде остается 1 : 5 и найденные цифры будут выражать количество миллиграммов азота на 100 г абсолютно сухой почвы. Если при определении влажности на ощупь была допущена ошибка, то в результаты, полученные в табл. 7, необходимо внести поправку на влажность K , вычисленную по формуле

$$K = \frac{100}{100 \pm a},$$

где a - разница между определенной и ожидаемой влажностью (она может быть как с плюсом, так и с минусом).

В этом случае для пересчета результатов анализа нитратов необходимо результат, найденный по табл. 12 "вычисление нитратов" (в разделе "Электрофотометрия") умножить на коэффициент влаги, найденный по табл. 7. Если отклонение между влажностью аналитической и определенной на ощупь не превышает ± 2 , поправку на влажность можно не вводить.

Результаты анализов оформляют в виде таблицы "Форма записи".

Форма записи

Характеристика образца	Горизонт, см	Принятая влажность на ощупь	Навеска почвы, г	Разведение испытуемой вытяжки	Взято на выпаривание и разведение	Номер колбы	Показание колориметра

Приготовление реактивов.

1. *Дисульфифеноловую кислоту*, 3 г чистого кристаллического фенола смешивают с 37 г (21,1 мл) серной кислоты удельного веса 1,84. Фенол и серную кислоту переносят в небольшую склянку или плоскодонную колбу, закрывают корковой пробкой, вставив в нее длинную стеклянную трубку. Склянку с содержимым опускают в водяную баню и нагревают при 100 °С в течение 6 часов.

2. *Аммиак удельного веса 0,9. 25 %* разбавить наполовину водой или 10%-ным раствором едкого натрия.

3. *Сернокислое серебро*. 4,3969 г Ag_2SO_4 растворяют в литре воды. Сернокислое серебро готовится из металлического серебра растворением его при нагревании в серной кислоте удельным весом 1,84 и осаждением сернокислого серебра прибавлением воды. Осадок должен быть промыт до удаления всей свободной серной кислоты.

Определение аммиака

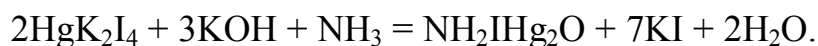
Аммиак образуется в процессе разложения органического вещества, содержащегося в почве или внесенного в виде органических и минеральных удобрений. В значительной мере он поглощается почвой (входит в состав поглощающего комплекса), ввиду чего по профилю передвигается слабо. Большие количества аммиака встречаются в почве лишь в пахотном слое, обычно в ранние весенние месяцы (март, апрель) и в вегетационный период - в ближайшие дни после внесения удобрений, содержащих аммиак. На неудобренных участках в летние месяцы содержание его обычно мало и не превышает 1 - 5 мг на 1 кг почвы.

Извлекается аммиак из почвы 1%-ным раствором хлористого калия, причем одновременно водно-растворимым и поглощенным.

Определять аммиак следует из почвы с естественной влажностью немедленно после взятия образцов. При хранении влажной почвы или при доведении ее до воздушно-сухого состояния значительная часть аммиака может перейти в форму нитратов.

Колориметрическое определение аммиака реактивом Несслера.

В основу метода определения аммиака с реактивом Несслера положена реакция между щелочным раствором йодистой ртутно-калиевой соли и аммиачными солями, в результате которой получается йодистый меркураммоний, имеющий желтый цвет:



Ход анализа.

1. Образец почвы, поступивший в лабораторию, тщательно перемешивается и растирается руками.

2. Так как анализируется влажная почва, то в целях сохранения одинакового отношения почвы к раствору (1:10) при взятии навесок необходимо определить влажность на ощупь и навеску взять согласно табл. 8.

Практика показала, что аналитики быстро приобретают необходимый навык в определении влажности и отклонения в получаемых ими данных обычно не превышают $\pm 2\%$.

3. Навеску почвы помещают в эрленмейеровскую колбу или бутылку вместимостью 150 - 250 мл, заливают 100 мл 1%-го раствора хлористого

калия, прибавляют 2 - 3 капли толуола (в качестве антисептика), колбу встряхивают в течение 5 мин, закрывают пробкой и оставляют на 18 - 20 часов (обычно на ночь).

Одновременно в сушильные стаканчики помещается навеска почвы для определения влажности.

4. По прошествии 18 - 20 часов вытяжка взбалтывается и фильтруется через беззольный фильтр.

5. В зависимости от ожидаемого количества аммиака для определения в мерную колбу на 50 мл помещается 5 – 10 - 20 или 40 мл вытяжки.

Таблица 8

Навеска почвы при различной влажности

Количество влаги в почве, определенной на ощупь, %	Навеска почвы, г	Количество 1 % КСl, мл	Количество влаги в почве, определенной на ощупь, %	Навески почвы, г	Количество 1% КСl, мл
2	10,2	99	18	11,8	96
4	10,4	99	20	12,0	95
6	10,6	98	22	12,2	95
8	10,8	98	24	12,4	95
10	11,0	98	26	12,6	94
12	11,2	97	28	12,8	94
14	11,4	97	30	13,0	94
16	11,6	96			

6. Для проверки чистоты реактивов проводится холостое определение, для чего фильтр (из пачки, которой пользовались) на время фильтрования вытяжек нужно залить 100 мл 1%-го раствора КСl. В дальнейшем с этим раствором поступают так же, как и с почвенной вытяжкой.

7. Большое содержание в почвенной вытяжке солей щелочноземельных металлов мешает определению, так как дает с реактивом Несслера осадок или опалесценцию.

Чтобы этого избежать, нужно прилить 2 мл насыщенного раствора сегнетовой соли. Если при этом реактив Несслера даст опалесценцию, то количество сегнетовой соли следует увеличить до 4 мл. По исследованиям Л.П. Розова, сегнетовая соль не вредит определению. Колбочки закрыть, содержимое перемешать, перевертывая колбочки.

8. Во все колбочки с испытуемыми растворами прибавляют по 2 мл реактива Несслера, содержимое смешивают, доводят водой до метки и через 5 мин колориметрируют с синим светофильтром. Форма записи как для нитратов. Расчет проводится по табл. 13.

9. Чистота реактивов и дистиллированной воды проверяется холостым определением, результаты которого вычитаются из результатов каждого анализа.

Приготовление реактивов.

1. Раствор сегнетовой соли. 50 г виннонатриево-калиевой соли ($C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$) растворяют и доводят до объема 100 мл. Приготавливают сегнетовую соль следующим образом: 100 весовых частей винного калия ($KC_4H_5O_6$) смешивают с 77 весовыми частями кристаллической соды ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) и приливают 400 мл воды.

Смесь нагревают до прекращения выделения углекислоты. Полученный раствор фильтруют и упаривают до начала кристаллизации. Быстро охлаждают при помешивании, отфильтровывают и кристаллы просушивают между листами фильтровальной бумаги.

2. Реактив Несслера. Растворяют 17 г хлорной ртути-сулемы (сильный яд) ($HgCl_2$) в 300 мл воды и 35 г йодистого калия (KI) в 100 мл воды.

Первый раствор вливают во второй до момента, пока красный осадок йодистой ртути не перестанет растворяться.

Раствор доводят до литра 20%-ным раствором едкого натрия и дополнительно прибавляют раствор хлорной ртути до появления не исчезающего осадка. Оставляют до полного просветления. Раствор хранить в плотно закрытой склянке, цвет его должен быть светло-желтый; если же он бесцветен, нужно еще прибавить хлорной ртути.

5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА В ПОЧВЕ

Распределение фосфора по почвенным типам каких-либо закономерностей не имеет и определяется содержанием его в почвообразующих породах.

По профилю почвы распределение фосфора имеет существенные различия и ясно выраженные закономерности. Для почв целинных или слабокультуренных, недавно освоенных под орошаемые культуры, характерно равномерное распределение фосфора по профилю.

Основным фактором, вызывающим перераспределение фосфора по профилю, является деятельность растительности, способствующая аккумуляции его в поверхностных горизонтах за счет обеднения глубинных. Это явление ясно выражено на луговых почвах и на почвах давнего освоения под орошаемые культуры типа сероземов.

Отмеченная закономерность наблюдается и на лугово-болотных почвах с тем лишь отличием, что вынос фосфора происходит из горизонта, находящегося выше уровня грунтовых вод, а аккумулируется он преимущественно в пахотном. Это обстоятельство связано со слабым развитием корневой системы в горизонтах погружения.

Изменения общего содержания фосфатов за вегетационный период обычно настолько незначительны, что уловить их анализами не представляется возможным.

Применение удобрений увеличивает содержание общего фосфора в почве, однако уловить это возможно лишь при систематическом внесении высоких доз фосфорных удобрений. Например, если содержание в почве общего фосфора выражается величиной 0,150 %, количество его в пахотном слое составит около 4500 кг на гектар. Если допустить расхождение между параллельными анализами только в 5 %, то предел точности составит 225 кг P_2O_5 на гектар.

Фосфорные удобрения, вносимые в количестве нескольких десятков килограммов, оказывают значительное влияние на повышение урожайности сельскохозяйственных культур.

Причина низкого использования естественных запасов фосфора в почве заключается в слабой усвояемости их растениями.

В почвах Средней Азии фосфаты содержатся преимущественно в минеральных формах. Представлены они, главным образом, соединениями кальция и отчасти магния типа карбоната-апатита. В почвах, образующихся на кислых, изверженных породах, фосфор в значительных размерах может быть представлен фторапатитом. На почвах заболоченных часть фосфора, по-видимому, связана с полуторными окислами. Пока трудно судить о характере этой связи, так как здесь в отдельных случаях можно ожидать образование фосфатов железа типа вивианита, адсорбцию фосфатов минеральными коллоидами, но, по всей вероятности, низкая растворимость фосфатов в этих почвах в большей мере обязана образованию пленок коллоидных полуторных окисей вокруг частиц карбоната-апатита.

Содержание органических фосфатов в почвах Средней Азии сравнительно невелико и в большинстве случаев колеблется от 10 до 25 % от общего количества фосфора.

Распределение органического фосфора по различным типам почв связано с содержанием в них гумуса. Однако зависимость эта не имеет прямой пропорции, так как содержание фосфора в гумусе непостоянно и колеблется от 0,8 до 4 %.

Несмотря на сравнительно небольшое содержание органических фосфатов в почвах, роль их в питании растений исключительно высока. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен при описании методов определения легкодоступных веществ. Здесь же следует особо подчеркнуть, что возделывание сельскохозяйственных культур не только обогащает поверхностные слои почвы фосфором за счет аккумуляции его из глубоких горизонтов, но и значительно улучшает качественный его состав, повышая содержание органических фосфатов.

Основным фактором, определяющим наличие фосфора, главным образом в форме соединений с кальцием и магнием, является высокое содержание углекислых солей этих катионов. Нейтральная или чаще слабощелочная реакция почвенного раствора и высокая карбонатность почв создают условия, при которых любая форма фосфатов, хотя и с различной энергией и скоростью, будет стремиться перейти в более основные формы. Однако минеральные фосфаты, вторично осажденные или переотложенные, в

результате участия в биологическом круговороте легче вовлекаются в него в последующем.

В связи с отмеченным, при изучении фосфора почвы большое значение имеет определение форм фосфатов.

В последние годы для этих целей в ряде исследований применяется методика, предложенная Ф.В. Чириковым. (Ф.В. Чириков. Программно-методические указания по географической сети опытов с удобрениями. – М.: ВИУАА, 1947. - 135 с.).

В ней почвенные фосфаты делятся на следующие группы:

I группа - все фосфаты щелочей, кислые фосфаты Са и Mg, CaHPO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, часть $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - растворимые в воде, насыщенной CO_2 (0,05 - 0,06 н.).

II группа – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, часть $\text{CaX}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, часть AlPO_4 , соли спирта и сахарофосфорных кислот, растворимые в 0,5 н. растворе $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

III группа – $\text{CaX}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)^{\text{XX}}$, AlPO_4 , FePO_4 и часть более основных фосфатов железа и фитин, растворимые в 0,5 н. HCl . (xx – обозначения фосфорита и апатита).

IV группа - нуклеины, нуклеопротеиды и им подобные соединения гуминовой кислоты, растворимые в 3 н. NH_4OH .

VI группа - фосфаты титана, фосфаты невыветрившихся минералов материнской породы, нерастворимые в указанных выше растворителях.

Применительно к почвам Средней Азии методика Ф.В. Чирикова может быть использована при характеристике форм фосфатов резко различных типов почв или почв, характеризующихся существенным различием в составе и степени выветренности материнских пород (табл. 9).

Как видно из табл. 9 из сероземов и луговых почв давнего орошения уксусной кислотой извлекается от 75 до 85 % P_2O_5 от общего содержания фосфора. Таким образом, основное количество фосфатов, связанных с Са и Mg, относится к одной группе, в то время как особый интерес представляет разделение именно этой группы.

Систематическое внесение высоких норм фосфорных удобрений ведет к значительному накоплению фосфора в почве в формах, более доступных растениям, однако весь он извлекается 0,5 н. уксусной кислотой.

Для более дробной характеристики группы фосфатов, связанных с Са и Mg, заслуживает внимания применение более слабой концентрации уксусной кислоты (например 0,01 н.) при широком отношении почвы к раствору или применение последовательных 0,5 н. уксуснокислых вытяжек. В отдельных исследованиях с успехом могут применяться последовательно углекислые вытяжки, методика которых будет описана ниже.

Для определения органических фосфатов, к сожалению, нет простого и точного метода, особенно для карбонатных почв.

Таблица 9

Формы фосфатов в основных типах почв Средней Азии

Наименование почв	Общая P ₂ O ₅ , %	В процентах от общей P ₂ O ₅		
		растворим в 0,5 н. CH ₃ COON	растворим в 0,5 н. HCl	остаток в почве
Серозем темный	0,195	81,6	4,1	14,3
Серозем светлый	0,168	83,3	5,9	10,8
Луговая давнего орошения (светлая)	0,153	75,4	13,7	10,9
Луговая нового орошения (темная)	0,134	50,1	24,6	25,3
Лугово-болотная (темная)	0,160	31,1	54,9	14,0
То же, бывшие рисовники	0,158	17,5	74,9	7,6

Извлечение общего фосфора из почвы

Общий фосфор извлекается из почвы путем обработки ее царской водкой при нагревании.

1. 4 - 5 г почвы, растертой и просеянной через сито с отверстиями 0,25 мм, поместить для сжигания в колбу Эрленмейера вместимостью 200 - 250 мл или в колбу Кьельдаля.

2. В колбу при тщательном взбалтывании прилить частями 5 - 10 мл царской водки. В результате нейтрализации почвенных карбонатов и выделения углекислоты почва сильно пенится. По прекращении вспенивания в колбу прилить дополнительно царской водки (30 мл соляной кислоты удельного веса 1,12 и 20 мл азотной кислоты удельного веса 1,2), закрыть воронкой и кипятить 2 - 3 часа (сожжение лучше вести на песчаной бане). Содержимое колбы время от времени перемешивать.

Бурые пары окислов азота, выделяемые при кипячении царской водки, очень ядовиты, поэтому сжигание необходимо производить обязательно в хорошо оборудованном вытяжном шкафу, в нем же хранить и царскую водку. При сильном испарении жидкости в колбу необходимо прилить 10 - 20 мл царской водки с тем, чтобы почва была ею покрыта. После сожжения содержимое колбы охладить, развести вдвое водой и отфильтровать через беззольный фильтр в мерную колбу вместимостью в 250 мл. Почву на воронке промыть горячей водой (вначале подкисленной соляной кислотой), пока не наберется 200 мл. По охлаждении довести объем до черты и тщательно перемешать.

3. Присутствие кремнекислоты отрицательно влияет на точность анализа (кремнекислота, как и фосфорная кислота, осаждается молибденовым реактивом), поэтому перед осаждением фосфорной кислоты предварительно необходимо осадить кремневую кислоту. Для этого 50 - 125 мл отфильтрованного раствора следует перенести в фарфоровую чашечку и досуха выпарить на водяной бане. Осадок смочить крепкой соляной кислотой и выпарить для удаления азотной кислоты; последнюю операцию повторить два-три раза.

4. Для перевода кремневой кислоты в нерастворимое состояние чашку с осадком высушить в термостате при 120 - 150 °С в течение 1 часа.

