

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И КАДРОВ

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ  
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»

Кафедра агрохимии

# **АГРОХИМИЯ**

## **АНАЛИЗ ПОЧВ**

*Методические указания по выполнению лабораторных работ  
для студентов, обучающихся по специальностям  
1-74 02 01 Агрономия, 1-74 02 02 Селекция и семеноводство,  
1-74 02 03 Защита растений и карантин,  
1-74 02 04 Плодоовощеводство, 1-74 02 05 Агрохимия  
и почвоведение, 1-33 01 06 Экология сельского хозяйства*

Горки  
БГСХА  
2017

УДК 631.8(072)

ББК 40.4я73

A26

*Рекомендовано методической комиссией  
агроэкологического факультета.  
Протокол № 8 от 22 апреля 2016 г.*

Авторы:

доктор сельскохозяйственных наук, профессор *И. Р. Вильдфлуш*;  
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *О. И. Мишура*;  
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *Э. М. Батыршаев*;  
кандидат сельскохозяйственных наук *К. А. Гурбан*;  
старшие преподаватели *М. Л. Радкевич*, *Ю. В. Коготько*

Под редакцией *И. Р. Вильдфлуша*

Рецензент:

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *А. С. Мастеров*

**Агрохимия. Анализ почв** : методические указания по выполнению лабораторных работ / *И. Р. Вильдфлуш* [и др.]; под ред. *И. Р. Вильдфлуша*. – Горки : БГСХА, 2017. – 108 с.

Изложены основные стандартные методы анализа почв: принцип метода, значение и ход анализа, используемые реактивы и приборы, обработка результатов.

Для студентов, обучающихся по специальностям 1-74 02 01 Агрономия, 1-74 02 02 Селекция и семеноводство, 1-74 02 03 Защита растений и карантин, 1-74 02 04 Плодоовощеводство, 1-74 02 05 Агрохимия и почвоведение, 1-33 01 06 Экология сельского хозяйства.

**УДК 631.8(072)**

**ББК 40.4я73**

© УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия», 2017

## ВВЕДЕНИЕ

Агрохимический анализ почвы используется для определения в почве содержания элементов питания, потребности в удобрениях, а также для изучения тех свойств почвы, которые определяют необходимость применения удобрений и проведения химической мелиорации почв (поглотительная и буферная способность почвы, реакция почвы и т. д.).

Для исследования пищевого режима основных типов почв, динамики в них элементов питания большой интерес представляют методы изучения различных групп соединений азота, фосфора, калия и других элементов в почве, а также некоторых форм соединений, оказывающих вредное влияние на рост и развитие растений.

Анализ почвы является важным разделом работы в системе агрохимического обслуживания сельского хозяйства. Результаты анализов служат основой для разработки научно обоснованных рекомендаций по применению удобрений и средств химической мелиорации в хозяйствах.

### **Лабораторная работа 1. ОТБОР ПОЧВЕННЫХ ПРОБ И ПОДГОТОВКА ИХ К АНАЛИЗУ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ПОЧВЫ (2 часа)**

#### **1.1. Отбор почвенных проб и подготовка их к анализу**

Для проведения аналитической работы важно правильно взять пробу почвы.

При площади опытной делянки до 20 м<sup>2</sup> один смешанный образец отбирается не менее чем из 5 проб, 20–100 м<sup>2</sup> – из 10–15, а при площади более 100 м<sup>2</sup> – не менее чем из 20 проб. В стационарных опытах, кроме того, в год закладки отбираются почвенные образцы по профилю почвы. Для этого закладываются почвенные разрезы на одной из делянок каждого повторения и отбирается по одному смешанному образцу, который составляется на дерново-подзолистых почвах из 10 индивидуальных проб.

Для взятия пробы из вегетационных сосудов пользуются специальным небольшим буром, шпателем или ножом, стараясь отобрать почву со всей глубины сосуда. Пробу почвы берут из 5–6 мест.

Агрохимический анализ почвы проводят со свежими или высушенными образцами. Результаты анализов свежих образцов пересчитывают на сухую почву, поэтому неизменным условием является параллельное определение влажности почвы.

Поскольку в большинстве случаев невозможно провести анализы в день отбора образцов, их доводят до воздушно-сухого состояния. Это прекращает деятельность микроорганизмов, вызывающих значительные изменения агрохимических свойств почвы, которые могут происходить при хранении ее во влажном состоянии.

Сушку почвенных образцов проводят в специальных сушильных помещениях или камерах, оборудованных стеллажами. При этом в воздухе сушильных помещений должны отсутствовать пары аммиака и кислот.

После высушивания образцы размалываются. Большая часть агрохимических анализов требует измельчения почвы до частиц размером 2 мм. В отдельных случаях пробы просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм или даже 0,25 мм. Методика подготовки почвенного образца к анализу указана при описании техники проведения конкретного анализа. Вся аналитическая работа проводится с двумя параллельными навесками.

## 1.2. Определение влажности почвы

**Сущность метода.** Метод основан на испарении воды, поглощенной почвой (гигроскопическая влага), при нагревании навески до температуры 105 °С. Высушивание почвы при более высокой температуре может вызвать обугливание органических веществ и потерю их веса одновременно с испарением влаги, что приводит к ошибке в анализе.

**Проведение анализа.** Чистые стеклянные бюксы или металлические бюксы с крышкой нумеруют простым карандашом, высушивают в термостате до постоянной массы при температуре 100–105 °С. Берут навеску средней пробы почвы массой 5 г. Ставят бюксы открытыми в термостат и сушат 5 ч. В процессе сушки нельзя открывать шкаф и ставить в него новые бюксы с почвой.

По окончании высушивания бюксы достают из сушильного шкафа щипцами, закрывают крышками и ставят в эксикатор для охлаждения. По охлаждению в течение 20–30 мин бюксы взвешивают. Результаты последних двух взвешиваний должны быть близкими. Если необходимо проверить полноту удаления влаги, бюксы вновь помещают в сушильный шкаф на 30 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Если второе взвешивание покажет уменьшение веса, почву сушат еще 1,5–3 ч. Высушивание прекращают, когда вес равен или больше предыдущего за счет окисления органических веществ в процессе высушивания. Истинным весом в этом случае считают наименьший из предыдущих.

Расчет влажности (%) производят по следующей формуле:

$$H_2O = \frac{100 \cdot a}{b},$$

где а – масса воды (потеря в весе), г;

б – масса сухой почвы;

$$a = в - г,$$

в – масса бюксы с сырой навеской;

г – масса бюксы после высушивания;

$$б = г - д,$$

д – масса бюксы.

Можно при этом рассчитать и процент сухой почвы (У):

$$У = \frac{100 \cdot б}{н},$$

где н – навеска почвы, г.

Если результаты анализа получены на воздушно-сухую навеску, для пересчета их на сухую почву умножают полученные данные на коэффициент (К):

$$К = \frac{100 + H_2O}{100},$$

где  $H_2O$  – содержание гигроскопической воды в почве, %.

## **Лабораторная работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕАКЦИИ, ЕМКОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЧВЫ, ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ И СТЕПЕНИ НАСЫЩЕННОСТИ ПОЧВ ОСНОВАНИЯМИ (8 часов)**

### **2.1. Определение реакции почвы потенциометрическим методом**

**Материалы и оборудование:** образцы почвы, технические весы, колбочки вместимостью 200 см<sup>3</sup>, пипетки, рН-метр или иономер.

**Реактивы:** 1. Калий хлористый, 1 М раствор: 74,56 г соли растворяют в 400–500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и доводят ею объем до 1 дм<sup>3</sup>, раствор должен иметь рН 5,6–6,0, в противном случае добав-

ляют по каплям 10%-ный HCl или KOH до получения указанного значения pH.

2. Буферные растворы с точным значением pH для установки прибора готовят из фиксаналов или специальных таблеток.

В зависимости от состояния ионов водорода различают следующие виды кислотности почвы: актуальную (активную) и потенциальную (скрытую).

**Актуальная кислотность** обусловлена содержанием свободных ионов водорода в почвенном растворе и действует непосредственно на корневую систему и почвенные микроорганизмы. Ее величина и стабильность определяются, прежде всего, буферными свойствами почвы. Актуальная кислотность тесно связана с потенциальной. Определяется она в водной вытяжке и измеряется в единицах pH.

**Потенциальная кислотность** зависит от наличия ионов водорода и алюминия в почвенном поглощающем комплексе, обладающих способностью обмениваться на другие ионы, и подразделяется на обменную и гидролитическую.

Обменная кислотность определяется обработкой почвы 1 М раствором KCl. При этом в раствор вытесняются обменно-поглощенные ионы водорода и алюминия и происходит его подкисление. Однако однократной обработкой почвы нейтральной солью вытесняют лишь часть способных к обмену водородных ионов. Полную величину обменной кислотности можно установить многократной обработкой почвы раствором нейтральной соли.

Минеральные почвы по степени кислотности (pH в KCl) подразделяются на следующие группы: I – сильнокислые (pH менее 4,50), II – среднекислые (pH 4,51–5,00), III – кислые (pH 5,01–5,50), IV – слабокислые (pH 5,51–6,00), V – близкие к нейтральным (pH 6,01–6,50), VI – нейтральные (pH 6,51–7,00), слабощелочные (pH более 7,00).

Результаты определения обменной кислотности используются для определения доз извести.

**Сущность метода.** Потенциометрическое определение pH заключается в измерении электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента, состоящего из двух электродов: электрода сравнения с известным потенциалом и измерительного. В качестве измерительных (индикаторных) электродов используют стеклянные и мембранные электроды, а в качестве электродов сравнения (вспомогательных) – чаще всего хлорсеребряные. Измерение ведется в широком диапазоне pH.

**Проведение анализа.** Из подготовленного для анализа образца на технических весах берут навеску почвы в 30 г, помещают в бытовую банку или химический стакан и прибавляют 75 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (водная вытяжка) или 1 М раствора хлористого калия при отношении почвы к раствору 1:2,5.

Почву с раствором хорошо перемешивают в течение 1 мин на встряхивателе или электромеханической мешалке и в суспензии (без отстаивания жидкости) измеряют рН с помощью рН-метра или иономера. Для этого после настройки прибора в стаканчик с суспензией почвы погружают измерительный электрод и солевой контакт электрода сравнения и спустя 1,5 мин измеряют рН.

Торфяные почвы по степени кислотности (рН в КСl) подразделяются на группы: I – сильнокислые (рН менее 4,00), II – среднекислые (рН 4,01–4,50), III – кислые (рН 4,51–5,00), IV – слабокислые (рН 5,01–5,50), V – близкие к нейтральным (рН 5,51–6,00), VI – нейтральные (рН 6,01–6,50), VII – слабощелочные (рН более 6,50).

Настройку рН-метра проводят по буферным растворам с рН 4,01, 6,86 и 9,18. Порядок настройки прибора и техника определения рН приводятся в инструкциях к приборам.

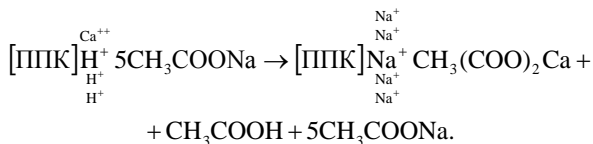
## **2.2. Определение гидролитической кислотности по Каппену рН-метрическим методом в модификации ЦИНАО**

**Реактивы:** 1. Натрий уксуснокислый, 1 М раствор с рН 8,3–8,4: 136 г соли (CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O) растворяют в мерной колбе вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> в дистиллированной воде и доводят ею объем до метки. Полученный раствор (проба 20 см<sup>3</sup>) с одной каплей 1%-ного фенолфталеина должен давать слабо-розовое окрашивание. Величину рН до требуемого значения (рН 8,3–8,4) доводят добавлением 10%-ного раствора уксусной кислоты или 10%-ного гидроксида натрия. Раствор хранится не более трех дней.

2. Образцовые буферные растворы для настройки рН-метра с рН 4,01, 6,86, 9,18.

3. Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

**Сущность метода.** Метод основан на определении гидролитической кислотности при обработке почвы 1 М раствором уксуснокислого натрия при отношении почвы к раствору 1:2,5 для минеральных почв и 1:50 для торфяных с последующим определением кислотности в полученной суспензии по величине рН.