5. После того как чашка остынет, весь осадок смочить минимальным количеством 10%-ной соляной кислоты. Чашку закрыть стеклом и поставить на горячую водяную баню. Через некоторое время в чашку добавить горячей воды, подкисленной соляной кислотой (примерно 5 мл 10%-ной соляной кислоты на 1 л воды). При этом все железо должно раствориться. Если осадок пересушен и образовалась окись железа (коричневатый цвет), то раствор следует выпарить, осадок смочить царской водкой, снова выпарить.

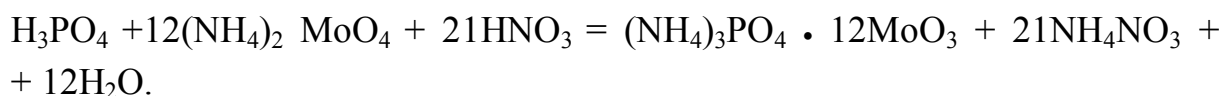
ритель, смочить крепкой соляной кислотой и вновь выпарить. В дальнейшем поступать, как и в первом случае.

6. Отфильтровать кремневую кислоту через плотный бумажный фильтр, собирая фильтрат в стаканчик для определения P_2O_5 . Тщательно промыть чашку и фильтр горячей водой, подкисленной соляной кислотой до полного удаления железа (несколько капель промывных вод не должны давать с роданистым аммонием розового окрашивания). Выпарить фильтрат до объема 25 мл.

Фосфор в фильтрате можно определять методами Ниссенса, Шефера (А.В. Петербургский. Практикум по агрохимии. – М.: Наука, 1947. - 215 с.) и др. Широко распространен метод Лоренца, описание которого приводится ниже.

Определение фосфорной кислоты по методу В.Н. Лоренца

В основе метода лежит осаждение фосфорной кислоты молибденово-кислым аммонием.



Полученный осадок фосфорно-молибденово-кислого аммония промывается раствором азотнокислого аммония, а затем для удаления воды и азотнокислого аммония - спиртом и эфиром, высушивается при 40-45 °С и взвешивается. Количество P_2O_5 вычисляется на основании веса полученного осадка, содержащего 3,295 % P_2O_5 . Содержание P_2O_5 в вытяжке, взятой для осаждения, не должно превышать 0,05 г.

Ход анализа.

1. 25 мл испытуемого раствора поместить в химический стакан вместимостью 100 - 150 мл, прилить 25 мл смеси серной и азотной кислот. Объем раствора для осаждения (вместе с азотной кислотой, содержащей серную) должен быть около 50 мл.

2. Раствор нагреть до появления пузырьков, затем снять с огня и перемешать (без палочки) во избежание перегрева стенок стакана.

3. Сразу же мерным цилиндром в середину стакана прилить 50 мл сульфатмолибденового раствора. Стакан закрыть часовым стеклом.

4. При осаждении главной массы осадка, но не позднее чем через 5 минут, содержимое стакана энергично перемешивать стеклянной палочкой (не касаясь стенок стакана) в течение 50 секунд и оставить стоять на 12 - 18 часов.

5. Осадок профильтровать при разряжении через тигель Гуча или фильтр со стеклянным пористым дном (фильтр Шотта). Перед фильтрованием тигель протарировать и при помощи резинового кольца вставить в горло колбы Бунзена (рис. 3).

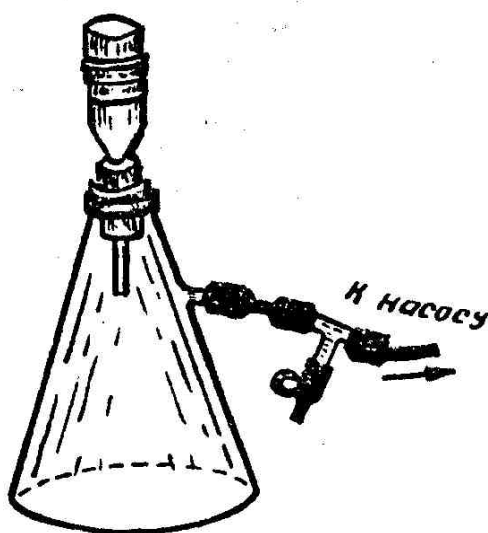


Рис.3. Колба Бунзена с приспособлением для установки, с пористым дном (Нутчи)

При пользовании тиглем Гуча фильтрование осадка может производиться как через волокнистый асбест, так и через бумажные фильтры. В первом случае поступают следующим образом: асбест кипятят в концентрированной соляной кислоте в течение двух часов и отмывают декантацией водой до исчезновения реакции на хлор. Длинные волокна очищенного асбеста помещают на дно тигля и при включении насоса заливают мелкими волокнами асбеста, взмученными в воде. Слой асбеста, не превышающий 2 - 3 мм, покрывается фарфоровой пластинкой, вновь заливается асбестом и промывается вначале водой, пока фильтрат не будет чистым, а затем спиртом с эфиром. После этого тигель высушивается и тарируется.

При фильтрации через тигель Гуча можно вместо асбеста употреблять бумажный фильтр, для чего из плотного беззольного фильтра вырезают кружок, соответствующий диаметру дна тигля.

Тигель с фильтром высушивают и взвешивают. Фильтровать через бумажный фильтр следует особенно осторожно. Если разряжение в колбе Бунзена изменится, фильтр может отойти от дна тигля и осадок пройдет в фильтрат.

6. Жидкость отфильтровать, осадок промыть декантацией два - три раза 2%-ным азотнокислым аммонием, затем перенести его в тигель и промывание повторить.

7. Осадок промывается три раза этиловым спиртом 90 - 98° и три раза эфиром (при отгоне с дефлегматором эфира при 36 °С, спирта при 78 °С и ацетона при 56,3 % эти вещества легко можно регенерировать, поэтому их необходимо при фильтрации собирать в отдельную посуду).

Вместо спирта и эфира осадок можно промыть пять - шесть раз ацетоном.

Промывание осадка необходимо вести таким образом, чтобы первая порция спирта или эфира заполнила весь тигель, последующая порция - половину тигля; при этом каждый раз жидкость должна стечь полностью. Необходимо также иметь в виду, что мелкий осадок фосфорно-молибденового аммония быстро высыхает и может пройти через фильтр.

8. Тигли с осадком просушить в термостате в течение одного часа при 45 - 50 °С и по охлаждении в эксикаторе (без CaCl_2 и H_2SO_4) взвесить.

9. Общая фосфорная кислота вычисляется по формуле

$$x = \frac{(a - b) - c E \cdot 0,03295 \cdot 100 k}{M N},$$

где x - общая фосфорная кислота (выраженная в P_2O_5) в процентах на абсолютно сухое вещество; a - вес тигля с осадком, г; b - вес тигля без осадка, г; 0,03295 - коэффициент пересчета на P_2O_5 ; E - объем раствора (250 мл) после сжжения почвы, мл; M - объем раствора, взятый на осаждение, мл; 100 - пересчет в проценты; N - навеска почвы, г; k - коэффициент пересчета на абсолютно сухую почву; c - вес осадка при холостом определении, г.

Необходимые реактивы.

1. *Судьфатмолибденовая жидкость*. 100 г чистого сухого сернокислого аммония поместить в мерную колбу на 1 л, прилить 800 мл азотной кислоты удельного веса 1,36, перемешать до растворения соли и долить той же кислотой до черты. Далее, в 700 мл горячей воды растворить 300 г чистого, сухого молибденовокислого аммония; по охлаждении раствор перевести в литровую колбу и долить водой до черты. Этот раствор тонкой струёй при помешивании перелить в раствор сульфат аммония в азотной кислоте. Смесь оставить на 48 часов, затем отфильтровать через плотный фильтр и хранить в склянке с притертой пробкой в темноте и прохладном месте (склянку обернуть в темную бумагу).

2. *Азотная кислота, содержащая серную кислоту*. 30 мл серной кислоты удельного веса 1,84 прилить к 1 л азотной кислоты удельного веса 1,2 (424 мл крепкой кислоты разбавить водой до литра) и смешать.

3. *Азотнокислый аммоний 2%-ный*. Растворить 20 г сухого азотнокислого аммония в воде и довести объем до 1 л. Раствор подкислить несколькими каплями азотной кислоты.

4. *Спирт 90 - 95°* (по объему) не должен иметь щелочную реакцию и по испарении оставлять осадка.

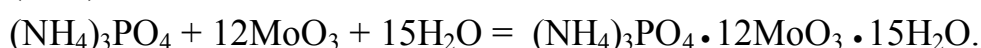
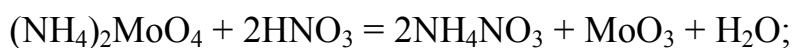
5. *Эфир* по испарении не должен оставлять осадка, иметь щелочной реакции и содержать спирта и воды; 150 мл эфира должны при 15° растворять без всякой мути 1 мл воды.

6. *Царская водка*. Три части соляной кислоты удельного веса 1,12 по объему смешивают с двумя частями азотной кислоты удельного веса 1,4.

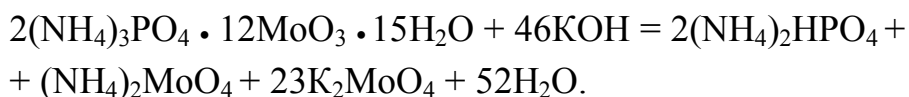
7. *Роданистый аммоний 10%-ный*. 10 г роданистого аммония растворить в мерной колбе на 100 мл.

Объемный метод определения фосфорной кислоты

Фосфорная кислота по объемному методу (Ниссенса) осаждается в кислой среде молибденовокислого аммония в виде комплексного фосфорномолибденовокислого аммония. Реакция осаждения фосфорной кислоты протекает по следующим формулам:



Комплексную соль, выпавшую в осадок, растворяют в титрованной щелочи:



Избыток щелочи определяется обратным титрованием кислотой. Содержание фосфорной кислоты вычисляют по количеству щелочи, израсходованной на растворение осадка.

Результаты анализов оформляют в виде таблицы "Форма записи".

Форма записи

Характеристика образца	Горизонт, см	Номер образца	Навеска, г			Взято раствора на осаждение	Номер тигля	Вес тигля с осадком, г	Вес тигля, г	Вес осадка, г	P ₂ O ₅ , %
			Вес пробирки с почвой	Вес пробирки	Вес почвы						

Ход анализа.

Приготавливают вытяжку так же, как и при определении фосфорной кислоты по весовому методу (Лоренца). Вытяжку помещают в эрленмейеровскую колбу вместимостью в 250 мл; объем исследуемой жидкости доводят до 100 мл. При сухом способе озоления растительного вещества для получения крупнокристаллического осадка большое значение имеет предварительное кипячение вытяжки с 3 мл HNO₃ удельного веса 1,2 до объема 40 - 50 мл.

Во взятом объеме фосфорной кислоты должно содержаться не менее 5 мг в 50 мг; в этих пределах метод дает вполне надежные результаты.

Раствор нейтрализуют аммиаком по лакмусу, так как появление осадка не всегда бывает отчетливо заметно, подкисляют 10 мл HNO_3 удельного веса 1,2, прибавляют 5 мл аммиака удельного веса 0,96 и по охлаждении раствора - 2 мл реактива Петермана. Хорошо перемешивают содержимое колбы и вслед за этим прибавляют 50 мл молибденовой жидкости.

Далее содержимое колбы встряхивают в течение 30 минут на аппарате (4 оборота в секунду), а если аппарата нет - руками.

После встряхивания дают осадку хорошо устояться (в течение двух - трех и более часов) и фильтруют через плотный беззольный фильтр (диаметром 9 см), не перенося осадка на фильтр. По окончании фильтрации его промывают декантацией три - четыре раза 1%-ным раствором азотной кислоты, а вслед за этим - насыщенным раствором фосфорномолибденовокислого аммония.

Промывание прекращается тогда, когда 25 мл промывных вод не потребуют для нейтрализации более 0,1 мл титрованного 1/3 н. раствора едкого калия с фенолфталеином. После промывки фильтр с осадком переносят в колбу или стакан, в котором проводилось осаждение, прибавляют 150 мл дистиллированной воды, лишенной углекислоты, и растворяют осадок в 1/3 н. КОН. Фильтр в колбе при помешивании разрывается на мелкие части. Щелочь приливается отдельными порциями до растворения желтого осадка, и сверх того дается еще избыток в 5 - 6 мл щелочи.

После растворения осадка аммонийнофосфорномолибденовой соли приступают к обратному титрованию избытка щелочи 1/3 н. серной кислотой. Титрование ведется в присутствии фенолфталеина до исчезновения розовой окраски. Концентрации титрованных растворов щелочи так подобраны, что количество щелочи в миллилитрах, пошедшее на растворение осадка фосфорномолибденовокислого аммония, прямо дает количество P_2O_5 в миллиграммах, то есть 1 мл 1/3 н. щёлочи точно соответствует 1 мг P_2O_5 . Содержание P_2O_5 в исследуемом веществе вычисляется по формуле

$$x = \frac{(a - b) 0,001 \cdot 100}{n},$$

где x - содержание P_2O_5 , в процентах на абсолютно сухое вещество; a - количество $1/3$ н. раствора едкого калия, взятое для растворения осадка, мл; b - количество $1/3$ н. серной кислоты, пошедшее на обратное титрование избытка щелочи, мл; n - навеска абсолютно сухого вещества, соответствующая взятому для определения объему жидкости.

Необходимые реактивы.

1. *Титрованный раствор серной кислоты.* Приготавливают точно $1,0$ н. раствор серной кислоты. Берут $323,95$ мл этого раствора в колбу на 1 л и разводят дистиллированной водой до черты.

2. *Титрованный раствор едкого калия.* Берут $323,95$ мл $1,0$ н. раствора щелочи и доливают прокипяченной дистиллированной водой до 1 л. Если исходный раствор не точно $1,0$ н., его берут столько миллилитров, чтобы это количество соответствовало точно $323,95$ мл $1,0$ н. щелочи.

3. *Насыщенный на холоде водный раствор фосфорномолибденокислого аммония.* Обычно эта соль готовится из химически чистого фосфата калия или натрия осаждением по методу Ниссенса.

Полученную соль в виде желтого осадка тщательно промывают холодной водой от азотной кислоты. Готовая соль в количестве $2 - 4$ г помещается в бутылку с дистиллированной водой на 6 л, тщательно взбалтывается и после отстаивания применяется в работе.

В насыщенной воде желтая соль присутствует на дне в виде осадка.

Для нейтрализации 25 мл раствора этой соли требуется не более $0,1$ мл или $1/3$ н. щелочи. Кислотность раствора меняется со временем, поэтому его необходимо проверять через каждые четыре - пять дней.

4. *Молибденовая жидкость.* Для приготовления 15% -го раствора молибденовокислого аммония отвешивают 150 г этой соли и растворяют в $300 - 400$ мл горячей дистиллированной воды, а затем доливают до литра. Один литр 15% -го молибденовокислого аммония вливают при помешивании в 1 л азотной кислоты (удельного веса $1,2$). Реактивом пользуются после двухдневного стояния.

5. *Реактив Петермана.* 173 г чистой кристаллической лимонной кислоты медленно растворяют в $536,9$ мл раствора аммиака (удельного веса $0,96$) или в воде и $224,8$ мл раствора аммиака (удельного веса $0,91$). После

охлаждения раствор доливают дистиллированной водой до литра. Удельный вес реактива Петермана должен быть 1,082. В 1 л этого реактива должно содержаться 42 г аммиачного азота, что проверяется титрованием.

6. *1%-ная азотная кислота.* 11 мл концентрированной азотной кислоты (уд.веса 1,40) разводят до 1 л.

7. *Азотная кислота удельного веса 1,2.* Берут 424 мл концентрированной азотной кислоты удельного веса 1,40 и разбавляют водой до 1 л.

8. *Вода, лишенная CO₂.* Дистиллированную воду кипятят в колбе пока не испарится около трети первоначального объема.

Определение усвояемых фосфатов

Определение усвояемых растениями почвенных фосфатов имеет большое значение при разрешении ряда вопросов, связанных с изучением плодородия почв и применением фосфорных удобрений. Выше отмечалась некоторая условность термина "усвояемые", эта условность может усугубляться, если не установлено, какие формы фосфатов извлекает из почвы применяемый метод, и, наоборот, ценность получаемых результатов будет возрастать, если известно, что извлекаемые из почвы конкретные формы фосфатов действительно в данных почвенных условиях легче усваиваются растениями.

В зависимости от состава материнских пород и природных условий, формы фосфатов в почвах России различаются весьма значительно, и совершенно естественно, что методы извлечения усвояемых фосфатов варьируют в зависимости от свойств почв.

Большинство методов, предложенных для выделения усвояемых фосфатов, разрабатывались преимущественно для почв некарбонатных и основываются на извлечении фосфатов слабыми минеральными или органическими кислотами.

В карбонатных почвах фосфор находится преимущественно в виде соединения с кальцием, и обработка почв даже слабой кислотой позволяет извлечь до 70 - 80 % фосфатов из их общего содержания в почве.

Естественно, что невозможно уловить относительно малые изменения, которые происходят в почве под влиянием таких основных агротехнических приемов, как внесение удобрений, севооборота и т.д.

Исследования показали, что можно рекомендовать для определения усвояемых форм фосфатов на карбонатных почвах два метода. По первому методу подвижные фосфаты выделяются 1%-ным углекислым аммонием при 18 - 20-часовом настаивании суспензии и отношении почвы к раствору 1 : 20. Второй метод заключается в извлечении фосфатов из почвы двухчасовым насыщением почвенно-водной суспензии углекислым газом (при отношении почвы к воде 1 : 100).

1%-ной углеаммонийной вытяжкой из карбонатных почв извлекаются в основном моно- и дифосфаты (в том числе и дифосфат кальция) и в небольших количествах органические фосфаты; углекислые же вытяжки, кроме моно- и дифосфатов, извлекают и некоторое количество более трудно растворимых фосфатов кальция.

Углеаммонийные вытяжки имеют щелочную реакцию (рН 9), они резко снижают растворимость кальциевых солей, исключая таким образом возможность осаждения растворимых фосфатов под влиянием Са в момент производства вытяжек (Аскинази Д.Л., // Почвоведение. - 1948. - №10) считает, что соли магния резко снижают переход растворимых фосфатов в вытяжку. Почвы, содержащие высокие количества магниевых солей, необходимо предварительно отмыть 1%-ным КСl и выделить усвояемые фосфаты двукратной последовательной обработкой).

Абсолютное количество подвижных фосфатов на сероземах извлекается в большей мере углекислыми вытяжками. На почвах лугово-болотных, в связи с наличием несколько иных форм почвенных фосфатов, показания обоих методов довольно близки. Извлекаются фосфаты, внесенные с удобрениями, в виде моно- и дифосфатов, как углекислыми, так и углеаммонийными вытяжками примерно в одинаковых количествах.

Оба метода могут быть рекомендованы для изучения подвижности фосфатов в связи с применением удобрений, обработкой и пр. В отношении характеристики почвенных типов углекислые вытяжки дают более резкие показания.

Содержание усвояемых фосфатов весьма существенно различается в зависимости от почвенных условий. Обычно наиболее высокие количества их отмечаются в сероземах и самые низкие - в лугово-болотных почвах.

Один из важных факторов, определяющих наличие усвояемых фосфатов - окультуренность почв. В почвах слабо окультуренных и особенно в почвах нового орошения они содержатся в ничтожных количествах.

Распределение фосфатов по профилю также определяется степенью окультуренности. Наибольшее их количество характерно для наиболее биологически активного пахотного горизонта. С глубиной содержание их резко уменьшается. На почвах окультуренных это уменьшение происходит постепенно и определяется мощностью окультуренного горизонта.

В течение года содержание усвояемых фосфатов значительно изменяется. Их больше всего в весенне-летние месяцы. К осени количество их уменьшается, однако весной следующего года с усилением биологической деятельности вновь увеличивается.

Вследствие насыщенности почвенного раствора кальцием и наличия значительных количеств его в твердой фазе, фосфорные удобрения после внесения в почву переходят в основные формы. Быстрота этого перехода зависит от степени контакта воды, почвы и фосфатов. Формой, в которой сохраняются усвояемые фосфаты, является дифосфат кальция. Образование более основных форм происходит относительно медленнее.

Характер поглощения фосфатов зависит от свойств почв и степени окультуренности. Например, в почвах лугово-болотных, особенно в оглеенном горизонте, образуются другие соединения, более трудно растворимые даже в органических кислотах (уксусной).

Биологическое поглощение имеет большое значение в круговороте фосфатов. На почвах, бедных органическим веществом, по фону хлопковой старопашни биологическое поглощение невелико, однако, благодаря мобильности этого фосфата, роль его в питании растений весьма велика.

На высокогумусированных почвах роль микронаселения значительно возрастает, и в этих случаях биологическое поглощение может превалировать над химическим.

В связи с энергичным поглощением почвой и быстрым переходом в формы, нерастворимые в воде, фосфорные удобрения, внесенные в почву,

под влиянием поливов весьма слабо проникают в более глубокие слои и обычно остаются в месте внесения. Это относится прежде всего к моно- и дифосфатам кальция (суперфосфат и преципитат). Фосфаты аммония и калия (щелочных металлов), а также органические фосфаты проникают несколько глубже.

Определять подвижные фосфаты методом как углекислых, так и углеаммонийных вытяжек необходимо из влажных почв, но допускается определение и из воздушно-сухих образцов (при условии, что высушивание происходит в тени при комнатной температуре).

В первом случае перед анализом почва растирается руками, во втором - лучше в ступке; просеивается через сито с отверстиями в 1 мм.

Метод углеаммонийной вытяжки

1. Проверка качества воды. 20 мл дистиллированной воды не должны давать заметного окрашивания при определении в них P_2O_5 по методу Дениже в модификации Цинцадзе. В противном случае воду следует подвергнуть вторичной перегонке.

2. Проверка чистоты фильтров. Для фильтрования вытяжки необходимо пользоваться беззольными фильтрами диаметром 12 - 15 см. Если применяется обычная фильтровальная бумага, необходимо убедиться в ее чистоте. Для этого фильтр настаивают в течение часа (примерное время, нужное для фильтрования вытяжки) в 100 мл 1%-ной $(NH_4)_2CO_3$. После настаивания раствор пропускают через тот же фильтр. 20 мл фильтрата не должны давать заметной окраски при обработке по методу Дениже - Цинцадзе (окрашивается лишь после нейтрализации раствора кислотой пердинитрофеколу).

Если фильтры загрязнены, их необходимо отмыть декантацией при 12 - 18-часовом настаивании 1-2%-ной $(NH_4)_2CO_3$, затем два - три раза - дистиллированной водой (промываются фильтры пачкой по 15 - 20 штук) и высушить.

Приготовление реактивов.

1. Аммоний углекислый 1%-ный. 10 г углекислого аммония в мерной литровой колбе довести до метки. Лучше приготовить 5 - 10 л раствора. 20 мл 1%-ной $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, обработанные по методу Дениже - Цинцадзе, после нейтрализации по β -динитрофенолу не должны давать заметного окрашивания.

2. Серная кислота по Шмуку. 150 мл H_2SO_4 удельного веса 1,84 довести водой до 1 л.

3. Марганцовокислый калий 0,5 н. 15,8 г KMnO_4 в мерной колбе на литр довести водой до метки и сохранять в темной склянке.

4. Глюкоза 10%-ная. 10 г глюкозы в мерной колбе на 100 мл довести водой до метки.

5. Сода 10%-ная. 10 г соды в мерной колбе на 100 мл довести водой до метки.

6. Хлористое олово. 0,0612 г хлористого олова SnCl_2 растворить в 12 мл дистиллированной воды. Раствор готовят непосредственно перед использованием, так как он сохраняется не более одного дня.

Приготовление кристаллического хлористого олова. Навеску металлического олова вносят в фарфоровую чашку и обливают концентрированной соляной кислотой. Олова берут больше, чем следует по уравнению, так как в раствор не переходят примеси (As, P1 и т.д.). Для ускорения процесса олово растворяют в платиновых чашках или вводят в раствор кусок платины. К концу реакции чашку нагревают на бане, затем содержимое ее разводят два - три раза дистиллированной водой и фильтруют.

Ввиду возможного образования SnCl_4 во время всех операций необходим избыток металлического олова (например, фильтруют в стакане, в который предварительно вложен кусок металлического олова). Фильтрат упаривают на водяной бане (в присутствии металлического олова), кристаллизуют и отсасывают на бюхнеровской воронке. Полученное $\text{SnCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ отжимают фильтровальной бумагой и высушивают при комнатной температуре между листами фильтровальной бумаги.

7. Молибденовый реактив. В фарфоровую чашку помещают 75 мл серной кислоты, удельного веса точно 1,785, прибавляют 3,762 г MoO_3 (или 4,232 г H_2MoO_4).

Кипятят (слабо), перемешивая содержимое до полного растворения MoO_3 , и переливают тонкой струёй в колбу, содержащую 300 мл дистиллированной воды, взбалтывая последнюю. Охлаждают и добавляют воду до 500 мл; реактив хранится в темном месте.

8. β -динитрофенол - насыщенный водный раствор. Все реактивы хранятся в темном месте в плотно закрытых склянках. Особенно тщательно необходимо следить за раствором глюкозы, который при длительном хранении сильно изменяется.

Приготовление вытяжки.

1. Согласно табл. 10 берут навеску почвы и помещают ее в колбу Эрленмейера вместимостью 200 - 250 мл.

2. Приливают в колбу 100 мл 1%-го углекислого аммония и закрывают ее пробкой.

3. Ставят колбы в ряд и по очереди, начиная с первой, встряхивают руками каждую по пять - шесть раз.

4. Через 6 - 7 часов колбы снова встряхивают таким же порядком (п. 3).

5. Через 20 - 24 часа, считая с момента заливки почвы, суспензию взбалтывают и отфильтровывают через складчатый беззольный фильтр. С повышением температуры увеличивается растворимость фосфатов; учитывая это, анализы для сравнимости результатов следует производить при постоянной температуре, например при 20 - 30 °С.

6. Одновременно с началом фильтрования надо поставить контроль на анализ, для чего фильтр заливают 100 мл 1%-го углекислого аммония в стакане или в воронке с закрытой трубкой. Время взаимодействия фильтра с раствором должно быть такое же, как и при фильтровании вытяжек. Взяв 5 - 20 мл фильтрата (соответственно объему, взятому из почвенной вытяжки), обрабатывают его так же, как и исследуемые вытяжки.

7. Если полученные 1%-ные углеаммонийные вытяжки окрашены (что может произойти вследствие перехода в вытяжку органического вещества) и окраска будет мешать колориметрированию, вытяжки необходимо обесцветить.

Таблица навесок почвы при различной влажности

Процент влаги в почве на ощупь	Навеска, г	Процент влаги в почве на ощупь	Навеска, г
0	5,0	16	5,8
2	5,1	18	5,9
4	5,2	20	6,0
6	5,3	22	6,2
8	5,4	24	6,3
10	5,5	26	6,4
12	5,6	28	6,5
14	5,7	30	6,6

Для этого:

а) к 5 - 20 мл вытяжки (в зависимости от содержания P_2O_5), помещенной в эрленмейеровскую колбу, добавляют 2 мл H_2SO_4 по Шмуку и 4 мл 0,5 н. раствора $KMnO_4$;

б) вытяжку кипятят две минуты, считая с начала кипячения; для растворения выпавшей в осадок перекиси марганца к горячему раствору прибавляют 1 мл 10%-ной глюкозы;

в) раствор охлаждают;

г) прибавляют к раствору три капли β -динитрофенола;

д) оттитровывают 10%-ной содой до светло-желтого окрашивания. В дальнейшем поступают, как указано в п. 9.

8. Слабоокрашенные или бесцветные вытяжки можно не обесцвечивать. С ними поступают следующим образом:

1) 5 - 20 мл вытяжки, в зависимости от ожидаемого содержания P_2O_5 , переносят в колбу.

2) приливают две капли β -динитрофенола;

3) оттитровывают 10 - 20%-ной H_2SO_4 до слабо-желтого окрашивания.

9. К нейтрализованным по β -динитрофенолу вытяжкам прибавляют 2 мл молибденовокислого реактива (из колориметрических методов определения P_2O_5 описан метод Дениже в модификации Цинцадзе. При отсут-

ствии необходимых реактивов можно пользоваться другими модификациями метода Дениже при условии нейтрализации вытяжки. Из этой же вытяжки при проведении массовых анализов определяется калий. Если определение ведется по методу Мильне, то подготовка проводится так, как это описано в методе Протасова. Если же калий определяется на пламенном фотометре, то ход анализа изложен в разделе "Методы определения калия в почве", тщательно встряхивают колбу для удаления пузырьков CO_2 .

10. Жидкость переносят в мерную колбу на 50 мл, тщательно ополоснув колбу, в которой проводилось обесцвечивание, и доливают до метки дистиллированной водой. Прибавляют 0,5 мл хлористого олова.

11. Навеску хлористого олова в 0,0612 г растворяют в 12 мл воды. Раствор перемешивают.

12. В испытуемые растворы, доведенные до 50 мл, добавляют по 0,5 мл раствора хлористого олова (при недостатке мерной посуды или отсутствии колбочек с пробками доведенные до 50 мл растворы вливают в обычные (номерные) колбы, в которых и окрашивают).

13. Содержимое колб немедленно взбалтывают, многократно переворачивая их. При наличии фосфора жидкость окрашивается в голубой цвет. Это происходит вследствие восстановления молибденовой кислоты в окисел молибдена, окрашенный в голубой цвет. Окисел вступает в реакцию с фосфорной кислотой (а также мышьяком) и при определенных условиях кислотности, сам становясь бесцветным, дает яркое голубое окрашивание. Формула получаемого соединения пока не установлена. По Дениже и Верди оно имеет состав $(\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3)_2 \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

14. К колориметрированию (техника колориметрирования описана в разделе "Определение нитратов") вытяжки приступают через 5 минут после введения в вытяжку хлористого олова (в случае, если вытяжка слишком сильно окрашена и невозможно произвести отсчет по шкале колориметра, необходимо взять новую порцию в меньшем или большем объеме и процедуру обесцвечивания и окрашивания повторить).

Расчет ведется по таблице 14, составленной в разделе электрофотометрия.

15. Прервать анализ можно лишь на стадии охлаждения вытяжек после обесцвечивания. Содержание P_2O_5 в принципе вычисляется по той же формуле, что и нитратов, в мг/кг почвы.

При колориметрическом определении фосфорной кислоты необходимо особое внимание обращать на реакцию раствора перед добавлением в него молибденового реактива и хлористого олова. Если раствор имеет сильноокислую реакцию, результаты анализа будут занижены, при щелочной реакции - завышены.

Если углеаммонийные вытяжки можно не обесцвечивать, необходимый рН раствора устанавливается титрованием серной кислотой такого же объема вытяжки, в который добавлена одна капля метилрота до фиолетово-красного окрашивания (рН 4,2). Количество серной кислоты, пошедшее на титрование, приливается к объему вытяжки, взятому для определения P_2O_5 .

В пробах, которые титровались кислотой, фосфорная кислота не определяется, так как применяемый индикатор (метилрот) мешает определению.

Метод углекислой вытяжки

(техника метода разработана в лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского института хлопководства)

В этом методе фосфаты извлекаются из почвы насыщением углекислотой почвенно-водной суспензии. P_2O_5 определяется колориметрически по методу Дениже в модификации Цинцадзе (можно применять также модификации Малюгина, Шмука и др.).

Насыщение суспензии производится в цилиндрах или склянках при периодическом взмучивании почвы. Более целесообразно пользоваться аппаратом, изображенным на рис. 8.

Основной частью аппарата является конусообразная литровая воронка Лысенко (можно пользоваться и воронками от аппарата Шене для механического анализа) для отстаивания нефтепродуктов, заканчивающаяся трубкой. Для приспособления воронок к работе с углекислыми вытяжками

дно трубки срезается и на конец ее надевается каучуковая трубка с зажимом. Для пропускания углекислого газа через суспензию во внутрь воронки до зажима опускается тонкая стеклянная трубка. Достаточная высота воронки способствует более полному использованию углекислоты, конусообразная же форма обеспечивает механическое взбалтывание суспензии током газа. Углекислый газ в аппарат поступает через подводящие трубки из баллона, предварительно проходя две промывные склянки (Тищенко), одна из которых содержит раствор KMnO_4 , другая - дистиллированную воду.

Ход анализа.

1. После того как собран аппарат для насыщения суспензии (рис. 4), отвешивается 10 г почвы, и если почва влажная, надо определять влагу.