Согласно уравнению равновесие гидролиза уксуснокислого натрия смещается вправо, что приводит к образованию дополнительного количества уксусной кислоты, которое и определяют либо титрованием щелочью, либо рН-метрически.

При обработке почвы раствором уксуснокислого натрия в раствор переходит большее количество ионов водорода, чем при действии нейтральных солей (KCl). Гидролитически щелочная соль взаимодействует как с ППК, так и с почвенным раствором, поэтому гидролитическая кислотность больше обменной и является суммой актуальной и потенциальной кислотности. Схема определения гидролитической кислотности по Н. П. Ремезову представлена на рис. 2.1.

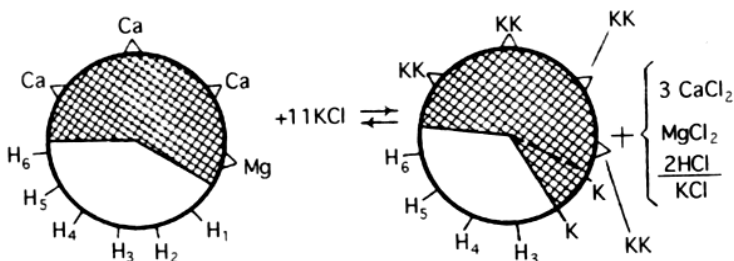


Рис. 2.1. Схема определения гидролитической кислотности по Н. П. Ремезову

**Проведение анализа.** Берут навеску 30 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 2 мм, пересыпают в банку или коническую колбу вместимостью 150–250 см<sup>3</sup> и приливают 75 см<sup>3</sup> 1 М раствора уксуснокислого натрия (реактив 1). Содержимое взбалтывают в течение 1 мин и оставляют на сутки. На следующий день суспензию снова взбалтывают в течение 1 мин и определяют рН. Показания рН-метра снимают с точностью до сотых долей. Стекланный электрод при переносе из одной почвенной суспензии в другую дистиллированной водой не обмывают. При необходимости определения гидролитической кислотности в тот же день

взбалтывание в течение 1 мин и последующее отстаивание до следующего дня можно заменить взбалтыванием в течение 1 ч. Настройку рН-метра проводят ежедневно в начале работы по трем буферным растворам: с рН 4,01; 6,86; 9,18.

**Обработка результатов анализа.** Величину гидролитической кислотности находят по величине рН, пользуясь данными табл. 2.1 или 2.2 (при анализе торфяных почв).

Таблица 2.1. **Перевод рН ацетатной вытяжки в единицы гидролитической кислотности для минеральных почв, мг-экв на 100 г почвы**

рН суспензии	Сотые доли рН									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
6,0	17,30	16,90	16,60	16,20	15,80	15,50	15,20	14,90	14,50	14,20
6,1	13,90	13,60	13,30	13,10	12,80	12,50	12,20	12,00	11,70	11,50
6,2	11,20	11,00	10,80	10,50	10,30	10,10	9,84	9,64	9,44	9,23
6,3	9,04	8,83	8,65	8,45	8,28	8,11	7,92	7,76	7,59	7,41
6,4	7,28	7,11	6,97	6,81	6,69	6,53	6,38	6,25	6,11	5,98
6,5	5,85	5,73	5,61	5,48	5,37	5,25	5,14	5,03	4,92	4,82
6,6	4,71	4,61	4,52	4,42	4,32	4,23	4,14	4,05	3,96	3,82
6,7	3,79	3,71	3,63	3,56	3,48	3,40	3,33	3,26	3,19	3,13
6,8	3,05	2,99	2,92	2,86	2,80	2,74	2,68	2,62	2,57	2,52
6,9	2,46	2,41	2,35	2,31	2,25	2,21	2,16	2,11	2,07	2,02
7,0	1,98	1,94	1,90	1,86	1,82	1,78	1,74	1,70	1,67	1,63
7,1	1,60	1,56	1,53	1,50	1,46	1,43	1,40	1,37	1,34	1,31
7,2	1,28	1,26	1,23	1,20	1,18	1,15	1,13	1,10	1,08	1,06
7,3	1,03	1,01	0,99	0,97	0,95	0,93	0,91	0,89	0,87	0,85
7,4	0,83	0,81	0,80	0,78	0,76	0,75	0,73	0,72	0,70	0,68
7,5	0,67	0,66	0,64	0,63	0,61	0,60	0,59	0,58	0,56	0,55
7,6	0,54	0,53	0,52	0,51	0,49	0,48	0,47	0,46	0,45	0,44
7,7	0,43	0,43	0,42	0,41	0,40	0,39	0,38	0,37	0,37	0,36
7,8	0,35	0,34	0,33	0,33	0,32	0,31	0,31	0,30	0,29	0,29
7,9	0,28	0,28	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23
8,0	Менее 0,23	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Таблица 2.2. **Перевод рН ацетатной вытяжки в единицы гидролитической кислотности для торфяных почв, мг-экв на 100 г почвы**

рН суспензии	Сотые доли рН									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
6,7	145,0	142,0	138,0	135,0	132,0	129,0	127,0	124,0	121,0	118,0
6,8	116,0	113,0	110,0	108,0	106,0	103,0	101,0	98,7	96,5	94,4
6,9	92,3	90,2	88,2	86,3	84,4	82,5	80,6	78,8	77,1	75,4
7,0	73,7	72,1	70,5	68,9	67,4	65,9	64,4	63,3	61,6	60,2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
7,1	58,8	57,5	56,3	55,0	53,8	52,6	51,4	50,3	49,2	48,1
7,2	47,0	45,9	44,9	43,9	42,9	42,0	41,1	40,2	39,3	38,4
7,3	37,5	36,7	35,9	35,1	34,3	33,5	32,8	32,1	31,3	30,6
7,4	29,9	29,3	28,7	28,0	27,4	26,8	26,2	25,6	25,0	24,5
7,5	23,9	23,4	22,9	22,4	21,9	21,4	20,9	20,4	20,0	19,5
7,6	19,1	18,7	18,3	17,9	17,5	17,1	–	–	–	–

По величине гидролитической кислотности можно определить полные дозы извести. Для этого величину гидролитической кислотности  $H_r$ , выраженную в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы, умножают на коэффициент 1,5. Доза  $\text{CaCO}_3$  (т/га) равна  $H_r \cdot 1,5$ .

Указанная формула получается в результате следующих расчетов. Для нейтрализации 1 мг-экв кислотности (ионов  $\text{H}^+$ ) на 100 г почвы требуется 1 мг-экв  $\text{CaCO}_3$  или 50 мг  $\text{CaCO}_3$ , а на 1 кг – 500 мг  $\text{CaCO}_3$ . Умножив эту величину на массу пахотного слоя 1 га почвы (3 000 000 кг) и разделив на 1 000 000 000 (для пересчета миллиграммов в тонны), получим:

$$\text{доза } \text{CaCO}_3 = \frac{H_r \cdot 500 \cdot 3\,000\,000}{1\,000\,000\,000} = 1,5.$$

Например,  $H_r$  равна 5,23 мг-экв на 100 г почвы, тогда доза  $\text{CaCO}_3$  равна:  $5,23 \cdot 1,5 = 7,8$  т/га.

### 2.3. Определение гидролитической кислотности почвы по Каппену методом титрования

**Реактивы:** 1. Натрий уксуснокислый, 1 М раствор: 136 г соли ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) растворяют в мерной литровой колбе в дистиллированной воде и доводят ею объем до метки. Полученный раствор (проба 20 см<sup>3</sup>) от одной капли фенолфталеина должен давать слабо-розовое окрашивание. Если раствор после прибавления к нему индикатора остается бесцветным, к нему добавляют по каплям 0,1 М раствор щелочи (NaOH) до тех пор, пока с одной каплей фенолфталеина не будет получаться слабо-розовое окрашивание. Когда, наоборот, приготовленный раствор окрашивается в интенсивно-розовый цвет, к нему по каплям добавляют 10%-ную уксусную кислоту, пока интенсивно-розовая окраска не перейдет в слабо-розовую.

2. Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

3. Натрия гидроксид (NaOH), 0,1 М раствор.

**Сущность метода.** Почву, как и при определении гидролитической кислотности по Каппену рН-метрическим методом в модификации ЦИНАО, обрабатывают 1 М раствором уксуснокислого натрия при отношении почвы к раствору 1:2,5 для минеральных почв и 1:50 для торфяных.

В результате реакции почвы с раствором часть ионов натрия переходит из раствора в поглощающий комплекс; одновременно равновесие гидролиза уксуснокислого натрия смещается вправо, что приводит к образованию дополнительного количества уксусной кислоты (эквивалентного количеству натрия, пошедшему на вытеснение ионов водорода), которое и определяют титрованием щелочью. По затраченной на титрование щелочи судят о величине кислотности почвы.

Таким образом, определение гидролитической кислотности представляет собой определение суммы актуальной и потенциальной, т. е. всей почвенной кислотности, которую необходимо знать, чтобы правильно рассчитать норму известки для ее нейтрализации. Результаты этого определения используют как для установления возможной эффективности известкования, так и для прогноза действия фосфоритной муки.

**Проведение анализа.** Навеску почвы массой 40 г помещают в колбу вместимостью 250–300 см<sup>3</sup> и приливают в нее 100 см<sup>3</sup> 1 М раствора уксуснокислого натрия (реактив 1). Содержимое колбы взбалтывают в течение 1 ч, затем фильтруют через сухой складчатый фильтр, перенося на него как можно больше почвы.

Первые мутные порции фильтрата выбрасывают. Пипеткой переносят 50 см<sup>3</sup> фильтрата в коническую колбочку вместимостью 150–200 см<sup>3</sup>, добавляют туда же 2–3 капли фенолфталеина (реактив 2) и титруют на холоде 0,1 М раствором щелочи (реактив 3) до не исчезающей в течение 1 мин слабо-розовой окраски.

**Обработка результатов анализа.** Расчет производят по формуле

$$H = \frac{a \cdot 1,75 \cdot 100}{10 \cdot m},$$

где H – гидролитическая кислотность, мг-экв на 100 г почвы;

a – количество 0,1 М раствора NaOH, израсходованного на титрование, см<sup>3</sup>;

10 – коэффициент для перевода миллилитров 0,1 М NaOH в миллиграмм-эквиваленты (1 см<sup>3</sup> 0,1 М NaOH соответствует 0,1 мг-экв H-ионов);

$m$  – навеска почвы, соответствующая объему фильтрата, взятому для титрования;

100 – множитель для пересчета результатов на 100 г почвы;

1,75 – коэффициент поправки на неполноту вытеснения ионов водорода при однократной обработке почвы уксуснокислым натрием (экспериментально установлено, что величина гидролитической кислотности в 1,5–2 раза больше определяемой при однократной обработке).

#### 2.4. Определение суммы поглощенных оснований по Каппену – Гильковицу

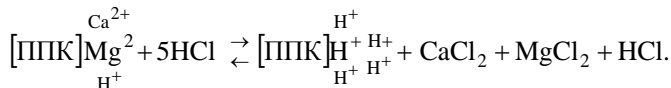
**Реактивы:** 1. Кислота соляная (HCl), 0,1 М раствор: 8 см<sup>3</sup> концентрированной HCl (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> и доводят объем дистиллированной водой до метки. Титр полученной кислоты устанавливают по титрованному 0,1 М раствору NaOH.

2. Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

3. Натрия гидроксид (NaOH), 0,1 М раствор (готовят из фиксанала).

**Сущность метода.** Поглотительная способность почвы имеет важное значение для питания растений и взаимодействия между почвой и внесенными удобрениями. Поглощенные основания определяют реакцию почвенного раствора и питательный режим почвы в целом.

Метод основан на обработке почвы 0,1 М раствором HCl, при этом часть кислоты идет на вытеснение и нейтрализацию поглощенных оснований, а остаток ее учитывается титрованием 0,1 М раствором NaOH. По разности между взятым и оставшимся количеством HCl находят часть кислоты, которая израсходовалась на вытеснение и нейтрализацию поглощенных оснований:



**Проведение анализа.** На теххимических весах берут навеску почвы в 20 г, помещают ее в колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> или бутылку вместимостью 500 см<sup>3</sup>, приливают из пипетки или бюретки 100 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора HCl (реактив 1). Колбу или бутылку закрывают пробкой, взбалтывают в течение 1 ч на встряхивателе и оставляют на 24 ч для взаимодействия кислоты с почвой. По истечении этого срока суспензию хорошо взбалтывают и фильтруют через складчатый фильтр.

Первые мутные порции фильтрата отбрасывают или перефильтровывают.

Из полученного фильтрата берут пипеткой 50 см<sup>3</sup>, помещают в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, кипятят 1–3 мин на газовой горелке или на электрической плитке, прибавляют 2 капли фенолфталеина (реактив 2) и горячий раствор титруют 0,1 М раствором гидроксида натрия (реактив 3) до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Сумму обменных оснований вычисляют по формуле

$$S = \frac{(V_1 \cdot K_{\text{HCl}} - V_2 \cdot K_{\text{NaOH}}) 100 \cdot 0,1}{m},$$

где  $S$  – сумма обменных оснований, мг-экв на 100 г почвы;

$V_1$  – объем фильтрата на 0,1 М HCl, взятого для титрования, см<sup>3</sup>;

$K_{\text{HCl}}$  – поправка к титру HCl;

$V_2$  – объем 0,1 М раствора NaOH, пошедшего на титрование 50 см<sup>3</sup> вытяжки, см<sup>3</sup>;

$K_{\text{NaOH}}$  – поправка к титру NaOH;

100 – коэффициент пересчета результатов анализа на 100 г почвы;

0,1 – коэффициент перевода в миллиграмм-эквиваленты;

$m$  – навеска почвы, соответствующая объему фильтрата, взятому для титрования 0,1 М NaOH, г.

**Расчет степени насыщенности почв основаниями.** Результаты определения гидролитической кислотности и суммы поглощенных оснований используют для вычисления емкости катионного обмена (ЕКО или  $T$ , мг-экв/100 г почвы) и степени насыщенности почв основаниями ( $V$ , %).

$$T = S + H_r,$$

где  $S$  – сумма поглощенных оснований;

$H_r$  – гидролитическая кислотность (т. е. сумма всех ионов  $H^+$ , находящихся в почве), мг-экв на 100 г почвы.

Емкость катионного обмена характеризует обменную поглощательную способность почвы, играющую важную роль при взаимодействии ее с удобрениями. Степень насыщенности почв основаниями (%) показывает, какая часть емкости поглощения насыщена основаниями:

$$V = \frac{S \cdot 100}{T}.$$

Степень насыщенности почв основаниями является важным показателем для обоснования известкования почв.

## 2.5. Определение обменных кальция и магния методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии

**Реактивы:** 1. Калий хлористый, 1 М раствор: 75 г KCl, х. ч. или ч. д. а., растворяют в дистиллированной воде и доводят ее объем до 1 000 см<sup>3</sup> в мерной колбе. Полученный раствор должен иметь рН 5,6–6,0. Если рН менее 5,6, то требуемое значение рН устанавливают добавлением к раствору 10%-ного КОН, а при рН более 6 – 10%-ного раствора HCl.

2. Запасной стандартный раствор магния: 0,829 г оксида магния, предварительно доведенного до постоянной массы прокаливанием в муфеле при температуре 500 °С, растворяют в 12,5 см<sup>3</sup> 25%-ного раствора HCl и разбавляют примерно до 600 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. В полученной смеси растворяют 75 г KCl и доводят объем раствора до 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой. Приготовленный раствор содержит 0,5 мг/см<sup>3</sup> Mg.

3. Запасной стандартный раствор кальция: 4,994 г углекислого кальция, предварительно высушенного при температуре 110 °С, растворяют в 20 см<sup>3</sup> 25%-ного раствора KCl и разбавляют примерно до 600 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. В полученной смеси растворяют 75 г KCl и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>. Приготовленный раствор содержит 2 мг/дм<sup>3</sup> Ca.

4. Соляная кислота, 25%-ный раствор: 634,8 см<sup>3</sup> концентрированной HCl разбавляют дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>.

5. Запасной раствор хлористого стронция: 60,81 г хлористого стронция (SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O) растворяют в 600 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, приливают 164 см<sup>3</sup> концентрированной HCl и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>. Приготовленный раствор, содержащий 20 мг/см<sup>3</sup> Sr, хранят в склянке из химически устойчивого стекла.

6. Рабочий раствор хлористого стронция: смешивают 500 см<sup>3</sup> запасного раствора хлористого стронция с 4 000 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Приготовленный раствор содержит 2,22 мг/см<sup>3</sup> Sr.

**Сущность метода.** Метод основан на извлечении обменных оснований из почв 1 М раствором KCl при отношении почвы к раствору 1:2,5 с последующим определением кальция и магния методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии или фотоколориметрическим методом. Индексы обеспеченности почв кальцием и магнием приведены в табл. 2.3, 2.4.

Таблица 2.3. Градации по содержанию обменного кальция (СаО)  
в почвах Беларуси, мг/кг

Группы по содержанию кальция	Минеральные почвы	Торфяно-болотные почвы	Запасы в слое 0–25 см, т/га
1. Очень низкое	Менее 400	Менее 1 200	Менее 1,20
2. Низкое	401–800	1 201–2 400	1,21–2,50
3. Среднее	801–1 200	2 401–3 600	2,51–4,00
4. Повышенное	1 201–1 600	3 601–4 800	4,01–5,00
5. Высокое	1 601–2 000	4 801–6 000	5,01–6,00
6. Очень высокое	Более 2 000	Более 6 000	Более 6,00

Таблица 2.4. Градации по содержанию обменного магния (MgO)  
в почвах Беларуси, мг/кг

Группы по содержанию магния	Минеральные почвы	Торфяно-болотные почвы	Запасы в слое 0–25 см, т/га
1. Очень низкое	Менее 60	Менее 200	Менее 200
2. Низкое	61–90	201–300	201–300
3. Среднее	91–150	301–450	301–500
4. Повышенное	151–300	451–900	501–1 000
5. Высокое	301–450	901–1 500	1 001–1 500
6. Очень высокое	Более 450	Более 1 500	Более 1 500

**Проведение анализа.** Отвешивают 30 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром 2 мм, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>. К пробе добавляют 75 см<sup>3</sup> 1 М раствора KCl с pH 5,6–6,0 и перемешивают содержимое колбы с помощью встряхивателя или электромеханической мешалки. Суспензию оставляют до следующего дня, затем перемешивают в мешалке в течение 1 мин и отфильтровывают.

**Проведение анализа с использованием воздушно-пропан-бутанового пламени.** В химические стаканы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают пробы анализируемых вытяжек по 5 см<sup>3</sup>, приливают дозатором по 45 см<sup>3</sup> рабочего раствора хлористого стронция, содержащего 2,22 мг/см<sup>3</sup> Sr, и перемешивают. Приготовленные растворы вводят в пламя горелки атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют оптическую плотность. Магний в этом случае определяют при повороте наконечника горелки на 30° относительно луча света лампы с полым катодом.

Содержание кальция и магния в анализируемых растворах находят по калибровочному графику непосредственно в миллиграммах на килограмм почвы, вычитая из полученных данных результат холостого

определения, проведенного через все стадии анализа, кроме взятия навески почвы.

**Приготовление шкалы образцовых растворов и построение калибровочного графика при определении кальция и магния.** В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают объемы запасных стандартных растворов кальция и магния, указанные в табл. 2.5, и доводят их до меток 1 М раствором КСl. В день проведения анализов из образцовых растворов шкалы отбирают пробы по 5 см<sup>3</sup>, помещают их в химические стаканы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают дозатором по 45 см<sup>3</sup> рабочего раствора хлористого стронция, содержащего 2,22 мг/см<sup>3</sup> Sr, и перемешивают.

Таблица 2.5. Приготовление шкалы образцовых растворов для определения содержания кальция и магния в почве

Номер колбы	Объемы запасных стандартных растворов, см <sup>3</sup>		Содержание в почве, мг/кг	
	Ca	Mg	Ca	Mg
1	0	0	0	0
2	5	5	250	61,7
3	10	10	500	123,5
4	20	20	1 000	247,0
5	30	30	1 500	370,3
6	40	40	2 000	493,8
7	50	50	2 500	617,3

Полученные растворы вводят в пламя горелки атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют оптическую плотность. При определении магния оптическую плотность измеряют при повороте наконечника горелки на 30° относительно луча света лампы с полым катодом.

Строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс содержание кальция или магния (мг/кг почвы), указанные в табл. 2.5, а на оси ординат – значение оптической плотности.

## 2.6. Определение обменного (подвижного) магния в почве фотокolorиметрическим методом

**Реактивы:** 1. Гидроксиламин солянокислый, х. ч. или ч. д. а., 5%-ный раствор.

2. Оксид магния, х. ч. или ч. д. а.; титановый желтый, ч. д. а. или ч.

3. Триэтаноламин, ч. д. а. или ч., разбавленный дистиллированной водой 1:4.

4. Поливиниловый спирт, ч.

5. Желатин питательный.

6. Натрия гидрат окиси, х. ч. или ч. д. а., 2 н. раствор.

7. Кальций хлористый, х. ч.

8. Кислота соляная, х. ч. или ч. д. а., 25%-ный раствор.

**Проведение анализа.** Приготовление вытяжки аналогично определению магния методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Пробы анализируемых вытяжек отбирают в конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Объем проб при анализе песчаных и супесчаных почв 5 см<sup>3</sup>, суглинистых – 2 см<sup>3</sup>. К пробам приливают по 50 см<sup>3</sup> окрашивающего реактива и перемешивают. Затем при непрерывном помешивании (медленно, в течение 10–15 с) приливают из бюретки 5 см<sup>3</sup> 2 М раствора КОН. Оптическую плотность полученного раствора при использовании поливинилового спирта измеряют не ранее чем через 5 мин и не позднее чем через 2 ч после прибавления раствора КОН. При использовании желатина оптическую плотность измеряют не ранее чем через 10 мин и не позднее чем через 1 ч после прибавления КОН. Раствором сравнения при измерении оптической плотности служит нулевой раствор (см. приготовление рабочей шкалы образцовых растворов), не содержащий магния. Фотоколориметрирование проводят в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 3 см при 545 нм (желто-зеленый светофильтр).

Если фотоколориметрирование продолжается долго, нулевой раствор в кювете сравнения необходимо заменять свежеприготовленным не реже чем через 2 ч при использовании поливинилового спирта и не реже чем через 1 ч при использовании желатина.

**Обработка результатов анализа.** Содержание магния в анализируемых растворах находят по калибровочному графику непосредственно в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы или в миллиграммах на килограмм почвы, причем из полученных данных вычитают результаты холостого опыта со всеми реактивами, но без учета навески почвы. Если содержание магния в анализируемой пробе вытяжки слишком велико и выходит за пределы шкалы, определение повторяют, предварительно разбавив вытяжку 1 М раствором KCl. Найденное затем по калибровочному графику содержание магния в почве увеличивают во столько раз, во сколько раз была разбавлена вытяжка.

Для приготовления окрашивающего реактива на магний 5 см<sup>3</sup> 1 М раствора хлористого кальция разбавляют примерно до 600 см<sup>3</sup> дис-

тиллированной водой и затем прибавляют 12 см<sup>3</sup> 5%-ного раствора гидроксилamina, 25 см<sup>3</sup> разбавленного 1:4 триэтанолamina, 50 см<sup>3</sup> 0,05%-ного титанового желтого и 5 см<sup>3</sup> 2%-ного поливинилового спирта или 10 см<sup>3</sup> 0,5%-ного раствора желатина, тщательно перемешивая смесь после прибавления каждого реактива. Затем доводят объем полученного раствора до 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор готовят в день проведения анализа.

Для приготовления исходного образцового раствора 0,663 г оксида магния, доведенного до постоянной массы прокаливанием при температуре 500 °С и взвешенного с погрешностью не более 0,001 г и помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, прибавляют 10 см<sup>3</sup> 25%-ного раствора соляной кислоты и после растворения навески разбавляют примерно до 600 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. В полученной смеси растворяют 75 г хлористого калия и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Полученный раствор хранят в хорошо закрытой склянке из химически устойчивого стекла. Раствор содержит 0,400 мг/см<sup>3</sup> магния.