2. В воронки аппарата наливается по 900 - 950 мл воды.

3. Открыв баллон, отрегулировать ток углекислоты во всех воронках. Скорость должна быть такова, чтобы проходящие пузырьки поддавались быстрому счету.

4. Не прекращая тока газа, в воронку переносят навеску почвы, доводят объем жидкости в цилиндре до 1 л. Можно пользоваться и малыми воронками Лысенко на 500 мл, но в этой случае навеска почвы берется не 10, а 5 г.

5. Ток углекислоты пропускается в течение двух часов; надо следить, чтобы почва не оседала на дно воронки, а газ поступал равномерно.

6. По прошествии двух часов ток углекислоты уменьшают и под трубки воронок аппарата подставляют колбы с воронками и фильтрами. Фильтры не должны содержать фосфатов, растворимых в воде, насыщенной углекислотой.

7. Пропуская суспензию через нижний конец воронок, отфильтровывают 150 - 200 мл вытяжки. Если дальнейшая работа задерживается, то, во избежание выпадения фосфата из раствора, фильтрат необходимо подкислить 0,5 - 1 мл 10%-ной серной кислоты.

8. 10 - 40 мл вытяжки, в зависимости от ожидаемого количества фосфата, переносят в мерную колбу на 50 мл и добавляют 2 - 3 капли β -динитрофенола.

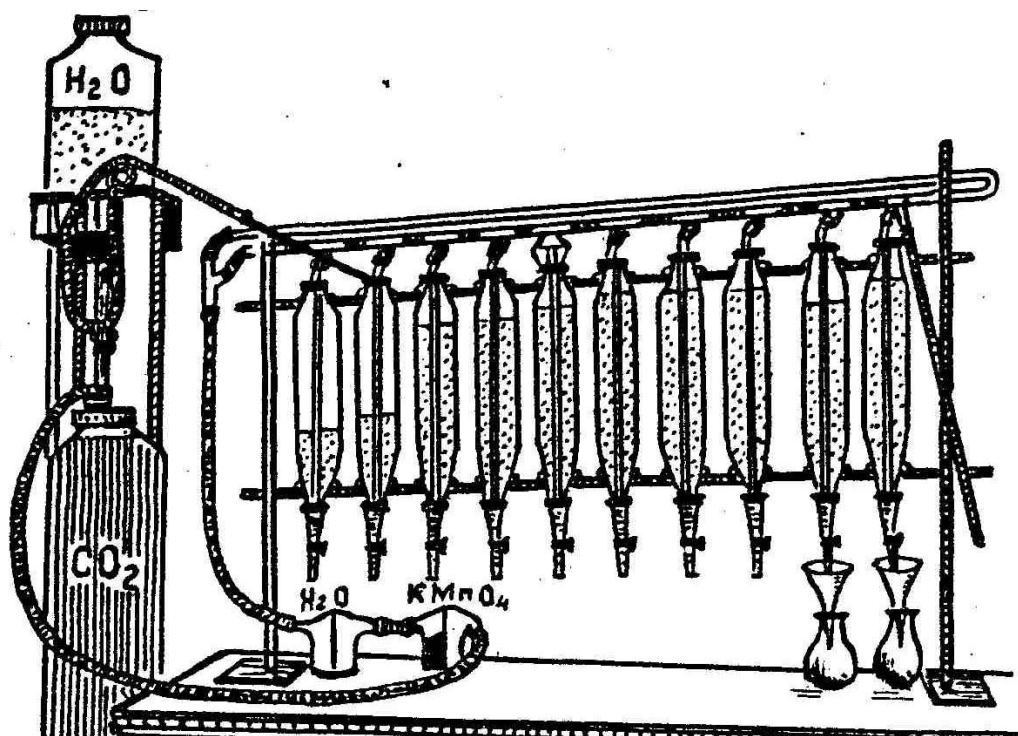


Рис. 4. Прибор для получения углекислых вытяжек

9. Вытяжка отфильтровывается 10%-ным раствором соды до слабо-желтого цвета: в дальнейшем поступают так, как описывалось в главе 5 "Методы определения фосфора в почве", раздел "Метод углеаммонийной вытяжки".

Пересчеты результатов производятся по таблице 9, составленной для определения P_2O_5 по методу углеаммонийных вытяжек, с соответствующей заменой навески, общего объема вытяжек и др.

Необходимо отметить, что основные цифровые выражения таблицы пересчетов как для углеаммонийных, так и для углекислых вытяжек одинаковы. Отношение же навески к раствору в углекислой вытяжке – 1 : 10 (10 г на 100 мл), в углеаммонийной – 1 : 20 (5 г на 100 мл).

Таким образом, отношение почвы к раствору для углекислых вытяжек в пять раз больше, и следовательно, умножая соответствующие показания таблицы вычислений для углеаммонийных вытяжек на коэффициент 5, мы получим количество миллиграммов P_2O_5 на килограмм почвы для углекислых вытяжек.

Вычисление содержания питательных элементов

При изучении распределения удобрений по почвенным горизонтам, превращения удобрений в почве и других вопросов необходимо знать содержание питательных веществ в килограммах на гектар. Исходными данными для таких вычислений являются:

1) содержание питательных веществ в миллиграммах на килограмм почвы;

2) объемный вес почвы тех же горизонтов (объемный вес определяется один - два раза в год по горизонтам, по которым брались образцы для исследования питательного режима. Метод определения объемного веса см. "Методы исследования физических свойств почвы" Мазиров М.А., Трифонова Т.А. Практикум по агроэкологии. Ч.1. - Владимир, 1999. - 76 с.

Ход вычислений.

1. Вычисляют коэффициент для перевода питательных веществ в килограммы на площадь, характеризуемую данным образцом, по формуле

$$y = \frac{b c a \cdot 1000}{1000000},$$

где y - коэффициент перевода питательных веществ в килограммах на площадь, характеризуемую данным образцом; b - площадь в метрах квадратных на гектар, которую характеризует данный образец; a - объемный вес почвы данного горизонта; 1000 - перевод из метров кубических в килограммы; 1000000 - перевод питательных веществ из миллиграммов в килограммы; c - мощность взятого горизонта, м.

Мощность горизонта необходима для вычисления объема слоя почвы.

Если образцы брались по схеме (стр. 6), где траншейка делится на две равные части (область рядка и область междурядья), площадь каждой из них составит $10000 : 2 = 5000 \text{ м}^2$, при делении на три равные части (об-

ласть междурядья, склон рядка и гребня) $10000 : 3 = 3333 \text{ м}^2$. Площадь, находящаяся под гребнем, вычисляется по формуле

$$x = 10000 \frac{\text{л}}{\text{д}},$$

где 10000 - площадь гектара, м^2 ; л - основание гребня, м; д - ширина междурядий, м.

При вычислении коэффициента для гребня необходимо брать половину его высоты (если принять форму гребня за равносторонний треугольник, то площадь его будет равна половине прямоугольника с теми же основанием и высотой).

2. Определяют содержание питательных элементов на площадь, характеризующую данным образом, в килограммах на гектар, по формуле

$$x = y m,$$

где x - содержание питательных веществ на площади, характеризующей данным образом, кг/га ; y - коэффициент перевода (см. п.1); m - содержание питательных веществ в миллиграммах на килограмм почвы.

3. Составляют таблицу содержания питательных веществ по каждому образцу и подсчитывают по горизонтам и профилю в килограммах на гектар (табл. 11).

Таблица 11

Содержание питательных веществ, кг/га

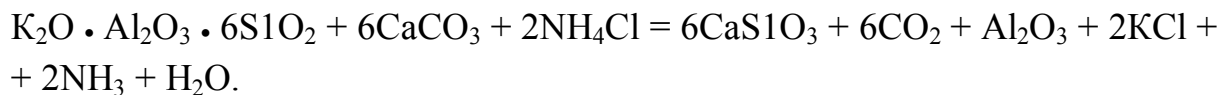
Горизонт, см	Область гребня	Область междурядья	Итого, кг/га
Гребень	55	30	85
0 - 5	20	70	90
5 - 20	10	15	25
20 - 40	5	7	12
Итого	90	122	212

6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛИЯ В ПОЧВЕ

В почвах орошаемых районов общее содержание калия достигает довольно высоких величин – 2 - 3 %. Однако только незначительная часть этих количеств находится в почве в формах, доступных для усвоения растениями. Поэтому определение валового калия имеет значение, главным образом, для общей характеристики не исследованных еще в этом направлении почв. Для изучения же условий действия калийных удобрений и характера превращения их в почве более целесообразно определение в почве обменного и водно-растворимого калия.

Выделение калия из почвы

Наибольшая часть валового калия находится в почве в виде сложных алюмосиликатных соединений. Для выделения калия из алюмосиликатов навеска почвы спекается при сильном прокаливании со смесью углекислого кальция и хлористого аммония, при этом алюмосиликаты разлагаются по схеме:



В результате такой обработки калий выделяется из почвы в форме хлоридов, которые хорошо растворимы в воде, а кремниевая кислота, алюминий, железо, фосфорная кислота, марганец и магний дают в спекшейся массе соединения, нерастворимые в воде.

Спекание ведется следующим образом. На аналитических весах отвешивается около 1 г почвы, тонко истертой и просеянной через сито с отверстиями в 0,25 мм, навеска тщательно смешивается в фарфоровой чашке с 1 г хлористого аммония и 4 г углекислого кальция, очищенных от калия.

Смесь переносится количественно в большой платиновый тигель и прокаливается в муфельной печи или на горелке. В последнем случае тигель помещают в круглое отверстие асбестовой пластинки так, чтобы в верхней части тигля, находящейся над пластинкой, не было смеси. Тигель закрывают крышкой для нагрева на голом огне горелки, сначала очень

слабо (примерно около 1/4 часа) до прекращения выделения аммиака (судят по запаху), причем не должны выделяться белые пары хлористого аммония; если же они появляются, то нагревание ослабляют. После прекращения выделения аммиака тигель нагревают сильно на полном пламени средней горелки Теклю в течение одного - двух часов, после чего операция перевода щелочей в растворимое состояние может считаться законченной. Асбестовая пластинка, не давая накаливаться верхней части тигля, предохраняет хлористые щелочи от улетучивания.

При спекании в муфельной печи температуру необходимо отрегулировать таким образом, чтобы она достигла 812 °С (при более низкой температуре будет неполное спекание) и не превышала 855 °С (чтобы избежать потери калия). При температуре 812 °С спекание продолжается около 1,5 часа.

Спекшаяся (несплавленная) масса вообще очень легко отстает от тигля; по охлаждении (на воздухе) она переносится с помощью шпателя в фарфоровую чашку; остатки на тигле и крышке смываются туда же горячей водой. Если почему-либо содержимое тигля не отстает от стенок или дна тигля, в тигель наливают горячей воды, в которой масса по прошествии некоторого времени рассыпается.

Чашка с содержимым покрывается стеклом и нагревается около двух часов на кипящей водяной бане, комочки спекшейся массы растираются пестиком или палочкой; после этого горячую жидкость отфильтровывают в стакан через быстрофильтрующий фильтр (9 см в диаметре), чашку и фильтр промывают горячей водой не менее 20 раз; промывные воды собирают в тот же стакан. В фильтрате присутствуют хлористый калий, натрий и кальций (последний также и в виде гидрата окиси), серная кислота, содержащаяся в почве и образовавшаяся вследствие окисления серы органических веществ при спекании почвы; на фильтре остаются нерастворившиеся почвенные вещества.

Так как применяющиеся для спекания углекислый кальций и хлористый аммоний часто содержат некоторое количество калия, необходимо провести холостое определение. Для этого 1 г хлористого аммония смешивают с таким же количеством углекислого кальция, которое бралось для сжигания почвы, производят спекание и выполняют все последующие опе-

рации так же, как и с почвой. Результат холостого определения вычитается из результата определения калия в почве.

В полученном фильтрате прежде всего осаждают серную кислоту хлористым барием, и, не отфильтровывая сернокислый барий, содержащийся в растворе, кальций и избыток внесенного бария осаждают 10%-ным углекислым аммонием. Осадок отфильтровывают, тщательно промывают до полного удаления хлора, а фильтрат в мерной колбе доводят до 200 - 250 мл. 100 мл фильтрата выпаривают досуха, сухой остаток осторожно прокалывают на горелке до полного удаления аммонийных солей и затем определяют калий кобальтнитритным методом или на пламенном фотометре.

Определение калия кобальтнитритным методом в модификации Мильне

Принцип кобальтнитритного метода во всех его модификациях один и тот же: калий осаждается кобальтнитритом натрия $[\text{Na}_3\text{CO}(\text{NO}_2)_6]$ в виде труднорастворимой тройной азотисто-кислой соли калия, натрия и кобальта $[\text{K}_2\text{NaCO}(\text{NO}_2)_6]$.

Ход определения.

1. К сухому остатку в чашке, прокаленному от аммонийных солей, приливают реактивы в следующем порядке:

а) 10 мл насыщенного раствора NaCl ; б) 10 мл 10%-го раствора CoCl_2 и в) 15 мл 10%-го раствора NaNO_2 (такие же количества реактивов берутся на холостое определение для поправки на содержащийся в них калий).

2. Чашка помещается на кипящую водяную баню; содержимое ее, при помешивании время от времени оплавленной стеклянной палочкой, сгущается до пастообразного состояния.

3. Пастообразный осадок в чашке по охлаждении обрабатывается 10 мл 10%-ной уксусной кислоты до полного растворения избытка реактивов, для чего прилипшие к стенке частицы необходимо очистить стеклян-

ной палочкой (настаивание с уксусной кислотой производится 15 - 20 минут).

4. После этого в чашку прибавляют по 10 мл воды, перемешивают и фильтруют через стеклянный фильтр № 4 или маленький гучевский тигель с отсасыванием. В тигель Гуча помещают кружок плотной фильтровальной бумаги и покрывают ее слоем стеклянного порошка. Осадок промывают декантацией 2,5%-ным раствором сернокислого натрия, затем переносят его на фильтр, где промывают еще шесть-восемь раз тем же раствором. Общее количество промывных вод не должно превышать 25 мл.

5. В высокий стакан на 250 - 300 мл наливают 20 - 50 мл 0,05 н. раствора марганцевокислого калия, разбавляют водой, доводят до кипения, прибавляют 10 мл разбавленной 1 : 3 серной кислоты и жидкость снова доводят до кипения, после чего стакан снимают с горелки. В стакан сейчас же опускают фильтр с осадком, хорошо перемешивают, быстро вращая фильтр в стакане стеклянной палочкой, и оставляют на 10 минут; при более длительном стоянии затрудняется растворение MnO_2 .

В стакан приливают 0,05 н. раствор щавелевой кислоты, объем которого удобнее брать равный объему употребленного 0,05 н. перманганата. Избыток щавелевой кислоты обратно титруют 0,05 н. раствором перманганата.

1 мл 0,05 н. перманганата соответствует 0,0003444 г калия.

Содержание К вычисляется по формуле

$$x = A \cdot 0,0003444 P \cdot 100 K,$$

где x - содержание калия в процентах на сухую почву; A - количество 0,05 н. перманганата, пошедшее на обратное титрование, мл; P - коэффициент перевода объема взятого раствора на объем, соответствующий 1 г почвы; K - коэффициент пересчета на абсолютно сухую почву.

Необходимые реактивы.

1. Насыщенный раствор хлористого натрия. 350 г $NaCl$ доводят водой до 1 л.

2. Кобальт хлористый 10%-ный. 100 г $CoCl_2$ растворяют в воде и доводят до 1 л.

3. Азотистокислый натрий 10%-ный. 100 г NaNO_2 растворяют в воде и доводят до 1 л.
4. Сернокислый натрий 2,5%-ный. 25 г доводят до 1 л.
5. Серная кислота 1 : 3. Смешивают три объема воды с одним объемом концентрированной H_2SO_4 .
6. Титрованный раствор перманганата 0,05 н.
7. Титрованный раствор щавелевой кислоты 0,05 н.
8. Уксусная кислота 10%-ный раствор.

Определение обменного калия. Обменный калий и его воднорастворимые соли являются основным источником калийного питания растений. Вместе с тем в форму обменного калия быстро превращаются и калийные соли, вносимые в почву с удобрением. Поэтому обменный калий определяется для получения характеристики запасов в почве усвояемого калия и поведения вносимых в почву калийных удобрений.