При приготовлении рабочей шкалы образцовых растворов в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> берут пробы исходного образцового раствора в количествах, указанных в табл. 2.6, и доводят объемы до метки 1 М раствором КСl. Из полученных растворов берут пробы, равные по объему пробам анализируемых вытяжек, помещают их в конические колбочки, окрашивают точно так же, как при анализе вытяжек из почвы, и фотокolorиметрируют. По результатам фотокolorиметрирования строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс содержание магния в почве, соответствующее данному раствору, а по оси ординат – оптическую плотность. Рабочую шкалу образцовых растворов готовят в день проведения анализов.

Таблица 2.6. Приготовление рабочей шкалы образцового раствора магния

Номер колбы	Объем колбы, см <sup>3</sup>	Объемы исходного образцового раствора Mg, см <sup>3</sup>		Содержание Mg в почве			
		проба вытяжки 2 см <sup>3</sup>	проба вытяжки 5 см <sup>3</sup>	проба вытяжки 2 см <sup>3</sup>		проба вытяжки 5 см <sup>3</sup>	
				мг/кг	мг-экв	мг/кг	мг-экв
1	100	0	0	0	0	0	0
2	100	2,5	1,0	25	0,206	10	0,082
3	100	5,0	2,0	50	0,412	20	0,162
4	100	7,5	3,0	75	0,618	30	0,247
5	100	10,0	4,0	100	0,824	40	0,329
6	100	12,5	5,0	125	1,030	50	0,412
7	100	15,0	6,0	150	1,230	60	0,494
8	100	20,0	8,0	200	1,650	80	0,658

### Лабораторная работа 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМУСА В ПОЧВАХ (4 часа)

С содержанием и составом гумуса тесно связаны морфологические признаки, физические и химические свойства почвы: окраска, структурное состояние, водоудерживающая способность, теплоемкость и теплопроводность. В гумусовом горизонте 85–90 % азота находится в форме органических соединений, такими же формами часто представлена значительная часть фосфора, серы, микроэлементов. Поэтому определение содержания гумуса имеет большое значение для агрохимической оценки почвы.

Группировка минеральных почв по содержанию гумуса приведена в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Группировка почв по содержанию и запасам гумуса

Группы почв по содержанию гумуса	Содержание гумуса, %	Запасы гумуса в перегнойном горизонте 0–25 см, т/га
1. Очень низкое	Менее 1,0	Менее 30
2. Низкое	1,01–1,50	31–50
3. Среднее	1,51–2,00	51–70
4. Повышенное	2,01–2,50	71–90
5. Высокое	2,51–3,00	91–110
6. Очень высокое	Более 3,00	Более 110

#### 3.1. Определение гумуса методом И. В. Тюрина

**Реактивы.** 1. Калий двуххромовокислый, 0,4 н. раствор в разбавленной серной кислоте (1:1).

2. Соль Мора, 0,2 н. раствор.

3. Кислота ортофосфорная ( $H_3PO_4$ ), 85%-ный раствор.

4. Дифениламин ( $Cl_2H_{11}N$ ), раствор в серной кислоте.

**Сущность метода.** Простотой, точностью и быстротой определения гумуса отличается метод И. В. Тюрина. Его широко применяют при массовых анализах почвы.

Метод И. В. Тюрина основан на окислении гумуса 0,4 н. раствором двуххромовокислого калия ( $K_2Cr_2O_7$ ), приготовленного на серной кислоте, разведенной в воде в объемном отношении 1:1. По количеству хромовой кислоты, пошедшей на окисление гумуса, судят о его количестве.

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

**Проведение анализа.** 1. Из подготовленной для определения гумуса и азота почвы берут навеску на аналитических или торсионных весах. Размер ее зависит от содержания гумуса в анализируемой почве: чем больше в ней гумуса, тем меньше навеска:

Содержание гумуса, %	Масса навески, г
Более 10,0	0,1
10,0–5,0	0,2
5,0–1,0	0,3
1,0–0,5	0,4
Менее 0,5	0,5

При взвешивании на аналитических весах навеску почвы следует брать во взвешенную сухую пробу.

2. Навеску почвы высыпают осторожно, не распыляя, на дно конической колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

3. Приливают в колбу с почвой из бюретки точно 10 см<sup>3</sup> 0,4 н. раствора двухромовокислого калия, растворенного в серной кислоте, и содержимое осторожно перемешивают круговым движением колбы.

4. В горло колбы вставляют маленькую воронку, которая служит холодильником, ставят колбу на асбестовую сетку и нагревают в ней жидкость на слабом пламени газовой горелки (или на электрической плитке). По мере нагревания из жидкости будут выделяться мелкие пузырьки СО<sub>2</sub>, которые при закипании (что наблюдается через 3–5 мин) будут более крупными. Отмечают время начала закипания и умеренное кипячение продолжают 5 мин. Следят за колбой и не допускают бурного кипения, сопровождающегося выделением паров через воронку. При сильном и продолжительном кипячении увеличивается концентрация серной кислоты, что может привести к разложению хромовой кислоты, а отсюда и к неверным результатам анализа.

5. После кипячения колбе дают остыть и содержимое ее переносят в большую колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>: сначала обмывают и вынимают воронку, а затем содержимое колбы переливают в большую колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, куда предварительно наливают около 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После этого маленькую колбу не-

сколько раз ополаскивают водой, выливая каждый раз ее в большую колбу, пока в ней не соберется около 300 см<sup>3</sup> раствора.

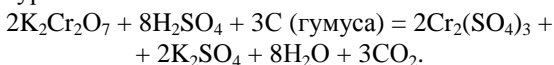
6. К полученному в большой колбе раствору прибавляют 10 капель 85%-ной фосфорной кислоты и 8 капель дифениламина, все тщательно перемешивают и оттитровывают остаток хромовокислого калия (хромовой кислоты) 0,2 н. раствором соли Мора до перехода цвета раствора из бурого в зеленый.

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

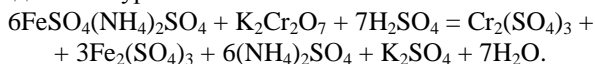
7. Дифениламин прибавляют как индикатор, а фосфорная кислота, устраняя влияние ионов окисного железа, обуславливает резкий переход голубой окраски в зеленую.

По окончании титрования отмечают и записывают число миллилитров соли Мора, пошедшей на титрование остатка хромовокислого калия.

При нагревании хромовокислого калия в серной кислоте в присутствии гумуса происходит окисление последнего до CO<sub>2</sub>, что можно представить уравнением



При титровании солью Мора избытка хромовокислого калия (неизрасходованного на окисление гумуса) происходит реакция, которую можно представить уравнением



8. Устанавливают, сколько соли Мора идет на титрование 10 см<sup>3</sup> раствора хромовокислого калия в серной кислоте (холостое определение).

9. Содержание гумуса вычисляют по формуле

$$A = \frac{(a - b)K_M \cdot 100 \cdot 0,0010362 \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{C},$$

где А – содержание гумуса, % веса сухой почвы;

- $a$  – количество соли Мора, пошедшее на холостое титрование  $10 \text{ см}^3$  хромовокислого калия (пункт 8);
- $b$  – количество соли Мора, пошедшее на титрование остатка хромовокислого калия (пункт 7);
- $K_M$  – поправка к титру соли Мора;
- $0,0010362$  – коэффициент пересчета на гумус, так как  $1 \text{ см}^3$   $0,2 \text{ н.}$  соли Мора соответствует указанному количеству гумуса;
- $K_{\text{H}_2\text{O}}$  – коэффициент гигроскопичности для пересчета на сухую почву;
- $C$  – навеска воздушно-сухой почвы.

### 3.2. Определение гумуса в почвах по методу И. В. Тюрина в модификации ЦИНАО

**Реактивы:** 1. Хромовая смесь: 40 г тонкоизмельченного в ступке  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , х. ч. или ч. д. а., взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в  $600 \text{ см}^3$  дистиллированной воды и фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу, доводя объем до  $1 \text{ дм}^3$ . Раствор выливают в фарфоровую чашку или стакан вместимостью  $3\text{--}5 \text{ дм}^3$  и туда же небольшими порциями по  $70\text{--}100 \text{ см}^3$  с интервалом в  $10\text{--}15$  мин приливают  $1 \text{ дм}^3$  серной кислоты плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$ , каждый раз осторожно перемешивая содержимое. После полного охлаждения раствор переливают в склянку с притертой пробкой. Срок хранения не ограничен.

2. Восстановитель: 40 г соли Мора, х. ч. или ч. д. а., или 27,8 г семиводного серноокислого железа, ч. д. а., взвешенных с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в  $700 \text{ см}^3$  раствора серной кислоты с концентрацией  $0,5 \text{ моль/дм}^3$ . Раствор фильтруют через двойной складчатый фильтр в мерную колбу, доводя объем до  $1 \text{ дм}^3$  дистиллированной водой, и тщательно перемешивают. Хранят в бутылки из темного стекла, к которой с помощью сифона присоединяют бюретку. Обычно готовят  $8\text{--}10 \text{ дм}^3$  раствора. Для предохранения раствора от окисления кислородом воздуха к бутылки присоединяют склянку Тищенко со щелочным раствором сернистокислого натрия, который готовят следующим образом: 40 г сернистокислого натрия семиводного растворяют в  $700 \text{ см}^3$  дистиллированной воды; 10 г гидроксида калия растворяют в  $300 \text{ см}^3$  дистиллированной воды; полученные растворы смешивают.

Концентрацию раствора восстановителя проверяют каждые три дня по раствору марганцовокислого калия, приготовленного из стандарт-

титра. Для этого в три конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> наливают из бюретки по 10 см<sup>3</sup> раствора соли Мора или раствора семиводного сернокислого железа, приливают по 1 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и оттитровывают раствором марганцовокислого калия до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Для вычисления коэффициента поправки используют среднее арифметическое результатов трех титрований. Коэффициент поправки (К) вычисляют по формуле

$$K = \frac{V_1}{V},$$

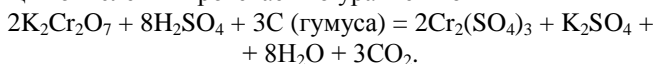
где  $V_1$  – объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

$V$  – объем раствора соли Мора или семиводного железа, взятый на титрование, см<sup>3</sup>.

3. Раствор серной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм<sup>3</sup>: 28 см<sup>3</sup> серной кислоты плотностью 1,84 растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм<sup>3</sup>.

**Сущность метода.** Метод основан на окислении гумуса почвы раствором двуххромовокислого калия в серной кислоте с последующим определением образовавшегося трехвалентного хрома, эквивалентного содержанию гумуса, на фотоэлектроколориметре.

Реакция окисления протекает по уравнению



Метод не распространяется на определение гумуса в оглеенных горизонтах почв, а также в почвах с содержанием хлоридов более 0,6 % и гумуса более 15 %.

**Проведение анализа.** Пробы воздушно-сухой почвы взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более 1 мг. Масса пробы зависит от предполагаемого содержания гумуса: при содержании более 7 % – 0,05–0,10 г, при 4–7 % – 0,10–0,20, при 2–4 % – 0,25–0,35, менее 2 % – 0,50–0,70 г.

Необходимо обращать внимание на тщательную подготовку почвы к анализу, заключающуюся прежде всего в удалении корней и органических остатков. Для этого образцы, доведенные до воздушно-сухого состояния, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм. Неразложившиеся растительные остатки и корешки, оставшиеся на сите, удаляют. Образцы хранят в коробках или пакетах. Из пакетов почву высыпают на ровную поверхность, распределяют

слоем не более 1 см и отбирают пробу не менее чем из пяти мест. Отобранную пробу измельчают в ступке и пропускают через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм, размалывая в фарфоровой ступке частицы, оставшиеся на сите. Измельченную почву тщательно перемешивают, распределяют тонким слоем на ровной поверхности и отбирают пробу для анализа не менее чем из пяти мест.

Навеску почвы помещают в пробирки вместимостью 50 см<sup>3</sup>, установленные в штативы. В пробирки с анализируемыми пробами и в девять чистых пробирок для приготовления рабочей шкалы растворов сравнения приливают дозатором или из бюретки по 10 см<sup>3</sup> хромовой смеси и помещают в них стеклянные палочки. Почву в пробирках тщательно перемешивают с хромовой смесью. Затем штатив с пробирками погружают в кипящую водяную баню и выдерживают в ней в течение 1 ч с момента закипания воды. Уровень хромовой смеси в пробирках должен быть на 2–3 см ниже уровня воды в бане. Содержимое пробирок перемешивают стеклянными палочками через каждые 20 мин. По истечении 1 ч штативы с пробирками вынимают, погружают в водяную баню с холодной водой и приливают в них по 40 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

В пробирки для приготовления шкалы растворов сравнения приливают раствор восстановителя (реактив 2) и дистиллированную воду в объемах, указанных в табл. 3.2. Затем из пробирок вынимают стеклянные палочки и тщательно перемешивают содержимое барботацией воздуха, нагнетаемого резиновой грушей через стеклянную трубку. Растворы оставляют для оседания почвенных частиц и полного осветления.

Таблица 3.2. Объемы раствора восстановителя и воды для приготовления растворов сравнения

Характеристика раствора	Номер раствора (колбы) сравнения								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем дистиллированной воды, см <sup>3</sup>	40	38	36	32	30	25	20	15	10
Объем раствора восстановителя, см <sup>3</sup>	0	2	4	8	10	15	20	25	30
Масса гумуса, соответствующая объему восстановителя в растворе сравнения, мг	0	1,03	2,07	4,14	5,17	7,76	10,30	12,90	15,50

Примечание. Объем израсходованного восстановителя, равный 1 см<sup>3</sup>, соответствует 0,517 мг гумуса.

После этого растворы сравнения, а затем и испытуемые растворы фотометрируют в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 1–2 см при длине волны 590 нм. Раствор в кювету фотоэлектроколориметра переносят осторожно, не взмучивая осадок на дне пробирки.

**Обработка результатов анализа.** По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают массу гумуса в миллиграммах, соответствующую объему восстановителя в растворах сравнения, а по оси ординат – соответствующие им показания прибора. Пользуясь градуировочным графиком, по результатам анализа определяют массу гумуса в анализируемых пробах.

Содержание гумуса (%) вычисляют по формуле

$$X = \frac{A \cdot K}{n} 100,$$

где А – масса гумуса в анализируемой пробе, найденная по графику, мг;

К – коэффициент поправки концентрации восстановителя;

n – навеска почвы, мг;

100 – коэффициент пересчета в проценты.

Допустимые отклонения от среднего арифметического при повторных анализах составляют: при содержании гумуса до 5 % – 20 %, свыше 5 % – 10 %.

## **МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА В ПОЧВЕ**

В верхних горизонтах почв преобладающая часть азота (95–99 %) связана в органических соединениях. Наблюдается зависимость между накоплением в почвах органического вещества и содержанием азота. В богатых гумусом черноземах величина общего азота составляет 0,4–0,6 %, в бедных песчаных почвах – 0,03–0,04 %, в торфе может содержаться 2,5–3,0 %.

Химическая природа органических соединений азота почв еще недостаточно полно изучена. В последние годы метод хроматографии позволил установить, что в пахотных горизонтах почв 40–50 % азота может присутствовать в виде аминокислот. В почвах найдены пуриновые и пиримидиновые основания, глюкозиды и некоторые другие соединения, содержащие азот, но величины их незначительны.

Минеральные соединения азота в пахотных горизонтах составляют лишь небольшую часть общего азота почв (1–5 %). Они в основном

представлены нитратами и соединениями аммония. Содержание нитритов в почвах обычно очень мало, заметные количества нитритов отмечены только в специфических условиях, например в избыточно увлажненных почвах, в щелочных почвах после применения высоких доз аммонийного азота.

Основным источником почвенного азота, обеспечивающего питание растений, являются нитраты и обменный аммоний.

Аммоний присутствует в почвах в форме: а) водорастворимых солей, б) обменного  $\text{NH}_4$ , в) фиксированного (необменного)  $\text{NH}_4$ . В пахотных горизонтах преобладает обменный аммоний.

Нитраты находятся в почвах в виде водорастворимых солей. Они отличаются высокой подвижностью, в связи с чем содержание их в почвах подвержено большим колебаниям. Из пахотных горизонтов, особенно песчаных почв, нитраты могут вымываться атмосферными осадками (и поливными водами) в более глубокие слои. В почвенных образцах одной и той же почвы, взятых в разные сроки, содержание  $\text{NO}_3$  может значительно варьировать.

Органическое вещество почвы служит главным природным резервом, поставляющим растениям минеральный азот. В результате жизнедеятельности микроорганизмов, использующих органическое вещество почвы как источник энергии, происходит аммонификация азотсодержащих органических соединений. Значительная часть освободившегося при этом аммония подвергается нитрификации.

Определение минеральных соединений азота, доступных растению, в почвенных образцах устанавливает величины их только для срока взятия образца, но не дает представления об обеспеченности растения почвенным азотом в течение вегетационного периода.

Для определения способности органических соединений азота переходить в более подвижные формы, в основном в минеральные соединения, предложен ряд химических и биохимических методов анализа почв. Из них представляет интерес определение нитрификационной способности почв, а также кислотный и щелочной гидролиз органических форм азота в сочетании с его минеральными соединениями, присутствующими в почве.

В почвенных и агрохимических исследованиях в настоящее время широко применяют тяжелый изотоп азота ( $^{15}\text{N}$ ) как индикатор. Метод основан на определении изотопного состава азота исследуемого соединения. Это требует выбора соответствующих методов анализа почв и соблюдения ряда условий при их выполнении.

## Лабораторная работа 4. ПОЧВЕННАЯ ДИАГНОСТИКА АЗОТНОГО ПИТАНИЯ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР (3 часа)

Минеральная часть азотного фонда почвы представлена водорастворимыми соединениями аммония, нитратами, отчасти нитритами, а также обменно-поглощенным аммонием и фиксированным аммонием (поглощенным необменно, вошедшим в кристаллическую решетку глинистых минералов). На долю минеральных форм азота приходится лишь 1,5 % от общего содержания азота в почве. Однако растения в первую очередь усваивают минеральный азот, представленный нитратами, водорастворимым и обменно-поглощенным аммонием и нитритами.

Для диагностики обеспеченности почв азотом и расчета потребности сельскохозяйственных культур в азотных удобрениях в республике наибольшее распространение получило определение минерального ( $N-NO_3 + N-NH_4$ ) и усвояемого азота (сумма минеральных и легкогидролизующихся органических соединений азота).

Методика почвенно-растительной диагностики азотного питания зерновых культур разработана Н. Н. Семененко, А. З. Денисовой, Г. А. Корзун и др. (БелНИИПА). В соответствии с методикой почвенная диагностика состоит в определении запаса усвояемого азота в слое 0–40 см (0,2 М КОН-вытяжка). Для растительной диагностики используются экспресс-анализ с индикатором «Индам» или лабораторные методы определения нитратного или общего азота.

Определив содержание в почве усвояемого или минерального азота, рассчитывают запас азота ( $A$ , кг/га) в слое 0–40 см по формуле

$$A = (C_1 n_1 a_1 + C_2 n_2 a_2) 0,1,$$

где  $C_1, C_2$  – содержание азота в пахотном и подпахотном горизонтах, мг/кг;

$n_1, n_2$  – мощность пахотного и подпахотного горизонта, см;

$a_1, a_2$  – плотность почвы пахотного и подпахотного слоев, г/см<sup>3</sup>.

Мощность и средняя плотность пахотного и подпахотного слоев измеряются при отборе почвенного образца. Средняя плотность пахотного и подпахотного слоев почвы разного гранулометрического состава, полученная на основании обобщения многочисленных результатов исследований, приведена в табл. 4.1.

Дозы азотных удобрений для основного внесения под яровые и озимые зерновые в зависимости от обеспеченности почв азотом приведены в табл. 4.2, для ранневесенней подкормки озимых зерновых культур – в табл. 4.3.

Таблица 4.1. Плотность почвы пахотного и подпахотного слоев

Гранулометрический состав почвы	Плотность сложения почвы, г/см <sup>3</sup> (т/м <sup>3</sup> )	
	пахотный слой	подпахотный слой
Суглинки	1,2	1,4
Супеси связные	1,3	1,5
Супеси рыхлые и пески связные	1,4	1,6
Пески рыхлые	1,5	1,7

Таблица 4.2. Дозы азотных удобрений для основного внесения под яровые и озимые зерновые культуры, кг/га д. в.

Обеспеченность почв азотом, кг/га	Суглинистые почвы	Песчаные и супесчаные на песках
<b>Яровые</b>		
Менее 120	50–60	40–50
120–200	30–40	20–30
201–300	20–30	–
Более 300	Не вносят	–
<b>Озимые</b>		
Менее 120	45–60*	30
120–200	30–40	–
Более 200	Не вносят	–

\*Более высокие дозы азота применяют под пшеницу.

Необходимость в более поздних подкормках зерновых устанавливается по данным растительной диагностики. Ее проводят в фазах кущения, выхода в трубку, колошения.

Таблица 4.3. Дозы азотных удобрений для ранневесенней подкормки озимых зерновых культур

Содержание азота в почве, кг/га		Дозы азота, кг/га*	
усвояемого	N–NO <sub>3</sub> + N–NH <sub>4</sub>	озимая рожь	озимая пшеница
Менее 120	Менее 60	50–60	60–70
120–200	60–100	30–40	40–50
201–300	101–150	20–30	30–40
Более 300	Более 150	–	0–20

\*Большие дозы применяют при густоте побегов менее 800 шт/м<sup>2</sup> озимой ржи и менее 900 шт/м<sup>2</sup> озимой пшеницы, при длительной холодной погоде (среднесуточная температура менее 10 °С).

Чтобы определить дозы азотных удобрений для ранневесенней подкормки озимых зерновых культур, почвенные образцы на содержание усвояемого азота отбираются в третьей декаде октября – первой декаде ноября, на содержание минерального азота – весной. Для уточнения доз азотных удобрений в основное внесение под яровые зерновые культуры почвенные образцы на суглинистых и супесчаных почвах отбирают в третьей декаде октября – первой декаде ноября, на песчаных – весной после схода снега и подсыхания почвы (чтобы в ней не было избыточной влаги).

Пробы почвы отбирают буром в слое 0–40 см преимущественно диагональным способом, отдельно для пахотного и подпахотного горизонтов.

**Методика отбора проб.** Пробы почвы анализируют в состоянии естественной влажности, но не более чем через 5 ч после их отбора, или доводят до воздушно-сухого состояния путем высушивания при температуре до 40 °С. Допускается хранение проб в состоянии естественной влажности не более двух суток при температуре 1–5 °С, после чего они должны быть проанализированы или высушены.

Пробу почвы в воздушно-сухом состоянии берут на анализ из коробки шпателем или ложкой, предварительно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов пробу высыпают на ровную поверхность, тщательно перемешивают, распределяют слоем не более 1 см и отбирают пробу для анализа не менее чем из пяти точек.

Пробы в состоянии естественной влажности тщательно перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 см по ровной поверхности и отбирают не менее чем из десяти точек пробу для анализа.