Для этого целесообразно определять сумму обменного и воднорастворимого калия, ввиду чего предварительная отмывка почвы от воднорастворимых солей, в отличие от определения обменного натрия, в этом случае является необязательной.

В карбонатных почвах хлопковых районов обменный калий вытесняется углекислотой или углекислым аммонием.

Углекислый метод определения калия

Принцип метода разработан К.К. Гедройцем при определении емкости обмена, метод углекислых вытяжек приспособлен для вытеснения калия и извлечения фосфора из карбонатных почв.

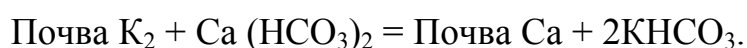
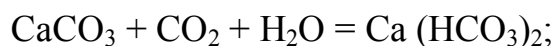
Ход определения.

1. 20 - 50 г почвы помещают в специальный цилиндр, прибавляют 1 - 2 г чистого мела и приливают 1000 мл воды (за вычетом влаги, находящейся в навеске).

2. Через суспензию в течение трех часов пропускают сильный ток углекислоты таким образом, чтобы пузырьки газа можно было считать.

3. Ток углекислоты подводится через трубочку к основанию цилиндра, благодаря чему достигается лучший контакт с почвой и непрерывное взбалтывание почвы током газа (см. рис. 4 на стр. 90 при определении подвижного фосфора в почве).

При этом происходят следующие взаимодействия между углекислотой, мелом и почвой:



4. Полученная углекислая вытяжка фильтруется через плотный фильтр.

5. После фильтрации 500 мл вытяжки выпаривается на водяной бане в фарфоровой чашке. Вытяжка приливается в фарфоровую чашку порциями по 100 мл.

6. Сухой остаток просушивается при $t = +150^\circ\text{C}$ в термостате в течение 2 - 3 часов.

7. Просушенный остаток выщелачивается горячей водой, раствор вновь фильтруется, а фильтрат опять выпаривается и сухой остаток просушивается.

8. Дважды просушенный остаток обрабатывается несколькими каплями царской водки и прокаливается на пламени горелки для удаления органических веществ.

9. Прокаленный остаток растворяется в небольшом количестве горячей воды, раствор фильтруется. Выщелачивание небольшими порциями горячей воды повторяется несколько раз. Собранный фильтрат выпаривается в фарфоровой чашке.

10. К сухому остатку в чашке приливают реактивы в той последовательности, как это описано выше при определении калия кобальт-нитритным методом в модификации Мильне.

Определение обменного калия в карбонатных почвах по методу П.В. Протасова

Обменный калий вытесняется из карбонатных почв двумя последовательными вытяжками 0,2 н. раствора углекислого аммония.

Ход анализа.

Навеску почвы в 20 г переносят в склянку вместимостью 500 мл; приливают 200 мл 0,2 н. раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (22,8 г соли растворяют в 2 л воды); содержимое взбалтывают от руки или на ротаторе в продолжение 5 мин и оставляют на 1 час в покое. Затем суспензию взбалтывают и фильтруют через плотный складчатый фильтр. 50 - 150 мл фильтрата (в зависимости от ожидаемого содержания калия) переносят в один-три приема (по 50 мл) в фарфоровую чашку вместимостью 50 мл и выпаривают на кипящей водяной бане досуха.

Когда фильтрование заканчивается, почву вместе с фильтром переносят обратно в ту же склянку, приливают 200 мл углекислого аммония; содержимое взбалтывают в продолжение 5 мин и через час отфильтровывают. Такое же количество фильтрата, как и в первый раз (50 - 150 мл), вновь переносят в ту же чашку и выпаривают, а затем разрушают аммонийные соли на горелке или открытой плитке. Прокаливание заканчивают, когда перестают выделяться белые пары аммония.

Сухой остаток в чашке смачивают 5 каплями концентрированной азотной кислоты, растирая ее по стенкам оплавленной стеклянной палочкой. Окончив растирание, чашку помещают на кипящую водяную баню, выпаривают кислоту досуха и остаток опять прокаливают. Он должен быть белым. Если остаток после прокаливания не побелеет, то эту операцию повторяют. К сухому остатку прибавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты. Содержимое чашки выпаривают на кипящей водяной бане досуха и вновь прокаливают. В остатке калий определяют кобальтнитритным объемным методом.

При наличии пламенного фотометра две последовательные вытяжки из почв не выпаривают, а, объединив их, определяют на фотометре калий.

По исследованиям, при однократной вытяжке полное извлечение обменного калия достигается при широком соотношении почва : раствор (не менее 1 : 50). Для почв, характеризующихся высоким содержанием обменного калия, при соотношении почва : раствор = 1 : 50 концентрация калия в вытяжке будет достаточно высокой и он вполне может быть определен на пламенном фотометре.

Определение калия на пламенном фотометре

Метод пламенного фотометра основан на выделении спектра, излучаемого элементом, и на определении его интенсивности, которая зависит от содержания этого элемента.

Для выделения спектра служат интерференционные светофильтры. Интенсивность излучаемого спектра определяется фотоэлектрическим методом при помощи фотоэлементов, включаемых на зеркальный гальванометр. Возбудителем спектра в приборе может быть воздушно-ацетиленовое, воздушно-водородное и др. пламя. Определяемый элемент вводят в пламя горелки через пульверизатор в виде раствора.

Ход анализа.

Испытуемый раствор (валовое содержание K_2O в почве и растении определяют в вытяжке, описанной на стр. 97. Подвижная форма калия в почве сероземов определяется в 1%-ной углеаммонийной вытяжке) переносят в стаканчик вместимостью 25 - 30 мл и вводят пульверизатор, в котором жидкость током воздуха разбивается в мелкую пыль и поступает в пламя горелки. Образуются спектры ряда элементов, находящихся в растворе. Включая светофильтр на калий, выделяют его спектр и измеряют интенсивность.

Для вычисления результатов определения на миллиметровой бумаге строится калибровочная кривая, где по линии ординат откладывают концентрации растворов, а по линии абсцисс показатели гальванометра. Для приготовления стандартного раствора на аналитических весах берут навеску в 1,583 г KCl и растворяют в 1 л воды; 1 мл данного раствора соответст-

вует 1 мг K_2O . Затем из этого раствора пипеткой берут в мерные колбы 100, 80, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5 мл и каждый раз доводят до литра водой. Таким образом, приготовленные растворы соответственно содержат 100, 80, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5 мг K_2O в литре.

Для построения калибровочной кривой берут 5 - 10 мл приготовленных растворов, наливают в маленькие стаканчики и вводят этот раствор в пульверизатор пламенного фотометра. Результаты показания гальванометра записываются и на основании их строится кривая.

Так, на фотометре Цейсс при воздушно-водородном пламени (давление воздуха 0,5 атм, давление водорода 40 - 40 мм водяного столба) получена следующая эталонная кривая (рис. 5).

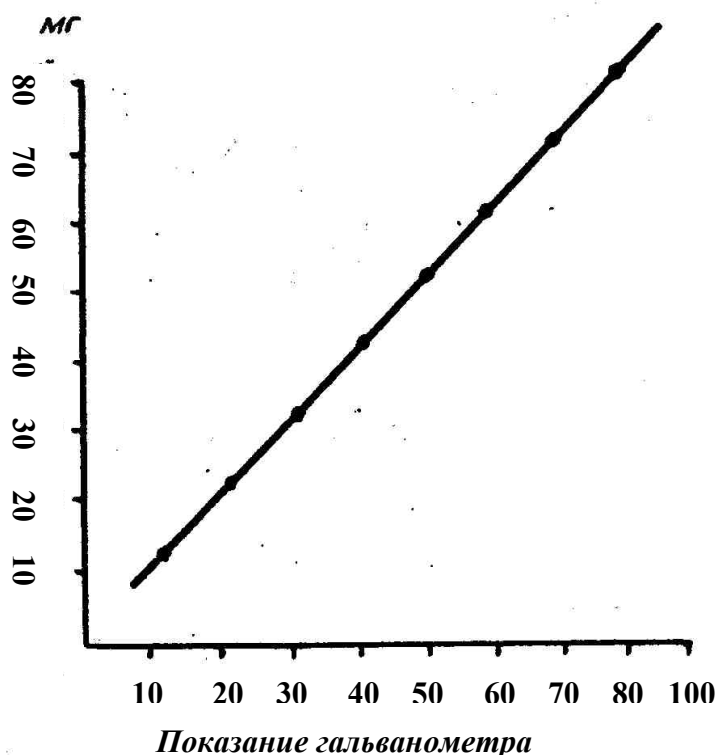


Рис. 5. Калибровочная (градуированная) кривая на K_2O

Имея такую кривую, находят концентрацию испытуемого раствора. Например, при определении K_2O в 1%-ной углеаммонийной вытяжке берут 5 г воздушно-сухой почвы и обрабатывают 100 мл углекислого аммония. Так как стандартный раствор приготовлен из расчета миллиграмм на литр, то и испытуемый должен быть приравнен к стандартному раствору. Сле-

довательно, для объема вытяжки в 1 л испытуемый раствор будет соответствовать 50 г почвы. При вводе данного раствора в пульверизатор пламенного фотометра получаем показание на гальванометре - 13. По эталонной кривой определяем, какому количеству миллиграммов это показание соответствует; оно соответствует 15 мг. Таким образом,

50 г - 15 мг

100 г - x мг,

$$x = \frac{15 \cdot 100}{50} = 30 \text{ мг.}$$

Определение валового фосфора и азота в одной навеске почвы

2 г почвы, растертой и просеянной через сито с отверстиями 0,25 мм, помещают в плоскодонную колбу на 100 мл. Затем в колбу приливают 5 мл воды, чтобы почва равномерно увлажнилась, и через 1 - 2 мин 10 мл концентрированной H_2SO_4 . Смесь перемешивают и оставляют на 30 мин для разрушения большей части карбонатов и цементирующих соединений железа. После этого колбу закрывают небольшой воронкой и помещают на электрическую плитку, где кипятят до начала сжижения паров H_2SO_4 на стенках колбы на 1 - 2 см выше жидкости. В этот момент колбу снимают с плитки и под приподнятую воронку добавляют шесть капель HClO_4 , затем воронку опускают на прежнее место и снова кипятят. Если через 3 - 4 мин содержимое колбы не обесцветится, то снова добавляют две капли HClO_4 .

Признаки окончания разложения почвы - превращение минеральной части почвы в серую аморфную массу: жидкость становится бесцветной или слегка зеленоватой от хлора. Следует избегать избытка хлорной кислоты. После охлаждения содержимое колбы переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Этот исходный раствор отфильтровывают через плотный беззольный бумажный фильтр.

Определение фосфора. 10 мл фильтрата помещают в мерную колбу на 100 мл, добавляют туда же 5 мл 12%-го раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ для удаления железа (по Уоррену и Пью), перемешивают, приливают 5 мл 10%-го

раствора $MnSO_4$ для удаления избытка $K_4[Fe(CN)_6]$. Через 10 мин содержимое колбы оттитровывают 10%-ным раствором NH_4OH до перехода окраски из синей в пурпурную для полного осаждения марганца - переход происходит резкий от последней капли. Затем в колбу добавляют 5 мл 1,4 н. раствора H_2SO_4 , чтобы фосфаты, выпавшие в осадок, растворились. Колбу доводят водой до метки. Содержимое колбы перемешивают и отфильтровывают через сухой беззольный фильтр, причем первые мутные порции фильтрата выбрасывают. В отфильтрованном растворе колориметрически определяют фосфор.

Для определения фосфора 10 - 20 мл фильтрата переносят пипеткой в мерную колбу на 50 мл, добавляют две-три капли насыщенного водного раствора индикатора β -динитрофенола и по каплям 10%-го раствора $NaOH$ до слабо-желтой окраски, которую уничтожают добавлением капли 10%-ной H_2SO_4 . Затем в колбу вносят 2 мл молибденового реактива Цинцадзе или Труога, доводят водой до метки и 0,5 мл хлористого олова, причем после добавления хлористого олова перемешивание должно быть особенно тщательным, чтобы не образовалась муть, и через 5 - 7 минут голубые растворы просматривают в фотоколориметре с красным и оранжевым светофильтром. Содержание фосфора вычисляют по калибровочному графику или по соответствующей пересчетной таблице.

Определение азота. Для колориметрического определения азота 10 - 20 мл исходного раствора переносят в мерную колбу на 100 мл и разбавляют водой до 40 мл. Затем туда опускают кусочек лакмусовой бумаги или индикатор метилрот и по каплям добавляют 10%-ный $NaOH$ до синей окраски, если это лакмусовая бумага, и до обесцвечивания раствора, если это метилрот.

Жидкость в колбе доводят до 100 мл, перемешивают и фильтруют через беззольный фильтр. 20 - 40 мл этого отфильтрованного разбавленного анализируемого раствора переносят в мерную колбу на 50 мл, добавляют 2 мл 50%-го раствора виннонатриевокалиевой соли (сегнетова соль) и воду приблизительно до 40 - 50 мл. Затем в мерную колбу приливают 2 мл реактива Неслера, взбалтывают содержимое колбы, доливают водой до 50 мл и еще раз взбалтывают. Через 15 мин окрашенный раствор просматривают в фотоколориметре с синим светофильтром.

При колориметрическом определении азота и фосфора необходимо учитывать величину небольшого загрязнения из-за реактивов и фильтровальной бумаги. Для этого в контрольном растворе (холостое определение без почвы) после такой же его обработки, как и для анализируемых растворов, определяют азот и фосфор. Найденные величины вычитают из показаний, полученных для анализируемых растворов с учетом различия их объемов, взятых для отделения мешающих веществ и последующего колориметрирования.

Расчет производится по калибровочному графику или по пересчетной таблице для аммиачной формы азота.

Реактивы:

1. Серная кислота H_2SO_4 (уд. вес 1,84).
2. Хлорная кислота $HClO_4$ (70 %).
3. Калий железистосинеродистый $K_4[Fe(CN)_6]$ 12%-ный, 120 г доводят до литра.
4. Марганец сернокислый 10%-ный $MnSO \cdot 4H_2O$, 100 г доводят до литра.
5. 10%-ный раствор аммиака. NH_4OH , 422 мл 25%-го аммиака доводят до литра.
6. Серная кислота 1,4 н. и 10%-ный водный, насыщенный раствор β -динитрофенола.
7. Молибденовый реактив. В большую фарфоровую чашку помещают 8,464 г молибденовой кислоты (H_2MoO_4) или 7,524 г молибденового кислого ангидрида (MoO_3), приливают 150 мл H_2SO_4 уд. веса 1,785 и нагревают до полного растворения. После охлаждения содержимое доводят до литра.
8. Двухлористое олово. Навеску 0,1020 г растворяют в 20 мл воды.
9. 10%-ный раствор $NaOH$. 50 г щелочи в 600 мл воды кипятят до объема 500 мл во избежание загрязнения щелочи аммиаком.
10. Раствор сегнетовой соли. 50 г виннонатриево-калийной соли ($C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$) растворяют в 100 мл воды.
11. Реактив Несслера. Приготовление реактива смотри на стр. 65 в методике определения аммиачной формы азота.

Электрофотометрия

Фотоэлектроколориметр марки ФЭК-М в настоящее время широко используется в агрохимических лабораториях при определении азота общего, нитратного, аммиачного и фосфорной кислоты.

ФЭК-М работает по принципу уравнивания интенсивности двух световых пучков при помощи переменной щелевой диафрагмы. Пучки света, получаемые от электролампы, отражаются от зеркала, проходят через светофильтры, затем через кюветы с образцовым и испытуемым растворами и попадают на фотоэлементы Φ_1 и Φ_2 , которые включены на гальванометр (рис. 6). Гальванометр при равной интенсивности падающих на фотоэлементы световых пучков приобретает нулевое положение.

Помещая на пути светового пучка с одной стороны испытуемый, с другой – контрольный растворитель, наблюдают отклонение стрелки гальванометра вследствие неодинакового ослабления светового потока. Величину ослабления устанавливают изменением ширины щелевой диафрагмы, поворачивая барабан до нулевого положения гальванометра.

Принципиальная схема работы прикладывается к прибору, изображенному на рисунке.

Техника работы.