### **Лабораторная работа 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО АЗОТА В ПОЧВЕ (4 часа)**

Для определения потребности сельскохозяйственных культур в азотных удобрениях широкое распространение получило определение минерального азота в почве ( $N-NO_3 + N-NH_4$ ). Его определение проводится также при агрохимическом обследовании почв в зоне влияния животноводческих комплексов. Градация по содержанию минеральных форм азота приведена в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Градация почв по содержанию минеральных форм азота

Группы почв по содержанию минерального азота	Содержание минерального азота ( $N-NO_3 + N-NH_4$ ), мг/кг почвы
1. Очень низкое	Менее 15,0
2. Низкое	15,1–40,0
3. Среднее	40,1–70,0
4. Повышенное	70,1–100,0
5. Высокое	100,1–130,0
6. Очень высокое	Более 130,0

### 5.1. Ионметрический экспресс-метод определения нитратного азота

**Приборы и реактивы:** 1. Ионмер ЭВ-74 или ионмер другой марки.

2. Электрод нитратный ионоселективный типа ЭПМ-1, ЭПМ-11, ЭМ- $NO_3$ -01 или электрод, имеющий такие же технические и метрологические характеристики. Перед работой электрод ЭМ- $NO_3$ -01 заполняют 0,1 М раствором  $KNO_3$  (1,5 см<sup>3</sup>) и 0,005 М раствором  $KCl$  и в течение 24 ч выдерживают в 0,1 М растворе  $KNO_3$ . Необходимо следить за уровнем растворов в измерительном и вспомогательном электродах, он должен быть постоянным.

В нерабочее время нитратный мембранный электрод хранят в растворе  $10^{-3}$  М  $KNO_3$ , а электрод сравнения – в дистиллированной воде.

3. Алюмокалиевые квасцы  $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ , ч. д. а.: алюмокалиевые квасцы массой 10 г взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 дм<sup>3</sup>.

4. Стандартные растворы: 0,1 М раствор  $KNO_3$ : 10,11 г калия азотнокислого, перекристаллизованного и высушенного при температуре 100–105 °С до постоянной массы, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 1%-ном растворе алюмокалиевых квасцов в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и доводят объем раствора до метки. Из этого раствора последовательным десятикратным разбавлением экстрагирующим раствором готовят стандартные растворы  $KNO_3$  с концентрацией 0,01 М, 0,001 М, 0,0001 М. Полученные стандартные растворы используют для построения калибровочного графика.

**Сущность метода.** Сущность метода заключается в извлечении нитратов 1%-ным раствором алюмокалиевых квасцов или 0,05%-ным

раствором  $K_2SO_4$  при отношении почвы к раствору 1:2,5 и последующем определении нитратов в вытяжке с помощью ионоселективного электрода. Метод используется для определения нитратов во всех почвах, кроме засоленных, в которых массовая доля иона хлорида в 50 раз и более превышает массовую долю нитратов.

**Проведение анализа.** Пробу сухой почвы массой 20 г, просеянной через сито с отверстиями диаметром 1–2 мм, или сырой почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром 5 мм, помещают в банки или конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 50 см<sup>3</sup> 1%-ного раствора алюмокалиевых квасцов или 0,05%-ного раствора сернокислого калия и перемешивают в течение 3 мин. В полученной суспензии нитратным ионоселективным электродом измеряют активность иона нитрата. При определении нитратов в почве с естественной влажностью одновременно отбирают навеску массой 5–10 г для определения влажности почвы.

Измерение активности иона нитрата в пробе можно проводить в  $pNO_3$  или делать замеры в милливольттах.

$$pNO_3 = -\lg aNO_3^-,$$

где  $aNO_3^-$  – активность нитратного иона.

Следует помнить, что понятие активность и концентрация иона не тождественны, хотя и тесно связаны.

$$a = c \cdot f,$$

где  $a$  – активность иона;

$c$  – концентрация иона;

$f$  – средний коэффициент активности.

В бесконечно разбавленных растворах, когда концентрация стремится к нулю,  $f = 1$ ,  $a = c$ .

Таким образом, мы определяем не концентрацию иона, а его активность. На практике этим моментом обычно пренебрегают. В целом ионоселективный метод является достаточно точным и благодаря использованию несложного оборудования и скорости выполнения анализов получил широкое распространение в агрохимических исследованиях.

**Порядок работы с иономером ЭВ-74.** На практике чаще всего определение активности нитратного иона проводят в режиме «мВ». В этом случае нитратный электрод (для любых милливольтметров) подключают к гнезду «Изм», а хлорсеребряный вспомогательный электрод – к гнезду «Всп». До работы и в промежутках между опре-

делениями с помощью прибора мембранный нитратный электрод ЭМ-NO<sub>3</sub>-01 помещают в 0,1 М раствор KNO<sub>3</sub>. Вспомогательный хлор-серебряный электрод в промежутках между работой хранят в воде. Перед началом работы оба электрода на 10 мин помещают в дистиллированную воду.

Порядок работы с иономером ЭВ-74 при определении активности нитрат-ионов следующий. Перед включением прибора в сеть переключатели его устанавливаются в положение «t°» и «-1-19», после чего прибор включают в сеть и прогревают в течение 30 мин. При измерении активности NO<sub>3</sub> измерительный и вспомогательный электроды промывают дистиллированной водой, просушивают фильтровальной бумагой и погружают в раствор с исследуемым или образцовым раствором. Электроды не должны касаться стенок стаканчика.

Для измерения активности иона нитрата в режиме «мВ» нажимают клавишу «мВ», включают диапазон измерения pH = -1-4, делают отсчет по средней шкале с оцифровкой «-1-4» и отсчет умножают на 100 мВ. После снятия отсчета (его производят после установления стабильного положения стрелки на шкале) необходимо нажать на клавишу «t°». При погружении электродов в стаканчик со следующим раствором нажимают клавишу «мВ», снимают отсчет и т. д. После окончания работы нажимают клавиши «t°» и «-1-19» и отключают прибор от сети.

Для нахождения активности ионов нитрата в пробах используют калибровочный график, построенный на миллиметровой бумаге. На оси абсцисс откладывают величины рNO<sub>3</sub>, соответствующие стандартным растворам азотнокислого калия в молях: 2рNO<sub>3</sub> - 10<sup>-2</sup> М KNO<sub>3</sub>, 3рNO<sub>3</sub> - 10<sup>-3</sup> М KNO<sub>3</sub>, 4рNO<sub>3</sub> - 10<sup>-4</sup> М KNO<sub>3</sub>, на оси ординат - ЭДС, мВ.

Следует помнить, что если при измерении стандартных растворов разность показаний на приборе между двумя растворами менее 48-50 мВ, то электрод находится в нерабочем состоянии. Электрод имеет линейную функцию в диапазоне рNO<sub>3</sub> 1-4 с наклоном (56 ± 3) мВ на единицу рNO<sub>3</sub>. Найдя по графику значение рNO<sub>3</sub> для исследуемой пробы, делают расчет содержания N-NO<sub>3</sub> в пробе.

При изменении активности иона нитрата в величинах рNO<sub>3</sub> включают клавишу «Анионы/катионы» и клавишу диапазона измерения pH 1-4, настраивают прибор по двум стандартным растворам: рNO<sub>3</sub> = 4рNO<sub>3</sub> - 10<sup>-4</sup> М KNO<sub>3</sub> - с помощью резистора «Калибровка», 2рNO<sub>3</sub> - 10<sup>-2</sup> М KNO<sub>3</sub> - резистором «Температура раствора». Когда измеряют

величину  $p\text{NO}_3$ , то нажимают клавишу «рХ», при отключении цепи – клавишу «t<sup>0</sup>». На стекле шкалы делают надписи восковым карандашом слева направо 4, 3, 2, 1  $p\text{NO}_3$  соответственно цифрам 0, 1, 2, 3 средней шкалы прибора.

**Вычисление результатов.** Содержание нитратного азота в почве вычисляют по формуле

$$N - \text{NO}_3 = 10^{-p\text{NO}_3} \cdot 14 \frac{V}{m} 10^3,$$

где 14 – атомная масса азота, г;

$V$  – объем экстрагирующего раствора,  $\text{см}^3$ ;

$m$  – масса пробы почвы, г;

$p\text{NO}_3$  – отрицательный логарифм концентрации нитрат-ионов.

Преобразование формулы позволило упростить расчеты. При отношении почвы к раствору 1:2,5 содержание  $N - \text{NO}_3$ , мг/кг почвы =  $\text{Antilog}(4,54 - p\text{NO}_3)$ .

При анализе проб в состоянии естественной влажности результат анализа пересчитывают на сухое вещество, умножая на коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$ , учитывающие массовую долю влаги в почве и увеличение объема экстрагирующего раствора, взаимодействующего с анализируемой пробой, за счет содержащейся в почве влаги, которые вычисляют по формулам:

$$K_1 = \frac{100}{100 - W};$$

$$K_2 = \frac{100}{100 - \frac{W}{2,5}} \text{ или } K_2 = \frac{250}{250 - W},$$

где  $W$  – массовая доля влаги в анализируемой почве;

2,5 – соотношение массы пробы почвы и объема экстрагирующего раствора.

Массовую долю азота нитратов в пересчете на сухую почву ( $X_1$ ) вычисляют по формуле

$$X_1 = XK_1K_2,$$

где  $X$  – массовая доля азота нитратов во влажной почве, мг/кг.

Содержание нитратного азота можно определить также по табл. 5.2.

Таблица 5.2. Вспомогательная таблица по расчету азота нитратов (мг/кг почвы) при отношении почвы к раствору 1:2,5 на основе формулы  $N-NO_3, \text{ мг/кг} = \text{Antilog}(4,54 - pNO_3)$

pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг
2,55	97,7	2,61	85,1	2,67	74,1	2,73	64,6	2,79	56,2	2,85	49,0
2,56	95,5	2,62	83,2	2,68	72,4	2,74	63,1	2,80	55,0	2,86	47,9
2,57	93,3	2,63	81,2	2,69	70,8	2,75	61,7	2,81	53,7	2,87	46,8
2,58	91,2	2,64	79,4	2,70	69,2	2,76	60,3	2,82	52,5	2,88	45,7
2,59	89,1	2,65	77,6	2,71	67,6	2,77	58,9	2,83	51,3	2,89	44,7
2,60	87,1	2,66	75,9	2,72	66,1	2,78	57,5	2,84	50,1	2,90	43,6
2,91	42,7	3,15	24,6	–	–	3,63	8,1	3,88	4,6	4,13	2,6
2,92	41,7	3,16	24,0	3,39	14,1	3,64	7,9	3,89	4,5	4,14	2,5
2,93	40,7	3,17	23,4	3,40	13,8	3,65	7,8	3,90	4,4	4,15	2,5
2,94	39,8	3,18	22,9	3,41	13,5	3,66	7,6	3,91	4,3	4,16	2,4
2,95	38,9	3,19	22,4	3,42	13,2	3,67	7,4	3,92	4,2	4,17	2,3
2,96	38,0	3,20	21,9	3,43	12,9	3,68	7,2	3,93	4,1	4,18	2,3
2,97	37,2	3,21	21,4	3,44	12,6	3,69	7,1	3,94	4,0	4,19	2,2
2,98	36,2	3,22	20,9	3,45	12,3	3,70	6,9	3,95	3,9	4,20	2,2
2,99	35,5	3,23	20,4	3,46	12,0	3,71	6,8	3,96	3,8	4,21	2,1
3,00	34,7	3,24	20,0	3,47	11,8	3,72	6,6	3,97	3,7	4,22	2,1
3,01	33,9	3,25	19,5	3,48	11,5	3,73	6,5	3,98	3,6	4,23	2,0
3,02	33,1	3,26	19,1	3,49	11,2	3,74	6,3	3,99	3,5	4,24	2,0
3,03	32,4	3,27	18,6	3,50	11,0	3,75	6,2	4,00	3,5	4,25	1,9
3,04	31,6	3,28	18,2	3,51	10,7	3,76	6,0	4,01	3,4	4,26	1,9
3,05	30,9	3,29	17,8	3,52	10,5	3,77	5,9	4,02	3,3	4,27	1,9
3,06	30,2	3,30	17,4	3,53	10,2	3,78	5,8	4,03	3,2	4,28	1,8
3,07	29,5	3,31	17,0	3,54	10,0	3,79	5,6	4,04	3,2	4,29	1,8
3,08	28,8	3,32	16,6	3,55	9,8	3,80	5,5	4,05	3,1	4,30	1,7
3,09	28,2	3,33	16,2	3,56	9,6	3,81	5,4	4,06	3,0	–	–
3,10	27,5	3,34	15,9	3,57	9,3	3,82	5,2	4,07	3,0	–	–
3,11	26,9	3,35	15,5	3,58	9,1	3,83	5,1	4,08	2,9	–	–
–	–	3,36	15,1	3,59	8,9	3,84	5,0	4,09	2,8	–	–
3,12	26,3	3,37	14,8	3,60	8,7	3,85	4,9	4,10	2,8	–	–
3,13	25,7	3,38	14,5	3,61	8,5	3,86	4,8	4,11	2,7	–	–
3,14	25,1	–	–	3,62	8,3	3,87	4,7	4,12	2,6	–	–

## 5.2. Определение аммонийного азота методом индофеноловой зелени

**Реактивы:** 1. Калий хлористый (KCl, х. ч. или ч. д. а.), раствор с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>.

2. Запасной окрашивающий раствор: 56,7 г салициловокислого натрия (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, х. ч.), 16,7 г сегнетовой соли (C<sub>4</sub>O<sub>6</sub>H<sub>4</sub>K · Na · 4H<sub>2</sub>O, х. ч.) и 26,7 г гидроксида натрия (NaOH, ч. д. а.) растворяют в 600–

700 см<sup>3</sup> дистиллированной воды в химическом стакане и кипятят раствор в течение 20 мин для удаления аммония. После охлаждения раствора в него добавляют 0,4 г нитропруссид натрия (ч. д. а. или ч.), переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки. Реактив хорошо хранится в темной склянке (в холодильнике) в течение нескольких месяцев.

Рабочий окрашивающий раствор: в мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> помещают 125 см<sup>3</sup> запасного окрашивающего раствора и 125 см<sup>3</sup> 2 М раствора гидроксида натрия, добавляют 2 г трилона Б и объем доводят до метки дистиллированной водой. Смесь взбалтывают до полного растворения трилона Б.

3. Запасной раствор гипохлорита натрия (NaOCl): в стакан вместимостью 500 см<sup>3</sup> вносят 150 г хлорной извести и перемешивают с 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. В другом стакане в таком же объеме воды растворяют 150 г углекислого натрия (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> безводный, х. ч. или ч. д. а.). После этого растворы сливают при постоянном перемешивании. Полученную суспензию оставляют на 1–2 сут, а затем отфильтровывают. Полученный раствор имеет концентрацию активного хлора около 6–10 % и может храниться в темной склянке до года.

В реактиве перед его использованием определяют концентрацию активного хлора. Для этого берут 1 см<sup>3</sup> реактива, разбавляют в конической колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой до 40–50 см<sup>3</sup>, прибавляют 2 г калия йодистого и 10 см<sup>3</sup> раствора HCl с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>. Образовавшийся йод оттитровывают раствором серноватистокислового натрия с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> (приготовленного из стандарт-титра 0,1 н.) до исчезновения желтой окраски; 1 см<sup>3</sup> раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O соответствует 0,00355 г (3,55 мг/см<sup>3</sup>) хлора.

Массовую долю активного хлора ( $x$ , %) в запасном растворе гипохлорита натрия вычисляют по формуле

$$x = 0,00355 \cdot V \cdot 100,$$

где  $V$  – объем раствора серноватистокислового натрия, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>.

4. Рабочий раствор гипохлорита натрия: запасной раствор гипохлорита натрия разводят дистиллированной водой до 0,125 %. Раствор готовят и используют в день проведения анализа.

5. Кислота соляная плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, х. ч. или ч. д. а.

6. Известь хлорная техническая.

**Сущность метода.** Метод основан на вытеснении катионов аммония из почвы 1 М раствором KCl при отношении почвы к раствору

1:2,5 с последующим фотоколориметрическим определением аммония в виде окрашенного индофенольного соединения, образующегося в щелочной среде при взаимодействии аммония с гипохлоритом и салицилатом натрия.

Образовавшееся соединение имеет голубую окраску, а добавляемые реактивы желтую, в результате раствор приобретает зеленую окраску. В качестве катализатора используют нитропруссид натрия. Содержание азота определяют с помощью фотоэлектроколориметра или спектрофотометра по интенсивности окраски.

**Проведение анализа.** Навеску почвы массой 30 г взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, помещают в коническую колбу вместимостью 150 см<sup>3</sup> и добавляют пипеткой или мерным цилиндром 75 см<sup>3</sup> 1 М раствора хлористого калия (реактив 1).

Содержимое колбы перемешивают в течение 1 мин и оставляют на 18–20 ч. Затем суспензию вновь перемешивают и фильтруют. Пипеткой отбирают 2,5 см<sup>3</sup> фильтрата в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 45 см<sup>3</sup> рабочего окрашивающего реактива (реактив 2) и 2,5 см<sup>3</sup> рабочего раствора гипохлорита натрия (реактив 4), смесь перемешивают и оставляют на 1 ч для развития окраски. Окрашенные растворы фотоколориметрируют в кювете толщиной в 1 см при длине волны 655 нм (красный светофильтр).

Фотометрирование заканчивают не позднее чем через 2,5 ч после прибавления рабочего раствора гипохлорита натрия.

**Приготовление рабочей шкалы растворов сравнения.** Вначале готовят исходный образцовый раствор. Взвешивают 0,382 г хлористого аммония (NH<sub>4</sub>Cl, х. ч.) с точностью до 0,0012 г, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup> в 1 М растворе KCl и доводят объем этим же раствором до метки. Полученный раствор содержит 0,1 мг N–NH<sub>4</sub> в 1 см<sup>3</sup>. Затем в 8 мерных колб вместимостью 250 см<sup>3</sup> наливают бюреткой или пипеткой исходный образцовый раствор в количестве, указанном в табл. 5.3, и доводят объемы до метки 1 М раствором KCl.

Таблица 5.3. Шкала для определения N–NH<sub>4</sub> фотоколориметрическим методом

Показатель	Номер колбы (раствора сравнения)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем исходного образцового раствора, см <sup>3</sup>	0	5	10	20	30	40	50	60
Содержание N–NH <sub>4</sub> , мг/50 см <sup>3</sup> (шкала растворов сравнения)	0	0,005	0,010	0,020	0,030	0,040	0,050	0,060
Содержание N–NH <sub>4</sub> , мг/кг почвы	0	5	10	20	30	40	50	60

**Обработка результатов анализа.** Содержание азота (мг/кг почвы) находят по калибровочному графику, построенному по шкале образцовых растворов (табл. 5.3) или по формуле, когда при анализе используют другие разведения:

$$N - NH_4 = \frac{aV \cdot 1000}{V_1 m},$$

где  $a$  – содержание азота по градуировочному графику, мг;

$V$  – общий объем вытяжки, см<sup>3</sup>;

1 000 – коэффициент пересчета на 1 кг почвы;

$V_1$  – объем вытяжки для колориметрирования, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса почвы, г.

Градуировочный график строят по рабочей шкале растворов сравнения. Для этого из каждой колбы приготовленной шкалы образцовых растворов (табл. 5.3) отбирают пипеткой по 2,5 см<sup>3</sup> раствора и производят окрашивание так же, как это описано для почвенных вытяжек. По результатам фотоколориметрирования строят градуировочный график.

## **Лабораторная работа 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСВОЯЕМОГО АЗОТА (2 часа)**

**Реактивы:** 1. Гидроксид калия (КОН), 0,2 М раствор: 11,2 г КОН (ч. д. а.) растворяют в 1 000 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Молярность раствора проверяют по 0,1 М раствору НСl (фиксанал). Допускается использовать раствор с концентрацией КОН от 0,19 до 0,21 моль/дм<sup>3</sup>.

2. Масло минеральное.

3. Исходный образцовый раствор: 0,471 г NH<sub>4</sub>Cl, перекристаллизованного и высушенного при температуре 100–105 °С до постоянной массы, взвешивают с погрешностью 0,01 г, растворяют в 1 000 см<sup>3</sup> 0,2 М раствора КОН. Полученный раствор используют для приготовления растворов сравнения. В 1 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,1 мг аммонийного азота.

4. Запасной окрашивающий раствор: 56,7 г салицилата натрия, 16,7 г калий-натрий виннокислого и 26,7 г NaOH растворяют примерно в 700 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и кипятят в течение 20 мин для удаления аммония. После охлаждения в раствор добавляют 0,4 г нитропруссиды натрия и доводят объем его дистиллированной водой до 1 000 см<sup>3</sup>. Реактив можно хранить в темной склянке в холодильнике в течение двух месяцев.

5. Рабочий окрашивающий раствор: в день проведения анализа 1 объем запасного окрашивающего раствора разбавляют 7,6 объемами дистиллированной воды и прибавляют трилон Б из расчета 1 г на 1 дм<sup>3</sup> раствора.

6. Запасной раствор гипохлорита натрия: в стакане вместимостью 500 см<sup>3</sup> перемешивают 150 г хлорной извести с 255 см<sup>3</sup> дистиллированной воды; в стакане с 255 см<sup>3</sup> дистиллированной воды растворяют 105 г углекислого натрия. Оба раствора сливают при постоянном перемешивании. Масса сначала густеет, затем разжижается. Полученную суспензию оставляют на 1–2 сут для отстаивания, затем прозрачную надосадочную жидкость сливают, отфильтровывают и используют для работы. Полученный реактив обычно имеет концентрацию активного хлора 4–8 % и хранится в склянке из темного стекла в холодильнике до года.

В полученном реактиве определяют концентрацию активного хлора. Для этого к 1 см<sup>3</sup> реактива добавляют 40–50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 2 г йодистого калия и 10 см<sup>3</sup> 1 М раствора HCl. Образовавшийся йод оттитровывают 0,1 М раствором серноватистокислого натрия до исчезновения вишневой окраски (1 см<sup>3</sup> раствора серноватистокислого натрия соответствует 0,00355 г хлора). Массовую долю хлора вычисляют по формуле

$$X = 0,00355 \cdot V \cdot 100,$$

где  $V$  – объем раствора серноватистокислого натрия, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>.

**Пример расчета.** Для титрования 1 см<sup>3</sup> раствора гипохлорита натрия израсходовано 20 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора серноватистокислого натрия. Содержание активного хлора в 1 см<sup>3</sup> приготовленного раствора составляет:  $0,00355 \text{ г} \cdot 20 = 0,071 \text{ г}$  хлора, т. е. концентрация раствора по Cl равна 7,1 %.

7. Рабочий раствор натрия гипохлорита. (В день проведения анализа запасной раствор натрия гипохлорита разбавляют дистиллированной водой до концентрации 0,2 %.) В данном примере для получения 100 см<sup>3</sup> 0,2%-ного раствора натрия гипохлорита следует взять 2,80 см<sup>3</sup> запасного раствора:

$$x = \frac{0,2 \cdot 100}{7,1} = 2,8 \text{ см}^3.$$

8. Алюминий сернокислый, 15%-ный раствор в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 28 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> плотностью 1,84 растворяют в дистиллированной воде, добавляют 150 г сернокислого алюминия и общий объем раствора доводят

до 1 000 см<sup>3</sup>. Растворение производят при подогревании. Раствор хранят до 1 мес.

9. Алюминий серноокислый, ч.

10. Калий йодистый, х. ч.

11. Натрий серноватистокислый 5-водный (фиксанал), ч. д. а.

12. Сплав Дебарда тонко растертый, ч. д. а.

13. Аммоний серноокислый, х. ч.

14. Натрия гидроксид, х. ч.

15. Натрия нитропруссид, ч. д. а.

16. Калий-натрий виннокислый, ч. д. а.

17. Известь хлорная техническая.

18. Натрий углекислый безводный, х. ч.

19. Трилон Б.

**Сущность метода.** Метод был разработан в РНДУП «Институт почвоведения и агрохимии» Н. Н. Семененко с соавторами для дерново-подзолистых почв.

Под усвояемым азотом понимается сумма минеральных и легко-гидролизуемых органических соединений азота, которая может быть усвоена растениями в течение вегетационного периода.

Сущность метода заключается в обработке почвы 0,2 М раствором КОН с последующим определением суммы азота минеральных и гидролизуемых органических соединений. Азот в аммонийной форме определяют по степени окрашенности индофенольного соединения, которое образуется при взаимодействии аммония с салициловокислым натрием и гипохлоритом натрия. Максимум поглощения при фотометрировании 655 нм (красный светофильтр).