1. Проверить нулевое положение гальванометра. Для этого открыть гальванометр и с помощью кнопки 19 настроить его на нуль (см. рис. 6).
2. Переключатель гальванометра установить на положение нуль 16.
3. Включить лампочку освещения, пользуясь стабилизатором.
4. Рукояткой узла цветных светофильтров 15 устанавливаются: при определении нитратов методом дисульфифеноловой кислоты - синие, при определении фосфорной кислоты методом молибденовой кислоты – сине-оранжевые, при определении азота аммиака с использованием реактива Несслера - синие светофильтры.
5. На пути правого и левого пучка света устанавливаются рабочие кюветы, наполненные растворителем (при определении нитратов - водой, при определении азота аммиака - 1%-ным раствором хлористого калия и сегнетовой солью и т.д.).

6. Размер кюветы в наших исследованиях принят в 10 или 20 мм расстояния между рабочими гранями.

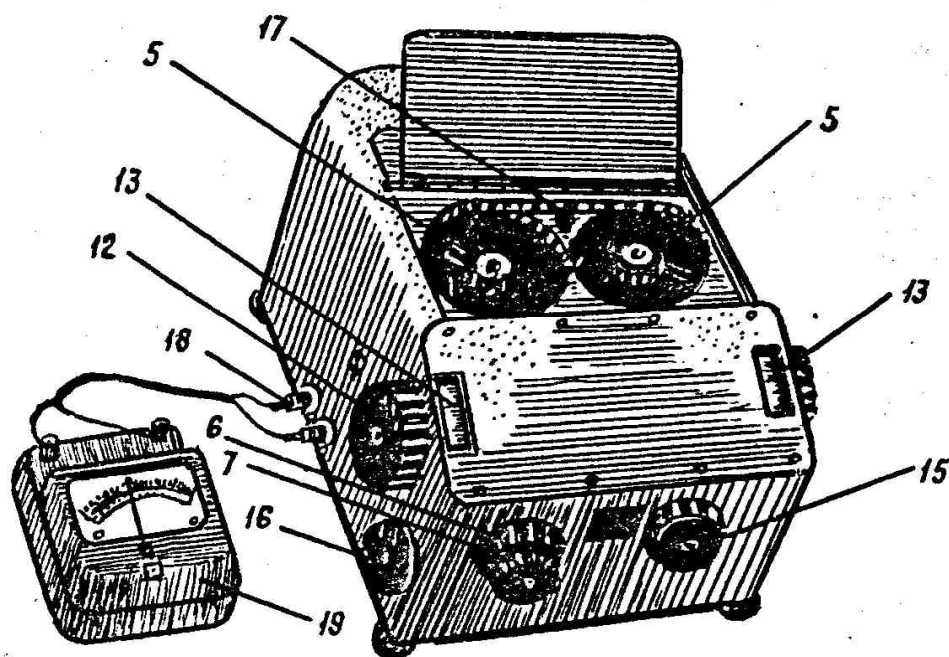


Рис. 6. Общий вид фотоколориметра ФЭК-М

7. Индекс правого барабана установить на нуль (100%-е поглощение света) 12,13.

8. Переключателем гальванометра установить стрелку на цифру один и включить светофильтры 16, затем 17.

9. Вращением клина грубой настройки 6 установить гальванометр на нуль. То же сделать при переводе переключателя гальванометра на два, но уже пользуясь клином точной настройки 7.

Всегда работать только в приведенной последовательности включений.

10. Измерения оптической плотности можно производить двумя способами: по левому барабану или по правому.

Шкала оптической плотности правого барабана имеет пределы измерений 0 - 0,52, причем точность измерений на участке шкалы 0,15 - 0,52 (70-30 % по шкале светопропускания) выше, чем на левом барабане.

Выбор того или иного способа измерений зависит в каждом конкретном случае от диапазона измеряемых величин.

Первый способ измерений.

В правый пучок света помещается кювета с исследуемым раствором, а в левый пучок - кювета (той же рабочей длины) с растворителем.

Индекс левого барабана устанавливается на нулевом делении шкалы оптической плотности (100 % по шкале светопропускания). Вращением круговых фотометрических клиньев стрелка гальванометра устанавливается на нуль. Установка на нуль производится сначала при положении переключателя "1", а затем "2".

Затем в правый пучок света вводится кювета с растворителем, при этом стрелка гальванометра отклоняется от нулевого положения. Вращением измерительных барабанов стрелку гальванометра вновь устанавливают на нуль. Величина оптической плотности раствора отсчитывается по левому барабану.

Измерения следует повторить несколько раз, подводя стрелку гальванометра к нулю то слева, то справа. Из полученных отсчетов вычисляют среднее значение оптической плотности.

Второй способ измерений.

В правый и левый пучок света помещают кюветы с растворителем. Индекс правого барабана устанавливают на нуль делений шкалы оптической плотности. Щелевая диафрагма имеет при этом минимальную ширину. Вращением круговых фотометрических клиньев устанавливают стрелку гальванометра на нуль. Затем в правый пучок света вводится кювета с исследуемым раствором. Стрелка гальванометра при этом отклоняется от нулевого положения. Вращением измерительных барабанов увеличивают ширину щелевой диафрагмы и устанавливают стрелку гальванометра снова на нуль. Величина оптической плотности раствора отсчитывается по правому барабану.

Выбранного способа измерения следует придерживаться на протяжении всей работы с данным веществом, то есть, имея ряд концентраций

данного вещества, нельзя брать отсчеты то на левом, то на правом барабане.

11. Сделать отсчет по шкале правого барабана и найти соответствующее ему содержание вещества по таблице.

12. Проверка правильности сделанного отчета производится путем повторного наблюдения за нулевым положением стрелки гальванометра, если на пути светового пучка исследуемый раствор заменить растворителем. В случае отклонения колориметрирование испытуемого вещества повторяется.

13. По окончании работы лампочку выключить, стрелку гальванометра закрыть. Переключатель гальванометра 16 и барабан поставить на нулевое деление. Кюветы промыть, обсушить и убрать в коробочку.

В практике прибор ФЭК-М используется при определении количественного содержания в почве, растениях и удобрениях азота нитратов, азота аммиака и усвояемой фосфорной кислоты.

Подсчет количества веществ в исследуемых вытяжках можно производить двумя способами: первый - с помощью расчетных таблиц, второй - по формуле.

Составление расчетных таблиц

Расчетная таблица составляется по показателям, полученным при построении градуировочной кривой.

Для ее построения приготавливают образцовый раствор, из которого последовательными разведениями получают ряд растворов с точно известным количеством вещества, охватывающим область возможных изменений содержания их элементов в исследуемом растворе.

Измерения начинают с раствора, имеющего наибольшую концентрацию.

Полученные значения при построении графика должны образовать прямую линию. Отклонения указывают на неточность определения и требуют повторения.

Образцовый раствор для определения азота нитратов.

Калий азотнокислый. 0,1631 г растворяется в 1000 мл воды. Полученный раствор разводится в 10 раз. 1 мл этого раствора содержит 0,01 мг нитратов (NO_3) или 0,00226 мг азота нитратов ($\text{N} - \text{NO}_3$). Для построения градуировочной кривой на выпаривание и последующее окрашивание берут 5, 10, 15, 20, 25, 30, 55 и 40 мл образцового раствора.

Образцовый раствор для определения азота аммиака.

Аммоний хлористый. 0,7405 г растворяют в 1000 мл воды. Из этого раствора берут 10 мл и доводят в мерной колбе до 500 мл. 1 мл последнего содержит 0,00388 мг азота аммиака ($\text{N} - \text{NH}_3$).

Для построения градуировочной кривой на окрашивание достаточно взять пипеткой 5, 10, 16, 20, 25 мл.

Образцовый раствор для определения фосфорной кислоты (P_2O_5).

Калий фосфорнокислый однозамещенный. 1,9167 г растворяется в 1000 мл воды. Из этого раствора отбирают 50 мл и в мерной колбе доводят до 500 мл. 10 мл последнего разводится в мерной колбе до 100 мл. 1 мл такого раствора содержит 0,01 мг P_2O_5 .

Для построения градуировочной кривой на окрашивание достаточно взять пипеткой раствора 0,5 : 1; 1,5 : 2,0; 2,5 : 3,0; 3; 5 : 4,0 мл.

Следует учесть, что более точные данные относятся к показателям отсчетов ближе к середине шкалы. Единицы оптической плотности, обозначенные красными цифрами барабана с правой стороны прибора, позволяют колориметрировать более интенсивно окрашенные растворы.

В лаборатории чаще пользуются шкалой правого барабана, обозначенной черными цифрами. Данные, полученные при колориметрировании образцовых растворов, если градуировочная кривая показывает, что отсчеты произведены правильно, записываются в таблицу.

В первой графе таблицы записываются по порядку все значения шкалы барабана в диапазоне отсчетов, полученных от колориметрирования ряда взятых образцовых растворов.

Во второй графе против каждого отсчета образцового раствора указывается соответствующее ему количество вещества ($N - NO_3$, $N - NH_3$ или P_2O_5), выраженное в мг.

Недостающие в таблице значения шкалы барабана определяются расчетным путем. Для этого между двумя соседними концентрациями взятого образцового раствора рассчитывается цена каждого деления шкалы в миллиграммах вещества. Затем путем вычета против каждого деления графы первым указывается соответствующее ему количество вещества в миллиграммах. Например, на выпаривание образцового раствора азотнокислого калия взято 15 и 10 мл. При колориметрировании этих растворов отсчеты по шкале барабана соответственно показали 68 и 76, что соответствует 0,0356 и 0,0226 мг азота нитратов (исходя из того, что один миллилитр образцового раствора содержал 0,00226 мг азота нитратов). Разница в интервале отсчетов составляет 8 делений (68 - 76). Следовательно, цена каждого деления отсчетов будет составлять 0,0016 мг ($0,0356 - 0,0226 = 0,0130 : 8 = 0,0016$ мг).

Составляя расчетную таблицу, будем иметь: при отсчете 68 - 0,0356 мг, при отсчете 69 - 0,0340, при отсчете 70 - 0,0324 мг и т.д.

В третью графу вносят вычисленные показатели количества вещества в пересчете на 100 или 1000 г почвы с учетом разведения.

Вычисление производят по формуле

$$x = \frac{a b}{c},$$

где x - количество вещества, в миллиграммах на 100 г или 1000 г почвы; a - количество миллиграммов вещества, соответствующее показателю шкалы барабана колориметра (графа 2); b - количество почвы, на которое производится расчет (100 или 1000 г); c - навеска почвы, участвующая в определении.

Пример расчета.

Для определения нитратного азота взята навеска почвы 20 г (в пересчете на сухую) и приготовлена водная вытяжка (100 мл). На выпаривание взято 20 мл вытяжки (1/5 часть), что соответствует 4 г почвы (1/5 часть от

20 г). Колориметрированием установлено, что испытуемый раствор уравновешивается с контрольным при отсчете шкалы 52. В таблице этому отсчету соответствует 0,0776 мг.

$$\text{Отсюда } x = \frac{0,0776 \cdot 100}{4} = 1,94 \text{ в } 100 \text{ г почвы.}$$

Таблицы составляются для определенных объемов испытуемых растворов и разведения. Представленные табл. 12, 13 и 14 составлены для 20 мл испытуемого раствора и разведения 50 мл.

В практике часто встречается, что данное разведение оказывается слишком слабым или, наоборот, сильным. В таком случае можно изменить или объем вытяжки, взятой на определение, или разведение (например, взять 10 мл и развести на 50 мл или взять 20 мл и развести на 100 мл и т.д.).

Чтобы при подсчетах пользоваться расчетными таблицами, необходимо сделать следующий перерасчет:

Таблица 12

Взято испытуемого раствора, мл	Разведено до объема, мл	Имеем по таблице 3 графа N – NO ₃ , мг/100 г почвы	Табличное показание увеличить или уменьшить, в число раз	Содержание N – NO ₃ , мг/100 г почвы
5	50	1,94	4	7,76
5	100	1,94	8	15,52
40	50	1,94	2	0,97
20	100	1,94	2	3,84

Следует учесть, что каждый колориметр может иметь отклонения в связи с неодинаковыми оттенками светофильтров и поэтому приведенные в этих таблицах показатели являются условными и требуют проверки при пользовании другим колориметром.

Колориметры, длительное время находящиеся в эксплуатации, также нуждаются в периодической проверке.

Расчет по формуле М.А. Мещерякова, 1964 г.

$$x = \frac{(a - б) (A \cdot B) E \cdot 1000}{(в - б) Н М} K,$$

где а - показатель шкалы при колориметрировании испытуемого раствора; б - показатель шкалы при колориметрировании контроля; в - показатель шкалы при колориметрировании образцового раствора; А - количество образцового раствора, используемого при колориметрировании, мл; В - количество вещества в образцовом растворе, мг; Е - общий объем вытяжки, мл; М - объем вытяжки, взятой для колориметрирования, мл; Н - навеска почвы, г; 1000 - пересчет на 1 кг почвы; К - коэффициент перевода на абсолютно сухую почву.

При использовании данной формулы отсчеты производятся по красной шкале правого барабана.

Таблица 13

Отсчет	Соответствующий N – NO ₃ , в мг	В миллиграммах на 100 г почвы	Отсчет	Соответствующий N – NO ₃ , в мг	В миллиграммах на 100 г почвы
36	0,1356	3,42	62	0,0452	1,13
37	0,1319	3,29	63	0,0436	1,09
38	0,1282	3,20	64	0,0420	1,05
39	0,1245	3,11	65	0,0404	1,01
40	0,1208	3,01	66	0,0388	0,97
41	0,1171	2,92	67	0,0372	0,93
42	0,1154	2,82	68	0,0356	0,89
43	0,1097	2,73	69	0,0340	0,85
44	0,1060	2,63	70	0,0324	0,81
45	0,1023	2,54	71	0,0308	0,77
46	0,0986	2,45	72	0,0292	0,73
47	0,0912	2,35	73	0,0276	0,69

Окончание таблицы 13

Отсчет	Соответствующий N – NO ₃ , в мг	В миллиграммах на 100 г почвы	Отсчет	Соответствующий N – NO ₃ , в мг	В миллиграммах на 100 г почвы
48	0,0904	2,26	74	0,0260	0,65
49	0,0872	2,18	75	0,0244	0,61
50	0,0840	2,10	76	0,0226	0,59
51	0,0808	2,02	77	0,0215	0,53
52	0,0776	1,94	78	0,0205	0,51
53	0,0744	1,86	79	0,0195	0,49
54	0,0712	1,78	80	0,0185	0,46
55	0,0680	1,70	81	0,0175	0,44
56	0,0648	1,62	82	0,0164	0,42
57	0,0616	1,54	83	0,0154	0,39
58	0,0584	1,46	84	0,0144	0,37
59	0,0552	1,38	85	0,0134	0,35
60	0,0520	1,30	86	0,0124	0,33
61	0,0488	1,22	87	0,0113	0,28

Таблица 14

Для расчета азота-аммиака
(синий светофильтр, кювета 20 мм, разведение 20/50 мл)

Отсчет	Соответствующий N – NO ₃ , в мг	В миллиграммах на 100 г почвы	Отсчет	Соответствующий N – NO ₃ , в мг	В миллиграммах на 100 г почвы
40	0,0776	3,88	61	0,0374	1,87
41	0,0756	3,78	62	0,0357	1,80
42	0,0737	3,68	63	0,0344	1,73
43	0,0717	3,58	64	0,0330	1,66
44	0,0698	3,49	65	0,0317	1,59

Окончание таблицы 14

Отсчет	Соответствующий N – NO ₃ , в мг	В миллиграммах на 100 г почвы	Отсчет	Соответствующий N – NO ₃ , в мг	В миллиграммах на 100 г почвы
45	0,0678	3,39	66	0,0302	1,52
46	0,0659	3,29	67	0,0289	1,45
47	0,0659	3,20	68	0,0275	1,38
48	0,0620	3,10	69	0,0262	1,31
49	0,0601	3,00	70	0,0248	1,24
50	0,0581	2,91	71	0,0234	1,17
51	0,0562	2,81	72	0,0221	1,10
52	0,0542	2,71	73	0,0207	1,03
53	0,0523	2,61	74	0,0194	0,97
54	0,0504	2,52	75	0,0175	0,89
55	0,0484	2,42	76	0,0159	0,81
56	0,0465	2,32	77	0,0143	0,73
57	0,0445	2,23	78	0,0128	0,65
58	0,0426	2,13	79	0,0112	0,57
59	0,0407	2,03	80	0,0097	0,49
60	0,0388	1,94			

Таблица 15

Для расчета P₂O₅ (светофильтр оранжевый, кювета 20 мл, разведение 20/50 мл)

Отсчет	Соответствует P ₂ O ₅ , в мг	В миллиграммах на 100 г почвы	Отсчет	Соответствует P ₂ O ₅ , в мг	В миллиграммах на 100 г почвы
32	0,060	6,0	62	0,023	2,37
33	0,058	5,8	63	0,022	2,28

Окончание таблицы 15

Отсчет	Соответствует P ₂ O ₅ , в мг	В миллиграммах на 100 г почвы	Отсчет	Соответствует P ₂ O ₅ , в мг	В миллиграммах на 100 г почвы
34	0,056	5,6	64	0,021	2,19
35	0,054	5,4	65	0,021	2,10
36	0,052	5,2	66	0,020	2,00
37	0,050	5,0	67	0,019	1,93
38	0,048	4,85	68	0,018	1,86
39	0,047	4,71	69	0,017	1,79
40	0,045	4,57	70	0,017	1,72
41	0,044	4,42	71	0,016	1,65
42	0,043	4,28	72	0,015	1,58
43	0,041	4,14	73	0,015	1,51
44	0,040	4,00	74	0,014	1,44
43	0,039	3,90	75	0,013	1,37
46	0,038	3,81	76	0,013	1,30
47	0,037	3,72	77	0,012	1,23
48	0,036	3,63	78	0,011	1,16
49	0,035	3,54	79	0,010	1,09
50	0,034	3,45	80	0,010	1,00
51	0,033	3,36	81	0,0095	0,95
52	0,032	3,27	82	0,0090	0,90
53	0,031	3,18	83	0,0085	0,85
54	0,031	3,09	84	0,0080	0,80
55	0,030	3,00	85	0,0075	0,75
56	0,029	2,91	86	0,0070	0,70
57	0,028	2,82	87	0,0065	0,65
58	0,027	2,73	88	0,0060	0,60
59	0,026	2,64	89	0,0055	0,55
60	0,025	2,55	90	0,0050	0,50
61	0,024	2,48			

7. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕМКОСТИ ОБМЕНА И СОСТАВА ОБМЕННЫХ ОСНОВАНИЙ В ПОЧВЕ

Емкость обмена и состав обменных оснований связаны с важнейшими свойствами коллоидной фракции почвы. Емкость обмена характеризует общую способность почвы к поглощению оснований в обменной форме на поверхности почвенных коллоидов. Эта способность определяется величиной коллоидной фракции (частиц менее 1 микрона) и ее составом (соотношение органических и минеральных коллоидов, содержание кремнекислоты, полуторных окислов и др.). Высокое плодородие почвы обычно связано с повышенной обменной способностью.

Исследования академика К.К. Гедройца показали, что многие важнейшие свойства плодородия почвы и состояние основных почвообразовательных процессов тесно связаны с составом обменных оснований. Питание растений аммонием, кадмием, кальцием, магнием и др. осуществляется главным образом за счет содержания этих оснований в обменной форме в коллоидной фракции почвы. Кроме того, с составом обменных оснований непосредственно связаны главные физические свойства почвы, так как многими исследованиями показано отрицательное действие на эти свойства щелочных обменных оснований и положительное действие обменного кальция. Хорошо известна также связь с составом обменных оснований главных почвообразовательных процессов, а именно: солонцового почвообразования с обменным натрием, подзолистого почвообразования с обменным водородом и др. К.К. Гедройц состав обменных оснований положил в основу своей генетической классификации почв, что подтверждает большое значение определения их при многих почвенных исследованиях.

Емкость обмена и состав обменных оснований почв поливных хлопковых районов исследованы слабо. Согласно имеющимся данным эти почвы в большинстве случаев характеризуются низкой емкостью обмена оснований. В разных почвах величина обменной способности тесно связана с содержанием органического вещества. Самой низкой емкостью обмена, около 6 - 10 м/экв на 100 г почвы, характеризуются наиболее обедненные гумусом сероземы. Вместе с увеличением органического вещества повышается емкость обмена. В пахотном слое луговых почв емкость обмена ко-

леблется в пределах 10 - 15 м/экв и в лугово-болотных почвах 15 - 20 м/экв.

В почвах орошаемых хлопковых районов, за исключением засоленных натриевыми солями, емкость обмена в связи с высоким содержанием в них углекислого кальция на 85 - 60 % насыщена кальцием, на 5 - 10 % магнием и на 3 - 5 % калием и натрием.

В засоленных и солонцовых почвах содержание обменного натрия поднимается до 20 - 30 % от емкости обмена.

Под влиянием культуры люцерны на сероземе емкость обмена увеличивается в основном за счет обменного кальция. При многолетнем применении минеральных удобрений заметных изменений состава обменных оснований и емкости обмена отмечено не было.

Определение емкости обмена и состава обменных оснований в почвах хлопковых районов может иметь большое значение при обследовании засоленных и солонцовых почв и при разработке приемов мелиорации этих почв (промывки, гипсование, севообороты и др.).

В опытах с удобрениями в большинстве случаев достаточно определения обменных оснований калия и аммония.

Определение емкости обмена по универсальному методу Гедройца

В условиях карбонатных почв хлопковых районов для определения емкости обмена наиболее пригоден универсальный метод К.К. Гедройца. Принцип этого метода в том, что поглощающий комплекс насыщается натрием из раствора хлористого натрия, после чего поглощенный натрий вытесняется кальцием углекислой извести, воздействуя на почву достаточным количеством воды при пропускании через нее тока углекислоты. При этом образуется значительное количество двууглекислого кальция и из поглощающего комплекса вытесняется ион натрия. По количеству поглощенного, а затем вытесненного из почвы натрия вычисляется емкость поглощения.

Метод Гедройца вполне пригоден и для почв, засоленных хлористыми и сернокислыми солями натрия; последние даже ускоряют насыщение почвы натрием.

Если исследуемая почва содержит гипс и другие растворимые соли кальция, то они должны быть предварительно удалены из навески, так как при большом количестве кальция почву нельзя насытить натрием. Для этого почва промывается декантацией избытком нормального раствора хлористого натрия, так как в нем гипс довольно хорошо растворяется (больше 7 г в литре).

Ход определения.

10 г почвы насыщают натрием декантацией нормальным раствором хлористого натрия; после отстаивания почвы раствор сливают на плотный фильтр. После того как вся почва будет перенесена на фильтр, промывание продолжают на воронке до полного насыщения натрием.

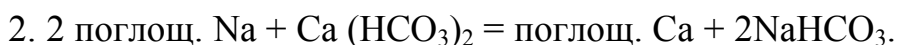
В условиях карбонатных почв насыщение натрием затрудняется тем, что в растворе хлористого натрия заметно растворяется углекислый кальций, вследствие чего замедляется вытеснение обменного кальция. Поэтому, чтобы полностью вытеснить обменный кальций натрием, необходимо обработать навеску почвы декантацией, а затем на фильтре - раствором хлористого натрия. На эти операции расходуется от 1 до 1,5 л хлористого натрия. Однако и при таком длительном промывании не всегда имеется уверенность в полном вытеснении обменного кальция, так как в вытесняющемся растворе постоянно находится некоторое количество углекислого кальция.

Для того чтобы устранить растворение углекислого кальция в растворе хлористого натрия и обеспечить более быстрое и полное насыщение карбонатной почвы натрием, был разработан прием обработки почвы нормальным раствором хлористого натрия, содержащим щавелевокислый натрий в количестве, соответствующем 0,01 н. раствора. Одного литра такого раствора вполне достаточно для полного насыщения натрием 10 г навески почвы. Раствор $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ должен иметь нейтральную реакцию. Применение щавелевокислого натрия упрощает работу по насыщению почвы натрием, заменяя длительное промывание взбалтыванием в течение 5 мин

(с последующим настаиванием 12 - 15 часов) 10 г почвы с 1 л нормального раствора хлористого натрия, содержащего 0,1 н. раствор щавелевокислого натрия.

После насыщения почвы натрием из нее удаляется избыток хлористого и щавелевокислого натрия. При объемном определении поглощенного натрия нет необходимости полностью удалять избыток этих солей из почвы. Наши наблюдения показали, что в этом случае достаточно 5 - 6 раз промыть почву на воронке 0,1 н. раствором хлористого натрия. При весовом определении поглощенного натрия почву необходимо полностью промыть от хлористого и щавелевокислого натрия 80%-ным спиртом.

Промытую почву с фильтром переносят в литровые цилиндры, прибавляют около 1 - 2 г чистого мела, приливают 1000 мл воды (за вычетом влаги, находящейся в навеске) и пропускают в течение трех часов сильный ток углекислоты таким образом, чтобы пузырьки газа можно было считать. Ток углекислоты подводится через трубочку к основанию цилиндра, благодаря чему достигается лучший контакт с почвой и непрерывное взбалтывание почвы током газа (обрабатывать углекислотой лучше в специальном аппарате, описанном при определении подвижного фосфора в почве). При этом происходят следующие взаимодействия между углекислотой, мелом и почвой:



Для периферийных лабораторий, не располагающих углекислотой под достаточным давлением (обычные аппараты Киппа для этой цели малопригодны, лучше применять специальные бомбы со сгущенной углекислотой), как показали исследования лаборатории ЦСУА СоюзНИХИ, можно рекомендовать более простой, но менее точный метод вытеснения поглощенного натрия 1%-ным раствором углекислого аммония. Промытая навеска почвы вместе с фильтром взбалтывается 5 мин с 1000 мл 1%-го раствора углекислого аммония и настаивается в течение ночи. В процессе этой обработки поглощенный натрий вытесняется ионом аммония и поступает в раствор так же, как и в углекислой вытяжке, в виде углекислого натрия.

Углекислая или углеаммонийная вытяжка фильтруется через плотный фильтр, и в фильтрате определяют натрий объемным или весовым методом.

Здесь мы изложим только объемный метод, а весовой будет описан при определении обменного натрия.

При объемном определении натрия 100 мл раствора выпаривают досуха и просушивают в течение двух часов при температуре около 150 °С для перевода двууглекислых солей кальция и магния в нерастворимые в воде углекислые соединения. Просушенный остаток в чашке быстро промывают небольшим количеством хорошо прокипяченной и по возможности горячей водой. Углесоли в чашке и на фильтре промывают 10 - 12 раз небольшими порциями горячей воды, чтобы обеспечить полное выщелачивание углекислого натрия. Так как некоторое количество углесолей щелочных земель проходит в фильтрат, последний опять так же, как и в первый раз, выпаривается досуха, просушивается и снова обрабатывается горячей водой. Ту же операцию следует повторить еще один или два раза - до тех пор, пока сухой остаток после выпаривания не будет нацело растворяться в горячей воде. Углеаммонийная вытяжка после выпаривания должна быть, кроме того, слегка прокалена для разложения и удаления аммонийных солей.

Последний фильтрат тотчас же после охлаждения титруют установленным 0,01 или 0,02 н. раствором серной кислоты в присутствии метилоранжа.

Емкость поглощения почвы вычисляется по формуле

$$x = \frac{a \cdot 0,00023 \cdot 100 \cdot 1000}{23},$$

где x - емкость поглощения в миллиэквивалентах на 100 г почвы; a - количество 0,01 н. H_2SO_4 , затраченное на титрование 100 мл раствора, мл.

Из формулы видно, что количество 0,01 н. H_2SO_4 , затраченное на титрование 100 мл раствора, прямо показывает величину емкости поглощения на 100 г почвы.

Определение обменного натрия

Количество обменного натрия (в процентах от общей емкости обмена) характеризует интенсивность солонцовых свойств почв. Поэтому определение его вместе с емкостью обмена имеет большое значение при изучении солонцов и солончаков и приемов их мелиорации.

В почвах хлопковых районов содержание обменного натрия (в процентах от емкости обмена) может колебаться от 3 до 5 % в несолонцовых почвах, а в почвах различной степени солонцеватости и в солончаках может достигать 20 - 30%.

Обменный натрий вытесняется из почвы методом углекислой вытяжки. Для этого 20 - 50 г почвы, в зависимости от степени солонцеватости, смешивается с 2 - 5 г чистого мела и 1000 мл воды; через эту смесь пропускается сильной ток углекислоты так, как и при определении емкости обмена.

Если почва содержит водно-растворимые соли натрия, то последние предварительно отмывают водным спиртом до исчезновения реакции на хлор и серную кислоту.

После пропуска углекислоты суспензия отфильтровывается и в фильтрате определяется натрий. Для приблизительной характеристики солонцеватости почвы углекислую вытяжку можно заменить углеаммонийной. Приготовление ее было описано при определении емкости поглощения.

Для определения обменного натрия рекомендуется весовой цинкураниловый метод, описание которого приводится ниже.

100 - 200 мл фильтрата выпаривают, высушивают в течение двух часов при 150 °С; сухой остаток выщелачивают прокипяченной горячей водой. Полученный фильтрат выпаривают в небольшой фарфоровой чашке, а сухой остаток в этой же чашке обрабатывают несколькими каплями царской водки и затем прокаливают на горелке для удаления органических веществ. Прокаленный остаток растворяется в небольшом количестве горячей воды, фильтруется и выщелачивается несколько раз небольшими порциями воды. Фильтрат выпаривается в маленькой чашке до 1 - 2 мл, обрабатывается 10 мл цинкуранилового раствора; жидкость перемешива-

ется покачиванием чашки и оставляется в прохладном месте до следующего дня. При этом выпадает тройная соль (уксуснокислый цинкнатрийуранил), имеющая состав $(\text{UO}_2)_3 \text{ZnNa} (\text{CH}_3\text{COO})_9$, хорошо растворимая в воде, слабо - в 95%-ном спирте и нерастворимая в эфире.

Выпавший осадок отфильтровывается через тарированный стеклянный фильтр № 4 с отсасыванием. При отсутствии стеклянных фильтров можно употреблять тигли Гуча или беззольные фильтры. Стеклянные и бумажные фильтры предварительно промываются водой, спиртом и эфиром, высушиваются при 40 - 45 °С и взвешиваются.

После того, как с осадка на фильтр стечет избыток реактива, осадок и чашку, в которой проводилось осаждение, промывают четыре-пять раз тем же раствором уксуснокислого цинкуранила, применяя каждый раз около 2 мл раствора. После этого промывают осадок пять раз таким же количеством 94%-го алкоголя, затем заранее насыщенным уксуснокислым цинкуранилом и, наконец, столько же раз эфиром. После этого фильтр с осадком высушивают в термостате при 40 - 45 °С в течение 40 мин, охлаждают и взвешивают.

Содержание в почве обменного натрия вычисляется по следующей формуле (в миллиэквивалентах):

$$x = \frac{A \cdot 0,01495 P \cdot 1000}{25},$$

где x - обменный натрий в миллиэквивалентах; A - вес осадка уксуснокислого цинкуранила, г; P - коэффициент перевода взятого объема вытяжки на объем, соответствующий 100 г почвы; 0,01495 - коэффициент вычисления натрия в осадке; 25 - количество грамм-эквивалента натрия.

Приготовление уксуснокислого цинкуранила

Готовятся отдельно два раствора:

Раствор А.

Уксуснокислый уранил $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 10 г

Уксусная кислота (30-ная %) - 6 г

Вода - до 65 г

Раствор Б.

Уксуснокислый цинк – $ZnC_4H_6O_4 \cdot 3H_2O$	- 30 г
Уксусная кислота (30-ная %)	- 5 г
Вода	- до 65 г

Соли, входящие в растворы А и Б, растворяются при нагревании, растворы соединяются вместе и смесь оставляют на 24 часа. Выпавший за это время осадок отфильтровывается, и реактив (фильтрат) готов к употреблению. Хранить его следует в хорошо закрытой склянке.

Определение обменных кальция и магния по методу Шмука

Определение обменных кальция и магния в карбонатных почвах затрудняется тем, что при взаимодействии их с солевыми растворами вместе с вытеснением обменных оснований растворяется значительное количество углекислых солей кальция и магния. Это требует применения особых приемов для отделения обменных оснований от углекислых солей кальция и магния.

Из ряда предложенных методов наиболее широко распространен метод определения обменных кальция и магния, разработанный Шмуком. Однако и он является весьма приближенным.

Принцип этого метода состоит в следующем. Если навеску карбонатной почвы обработать солевым раствором в количестве, достаточном для вытеснения всего обменного кальция и магния, то при удвоении объема солевого раствора на ту же навеску почвы последний растворит вдвое больше углекислых солей кальция и магния и такое же количество этих оснований в обменной форме. Отсюда обменные кальций и магний могут быть вычислены по формуле $x = 2A - B$, где A - содержание этих оснований во втором удвоенном растворе.

Ход анализа.

Одна навеска карбонатной почвы весом 5 г помещается в мерную колбочку вместимостью 100 мл; другая такая же навеска - в колбочку на

200 мл. Колбочки на 3/4 наполняются 1,0 н. раствором хлористого натрия; раствор взбалтывается, доводится таким же раствором до черты и оставляется при одних и тех же условиях температуры на ночь. После этого раствор фильтруют и определяют в нем кальций и магний. По полученным величинам (*A* и *B*) определяют количество поглощенных кальция и магния с помощью из вышеприведенного уравнения (в миллиграмм эквивалентах на 100 г) почвы.

Определение гипса

Анализ водной вытяжки дает представление о наличии в почве легкорастворимых солей.

Гипс является среднерастворимой солью и при отношении почвы к воде 1 : 5 водной вытяжкой нацело не извлекается. В почвах он встречается часто в больших количествах. Определение гипса необходимо для характеристики засоления.

Извлекать гипс из почвы можно как слабой солянокислой вытяжкой, так и водой, причем предпочтение обычно отдается последнему способу.

Водой гипс извлекается вытяжкой с широким отношением почвы к воде – 1 : 40 и дальнейшим промыванием почвы на воронке до исчезновения реакции на ион SO_4 .

В фильтрате определяют серную кислоту, кальций и общую щелочность. На основе полученных количеств кальция и серной кислоты вычисляют содержание гипса. Определение щелочности необходимо для большей точности определения кальция гипса, так как в связи с применением большого объема воды в раствор переходит в виде бикарбоната некоторая часть углекислого кальция.

Гипс определяется в тех случаях, когда результаты обычных водных вытяжек (при отношении 1 : 5) указывают на его присутствие в большом количестве.

Выщелачивание гипса водой.

Ход анализа.

5 г почвы, просеянной через сито с отверстиями 0,25 мм, помещаются в плоскодонную колбу или склянку вместимостью 400 - 500 мл, заливаются 200 мл дистиллированной воды и взбалтываются на ротаторе в течение часа (при отсутствии ротатора можно ограничиться периодическим ручным встряхиванием в течение двух-трёх часов).

По истечении 10 - 12 часов вытяжка фильтруется через плотный фильтр, почва в колбе промывается декантацией небольшими порциями воды и количественно переносится на воронку. На воронке почва промывается водой до исчезновения реакции на SO_4 (проба хлористым барием, подкисленным соляной кислотой). По окончании промывания измеряется объем фильтрата.

В фильтрате определяются общая щелочность, кальций и серная кислота.

На основании проведенных анализов гипс вычисляется следующим образом:

а) результаты анализа, выраженные в процентах на вес почвы, переводятся в миллиэквиваленты (табл. 16);

б) из общего количества кальция, выраженного в миллиэквивалентах, вычитается кальций, связанный с HCO_3 , то есть $27,0 - 0,41 = 26,59$;

в) если оставшееся количество кальция в миллиэквивалентах меньше 50 %, то гипс рассчитывается по кальцию (смотри расчет на соли на стр. 29); для этого остаток кальция переводится на проценты к почве (умножается на эквивалентный вес и делится на 1000):

$$\frac{26,59 \cdot 20}{1000} = 0,531 \%$$

Полученный результат умножается на коэффициент перевода на гипс (для CaSO_4 - 3,40 и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 4,30); $0,531 \cdot 3,4 = 1,80 \%$ CaSO_4 .

Если оставшаяся величина кальция (выраженная в миллиэквивалентах) больше величины серной кислоты, гипс рассчитывается по серной кислоте. Для этого содержание серной кислоты, выраженное в процентах

SO₄, умножается на коэффициент перевода на гипс (для CaSO₄ - 1,41, для CaSO₄ · 2H₂O - 1,79). Полученное количество гипса не является абсолютно точным, так как при расчете по кальцию и при наличии в почве других солей, кроме гипса и бикарбонатов, кальций, связанный с ними, при вычислении может быть определен как кальций гипса.

Таблица 16

Результаты анализа на гипс

HCO ₃	Ca	SO ₄
в процентах к абсолютно сухой почве		
0,025	0,540	1,865
в миллиэквивалентах		
0,41	2,70	38,8

При наличии в почве сернокислых солей - натрия и магния одновременно, например, с хлоридами и фосфатами кальция, вычисление гипса по серной кислоте может быть неточным. В обоих случаях полученные данные будут несколько преувеличены.

Более точно содержание гипса можно определить полным анализом фильтрата (включая и щелочи) и дальнейшим пересчетом на соли.

Последний способ сложен. Для практических целей считается приемлемым способ, описанный выше.

Выщелачивание гипса соляной кислотой.

При извлечении гипса соляной кислотой поступают следующим образом: 5 г почвы в колбе Эрленмейера вместимостью 500 мл заливают 200 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты, взбалтывают вручную или на ротаторе в течение часа. Раствор отфильтровывают, не перенося почву на фильтр. Более полно гипс извлекается при настаивании раствора с почвой, поэтому фильтрование лучше производить на следующий день. После того как раствор отфильтруется, почву промывают декантацией небольшими порциями 0,2 н. HCl, а затем смывают на фильтр, и промывание продолжают до исчезновения в фильтрате реакции на SO₄ (проба 10%-ной BaCl₂). Весь фильтрат собирают в одну колбу, измеряют объем или доводят дистилли-

рованной водой до определенного объема и в фильтрате определяют SO_4 и Ca.

Если результаты анализа показывают наличие SO_4 в больших количествах, чем Ca, то гипс вычисляется по Ca, а в случае преобладания Ca - по SO_4 . Способы пересчета были описаны при определении гипса выщелачиванием водой. Определение гипса выщелачиванием 0,2 н. HCl может служить в качестве ориентировочных данных.

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОГЛОЩЕННЫХ ОСНОВАНИЙ В КАРБОНАТНЫХ ЗАСОЛЕННЫХ И ГИПСИРОВАННЫХ ПОЧВАХ

В незасоленных карбонатных почвах поглощенные кальций и магний обычно определяются по методу Шмука. Для анализа засоленных и гипсированных почв, содержащих водно-растворимые соли кальция и магния, этот метод непригоден. Поглощенные натрий и калий из незасоленных почв вытесняются 0,2 н. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ по методу П.В. Протасова с последующим определением этих катионов на пламенном фотометре. Для засоленных почв этот метод неприемлем из-за больших количеств легко-растворимых солей натрия в почве.

Чтобы избавиться от избытка солей, засоленные почвы перед определением поглощенных оснований обычно подвергают отмывке, но это неизбежно приводит к изменению состава поглощенных катионов, особенно содержания натрия. Кроме того, отмывка почв от солей - процедура очень длительная и трудоемкая, часто приводящая к потере коллоидов, а к такой категории почв, как сильногипсированные разности, вообще неприемлемая.

Для этих почв необходим метод, позволяющий определять поглощенные основания без предварительной отмывки солей. Таковым является метод Пфеффера (Pfeffer P. Lur Bestimmung der auslauschbaren Basen und des L-wert von Boden L. Pflanzenernahrung und Bodenkunde. В. 75 Н1, 1956.).

В качестве вытеснителя в нем используют водно-спиртовой раствор хлористого аммония, в котором не растворяются ни карбонаты кальция и магния, ни гипс, а растворимость сульфата магния сильно понижена.

Метод Пфеффера применительно к анализу поглощенных оснований засоленных и гипсированных почв был отработан и в настоящее время используется в лаборатории засоленных почв Научно-исследовательского института почвоведения и агрохимии МСХ УзССР. Этот метод применим для анализа почв - карбонатных, в том числе и с карбонатномагниевым засолением, гипсированных с любым содержанием гипса и засоленных сульфатом магния.

В последних должно быть не более 0,05 % магния. Если в почве содержится магния больше указанной величины, то избыток его должен быть отмыт дистиллированной водой. Этот метод дает завышенные результаты при содержании в почве хлоридов кальция и магния, что в засоленных почвах бывает относительно редко.

Принцип метода Пфелфера

Поглощенные основания из почвы вытесняются ионом аммония из водно-спиртового раствора хлористого аммония. Карбонат кальция, карбонат магния и сульфат кальция в этот раствор не переходят, а сульфаты магния и натрия - частично. В нем хорошо растворимы все хлориды.

В форме хлоридов после обменных реакций будут находиться и поглощенные основания, которые после удаления спирта могут быть определены одним из аналитических методов. Для определения кальция и магния наиболее приемлем трилометрический метод, а для натрия и калия - пламенно-фотометрический. При определении поглощенных щелочных катионов необходимо вносить поправку на содержание водно-растворимых солей натрия.

Определение поглощенных оснований по методу Пфелфера можно производить при температуре не ниже 15 °С и не выше 50 °С.

Ход анализа.

Определения производят в двукратной повторности. Для этого берутся две параллельные навески почвы по 5 г в конические колбочки вместимостью 150 мл, заливаются 100 мл вытеснителя и плотно закрываются пробками, чтобы исключить испарение спирта.

Утром почву, встряхнув, фильтруют через беззольный фильтр "белая лента". Воронка в колбу-приемник подгоняется с помощью полиэтиленовой пленки и сверху прикрывается часовым стеклом для уменьшения испарения спиртового раствора. После окончания фильтрации колбы плотно закрываются пробками.

Определение кальция и магния

25 мл фильтрата помещают в фарфоровую чашку на 50 мл и выпаривают на водяной бане досуха для удаления спирта. Полученный сухой остаток в несколько приемов смывают 100 мл дистиллированной воды в колбу вместимостью 250 мл. Определение кальция и магния ведут трилонометрическим методом с последующим титрованием в одной пробе. Желательно пользоваться микробюреткой.

Ход определения кальция. В колбу добавляют 2 мл 2%-го сахара для уменьшения адсорбации кальция гидроокисью магния и 2 мл 20%-ной щелочи для создания рН 12 - 14. Спустя 1 - 2 мин в раствор прибавляют индикатор кислотный хром темносиний и сразу титруют трилоном-Б до розово-сиреневой окраски.

Ход определения магния. После титрования кальция в пробу вводят 10%-ю соляную кислоту до слабосиней окраски бумаги конго для нейтрализации щелочи. Избыток кислоты нейтрализуют 10%-ным аммиаком до розовой окраски бумаги конго, добавляют 10 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора и титруют магний трилоном-Б до сине-сиреневой окраски испытуемого раствора. Расчет поглощенных кальция и магния ведут по формуле

$$x_1 = \frac{a N f v \cdot 100}{n v_1},$$

где x_1 - содержание поглощенного кальция или магния, мг/экв/100 г почвы; a - количество трилона-Б, пошедшее на титрование, мл; N - нормальности трилона-Б; f - поправка на нормальность трилона-Б; v - объем вытеснителя, мл; v_1 - объем раствора, взятого на определение кальция и магния, мл; n - навеска почвы, г; 100 - пересчет миллиграмм эквивалентов на 100 г почвы.

Определение натрия и калия

25 мл фильтрата выпаривают на водяной бане для удаления спирта, сухой остаток разводят в 25 мл дистиллированной воды и в этом растворе определяют натрий и калий на пламенном фотометре.

Расчет ведут по формуле

$$x_1 = \frac{C_x V \cdot 100}{n \cdot 1000}, \quad (1)$$

где x_1 - содержание поглощенного натрия или калия, %; C_{x1} - концентрация Na или K в испытуемом растворе, мг/мл; рассчитывается по формуле (2); V - объем вытеснителя, мл; n - навеска почвы, г; 1000 - для перевода миллиграммов в граммы; 100 - пересчет на проценты.

$$C_{x1} = C_1 + \frac{(C_2 - C_1)(a_x - a_1)}{(a_2 - a_1)}, \quad (2)$$

где C_1 и C_2 - концентрации стандартных растворов; a_1 - показание гальванометра для раствора с концентрацией C_1 ; a_2 - показание гальванометра для раствора с концентрацией C_2 ; a_x - показание гальванометра для испытуемого раствора.

В случае содержания повышенных количеств натрия, что характерно для засоленных почв, в результате определения поглощенного натрия вносится поправка на содержание его в водно-растворимой форме. Для этого 5 г почвы заливают 25 мл дистиллированной воды, 5 мин взбалтывают и фильтруют. В водной вытяжке определяют натрий. Содержание водно-растворимого калия обычно невелико и им при расчетах можно пренебречь.

Расчет содержания водно-растворимого натрия производится по формуле

$$x_2 = C_{x2} \cdot 0,5,$$

где x_2 - содержание натрия в водной вытяжке, %; C_{x2} - концентрация натрия в испытуемом растворе; 0,5 - коэффициент перевода результата в проценты.

Поглощенный натрий (x_n) в засоленных почвах будет составлять:

$$x_n = x_1 - x_2.$$

Результаты определения поглощенных оснований выражаются в миллиграммах эквивалента на 100 г почвы. Для этого данные по содержа-

нию натрия и калия, выраженные в процентах, по общепринятой методике переводят в миллиграммах эквивалента на 100 г почвы.

Необходимые реактивы.

Хлорид аммония 0,1 н. в 70%-ном спирте; раствор сахара 2%-ный; индикатор кислотный хром – темно-синий, растертый с хлоридом калия или натрия; раствор трилона Б - 0,05 н.; едкого натрия или калия 20%-ный, соляной кислоты 10%-ный, аммиака 10%-ный, аммиачная буферная смесь.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Агрохимические анализы в комплексе с агрофизическими и биологическими методами исследования позволяют решать целый ряд вопросов, связанных с плодородием почвы. Они имеют важное значение для уточнения типов и разностей почв при составлении почвенных и почвенно-агрохимических карт, при оценке сравнительного потенциального плодородия почв и отдельных участков.

Однако плодородие различных почв и участков зависит не только от общего содержания в них элементов питания, но и от того, в каких формах они находятся и в какой мере могут быть использованы растениями.

В третьей части этого пособия будут рассматриваться биологические аспекты почвоведения.

Биологические процессы, совершающиеся в почве, в значительной мере определяют уровень запаса в ней некоторых элементов питания растений, содержание подвижных форм питательных веществ и характер изменения их во времени. Агрохимический анализ конечных продуктов жизнедеятельности организмов дает представление об общей направленности и характере биологических процессов.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Практикум по агрохимии. / Под общ. ред. А.С. Радова. М.: Колос, 1978. - 351 с.
2. Петербургский А.В. Основы агрохимии. М.: Просвещение, 1979. - 192 с.
3. Практикум по почвоведению. / Под ред. И.С. Кауричева. М.: Колос, 1980. - 272 с.
4. Берестецкий О.А., Возняковская Ю.М. и др. Биологические основы плодородия почвы. М.: Колос, 1984. - 287 с.
5. Лыков А.М., Туликов А.М. Практикум по земледелию с основами почвоведения. М.: Агропромиздат, 1985. - 207 с.
6. Кирюшин В.И. и др. Концепция оптимизации режима органического вещества почв в агроландшафтах. М.: МСХА, 1993. - 99 с.
7. Кирюшин В.И. Экологические основы земледелия. М.: Колос, 1996. - 367 с.
8. Макарычев С.В., Мазиров М.А. Физические основы экологии: Учеб. пособие, Владимир, ВНИИСХ, 2000. - 244 с.
9. Кирюшин В.И. Экологизация земледелия и технологическая политика. М.: МСХА, 2000. - 473 с.
10. Земледелие. /Под ред. А.И. Пупониной, М.: Колос, 2000. - 552 с.

Учебное издание

МАЗИРОВ Михаил Арнольдович
ТРИФОНОВА Татьяна Анатольевна

ПРАКТИКУМ ПО АГРОЭКОЛОГИИ
Часть 2. Агрохимия

Редактор Е.А. Амирсейидова
Корректор В.В. Гурова

ЛР № 020275 от 13.11.96. Подписано в печать
Формат 60x84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 8,60. Уч.-изд. л. 8,95. Тираж 300 экз.

Заказ

Владимирский государственный университет.
Подразделение оперативной полиграфии
Владимирского государственного университета.
Адрес университета и подразделения оперативной полиграфии:
600000, Владимир, ул. Горького, 87.