**Проведение анализа.** Пробу на анализ отбирают шпателем или ложкой, предварительно тщательно перемешав почву на всю глубину коробки. Навески воздушно-сухой почвы массой по 5 г взвешивают с погрешностью не более 0,1 г и переносят в конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>. К навескам приливают по 50 см<sup>3</sup> 0,2 М раствора КОН, добавляют около 0,5 г тонко растертого сплава Дебарда и 4–5 капель минерального масла. Почву с раствором взбалтывают в течение 3 мин и оставляют на (18 ± 0,5) ч в термостате при температуре (27 ± 1) °С для отстаивания.

По истечении указанного времени в колбы добавляют по 5 см<sup>3</sup> 15%-ного раствора серноокислого алюминия в 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Содержание колбы перемешивают и оставляют еще на 15–20 мин. Затем суспензию фильтруют через бумажные фильтры, проверенные на присутствие аммония. Одновременно проводят двукратное холостое определение.

Для построения графика готовят шкалу образцовых растворов. Для этого в мерные колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают из бюретки указанные в табл. 6.1 объемы исходного образцового раствора (реактив 3), доводят их до метки 0,2 М раствором КОН и тщательно перемешивают.

Таблица 6.1. Объемы исходного раствора для приготовления растворов сравнения

Показатель	Номер колбы сравнения								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Исходный образцовый раствор, см <sup>3</sup>	0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	20,0	25,0
Концентрация азота в 250 см <sup>3</sup> , мг	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	2,0	2,5
Концентрация азота в пересчете на почву, мг/кг	0	11	22	33	44	55	66	88	110

Из полученной вытяжки и растворов сравнения отбирают пипеткой или дозатором по 5 см<sup>3</sup> и переносят в бытовые банки или другие емкости. Добавляют к ним 43 см<sup>3</sup> рабочего окрашивающего раствора (реактив 5) и по 2 см<sup>3</sup> 0,2%-ного раствора гипохлорита натрия (реактив 7). После каждого добавления реагентов растворы перемешивают.

Окрашенные растворы фотоколориметрируют не ранее чем через 1 ч и не позднее чем через 2,5 ч после добавления гипохлорита натрия в кювете с толщиной просвечивающего слоя 10 мм при 655 нм (красный светофильтр). Температура в помещении, в котором проводят анализы, должна быть не ниже 18 °С.

Содержание азота в почвах находят по градуировочному графику, построенному по результатам фотоколориметрирования растворов сравнения. На оси абсцисс откладывают содержание азота в миллиграммах на килограмм почвы, а на оси ординат – оптические плотности.

Допустимые отклонения от среднего арифметического при повторных анализах проб не более 15 %.

## Лабораторная работа 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО АЗОТА (4 часа)

Основная часть азота (85–90 %) находится в почве в виде сложных органических соединений. Содержание азота в гумусе дерново-подзолистых почв составляет примерно 5 % (т. е.  $\frac{1}{20}$  часть). В пахот-

ном слое (25 см) почв разных типов количество его колеблется в широких пределах (от 0,05 до 0,5 %) и зависит от содержания в них органических веществ: больше азота в торфяных почвах, меньше в бедных гумусом дерново-подзолистых.

В дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почвах содержание общего азота составляет 0,05–0,10 %, в суглинистых – 0,08–0,13 %. Наиболее богаты азотом торфяные почвы, где его содержание составляет от 0,5–1,0 % до 2,5–5,0 %, а запасы в пахотном слое – 16–20 т/га.

Органический азот практически недоступен растениям и переходит в усвояемую для растений форму лишь после минерализации. В дерново-подзолистых почвах количество минеральных соединений – нитратов и обменно-поглощенного аммония – невелико и не превышает 1–3 % от общего содержания азота.

### 7.1. Определение общего азота в почве по Кьельдалю

**Реактивы:** 1. Смесь катализаторов: на 15 массовых долей  $K_2SO_4$  берут 1 долю  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  и 0,025 доли селена металлического. Смесь растирают в фарфоровой ступке в тонкий порошок.

2. Кислота борная ( $H_3BO_3$ , ч. д. а.), 2%-ный раствор.

3. Индикатор Гроака: смешивают равные объемы 0,4%-ного спиртового раствора метилового красного и 0,2%-ного раствора метиленового синего.

4. Натрия гидроксид (или калия гидроксид), 40%-ный раствор: 400 г гидроксида натрия (калия) взвешивают на технических весах в фарфоровой чашке, помещают в фарфоровый стакан вместимостью 1 000 см<sup>3</sup>, вливают при постоянном помешивании стеклянной палочкой 600 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Помешивание продолжают до полного растворения кусочков щелочи. Раствор закрывают бумагой и оставляют до следующего дня для отстаивания. Если раствор окажется мутным, его отфильтровывают через стеклянную вату или стеклянное полотно. Массовую долю NaOH проверяют ареометром. Щелочь хранят в склянке, закрытой резиновой пробкой.

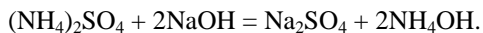
5. Кислота серная, раствор с массовой концентрацией 0,02 моль/дм<sup>3</sup>: отмеряют мерным цилиндром 11,2 см<sup>3</sup> серной кислоты плотностью 1,84, х. ч., приливают ее в мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup>, наполненную 100–200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После этого в раствор доливают дистиллированную воду до метки. Полученный раствор перемешивают и переливают в бутылку вместимостью 10 дм<sup>3</sup>.

Туда же добавляют еще 9 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Массовую концентрацию серной кислоты устанавливают по буре. Для приготовления раствора буры с массовой концентрацией 0,02 моль/дм<sup>3</sup> берут 7,64 г перекристаллизованной 10-водной буры (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O), растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup> в дистиллированной воде и доводят его объем до метки. Для перекристаллизации буры отвешивают 150 г соли, растворяют ее при нагревании в стакане с 300 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и охлаждают затем водой или снегом. Выпавшие кристаллы буры отфильтровывают и сушат между листочками фильтровальной бумаги. Соль хранят в склянке с притертой пробкой.

**Сущность метода.** Метод основан на окислении органического вещества почвы серной кислотой и переводе азота его в аммиак, который связывается избытком серной кислоты в серноокислый аммоний:



Раствор затем переносят в отгонную колбу Кьельдаля и щелочью разлагают серноокислый аммоний:



Образующийся аммиак отгоняют в раствор кислоты и определяют его титриметрическим методом.

**Проведение анализа.** Навеску почвы массой 2 г (для почв с массовой долей гумуса более 2 %) или 4 г (для почв с массовой долей гумуса менее 2 %) отвешивают с точностью до 0,001 г и с помощью пробирки и резинового шланга осторожно переносят на дно колбы Кьельдаля вместимостью 100–150 см<sup>3</sup>. Пустую пробирку с остатками почвы на ее стенках вновь взвешивают и по разности массы пробирки с почвой и без почвы определяют массу взятой почвы для анализа. Предварительно на технических весах определяют массу пустой пробирки с точностью до 0,01 г.

В колбу добавляют 4,5 г порошка смеси катализаторов (реактив 1). Мерным цилиндром туда же приливают 10 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты плотностью 1,84. Содержимое колбы перемешивают круговыми движениями и оставляют на 2–3 ч, чтобы исключить вспенивание жидкости при нагревании. После этого колбу помещают в наклонном положении на газовую горелку или электронагреватель в вытяжной шкаф и начинают ее нагревание сначала при небольшой температуре. При вспенивании жидкости колбу снимают и прибавляют 2–3 капли спирта или 0,3 г парафина. Когда образование пены пре-

кратится, температуру увеличивают и кипение жидкости регулируют так, чтобы пары  $\text{SO}_2$  находились в нижней трети горла колбы. Озоление органического вещества считают законченным, когда произойдет полное обесцвечивание надсадочной жидкости. Кипячение еще ведут в течение 15–20 мин и затем, сняв колбу, оставляют ее для охлаждения до комнатной температуры. Одновременно проводят контрольный анализ без почвы.

После сжигания приступают к отгону аммиака на аппарате Кьельдаля. Для этого в приемную коническую колбу или стакан вместимостью 200–300 см<sup>3</sup> наливают из бюретки 20 см<sup>3</sup> 2%-ного раствора борной кислоты (реактив 2), прибавляют 2–3 капли индикатора (реактив 3) и присоединяют приемник к шариковому холодильнику через аллонж таким образом, чтобы кончик трубки был погружен в раствор кислоты на 2–3 мм. Затем в отгонную колбу перегонного аппарата переносят через воронку по палочке содержимое колбы Кьельдаля, в которую предварительно наливают по стенкам 30–40 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и осторожно взбалтывают.

Колбу споласкивают еще 4–5 раз водой по 20–30 см<sup>3</sup>, чтобы количественно перенести все содержимое. Если после этого в колбе еще останется часть песка, то его можно не переносить, а промыть 2–3 раза небольшими порциями (15–20 см<sup>3</sup>) дистиллированной воды. Объем раствора в отгонной колбе доводят дистиллированной водой до 350–400 см<sup>3</sup>. В отгонную колбу с раствором, осторожно наклонив ее, не перемешивая содержимое, по стенке приливают раствор 40%-ной щелочи (реактив 4) в количестве 80 см<sup>3</sup>. Жидкости в колбе при этой операции не должны перемешиваться. Для спокойного кипения раствора бросают 2–3 кусочка гранулированного цинка.

Не взбалтывая жидкость, отгонную колбу присоединяют через стеклянный каплеуловитель к холодильнику. После этого содержимое в отгонной колбе перемешивают круговыми движениями и включают холодильник, затем нагревательный прибор. Когда объем дистиллята в приемнике достигнет 50–70 см<sup>3</sup> и раствор из него начнет засасываться в аллонж, колбу-приемник опускают, чтобы конец аллонжа был выше уровня жидкости. Отгон продолжают до тех пор, пока объем дистиллята в приемнике не достигнет 150 см<sup>3</sup>.

Полноту отгона проверяют с помощью лакмусовой бумаги или реактива Несслера. Для этого конец аллонжа из промывалки обмывают дистиллированной водой и подставляют лакмусовую бумажку под каплю дистиллята. Если бумага не посинеет, то отгон считается законченным. При посинении лакмусовой бумаги отгон продолжают. Мож-

но также, собрав в пробирку 0,5–1,0 см<sup>3</sup> отгона, прибавить каплю реактива Несслера; отсутствие заметного желтого окрашивания (сравнивают с пробиркой, в которой к 1 см<sup>3</sup> дистиллированной воды добавлена одна капля реактива) указывает на окончание отгона.

По окончании отгона приемную колбу отставляют. Взамен ее ставят любую пустую колбу или стакан, нагревание прекращают. Образовавшийся в приемной колбе борат аммония оттитровывают раствором серной кислоты с концентрацией 0,02 моль/дм<sup>3</sup> (реактив 5) до изменения зеленой окраски индикатора на красно-фиолетовую.

**Обработка результатов анализа.** Содержание азота (%) в почве вычисляют по формуле

$$N_n = \frac{V \cdot C \cdot 0,014 \cdot 100}{m},$$

где  $V$  – объем серной кислоты, пошедшей на титрование, см<sup>3</sup>;

$C$  – молярная концентрация серной кислоты, используемой для титрования, моль/дм<sup>3</sup>;

0,014 – масса азота, соответствующая 1 см<sup>3</sup> 0,02 М серной кислоты, г/моль;

100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы;

$m$  – масса сухой почвы, г.

Из полученного результата вычитают количество азота, найденное при контрольном анализе.

Массу (г) сухой почвы вычисляют по формуле

$$m = \frac{m_1}{1 + 0,01 \cdot W},$$

где  $m_1$  – масса воздушно-сухой почвы, г;

$W$  – гигроскопическая влага, %.

Допустимые расхождения между результатами двух параллельных анализов не должны превышать значение: 0,006 + 0,08 $x$  ( $x$  – среднее арифметическое значение сравниваемых результатов, %).

## 7.2. Фотометрический метод «индофеноловой зелени» определения общего азота (модификация ЦИНАО)

**Приборы и материалы:** 1. Фотоэлектроколориметр или другие аналогичные приборы, позволяющие работать в интервале длин волн 630–655 нм.

2. Плитка электрическая или колбонагреватель.

3. Устройство для нагревания колб Кьельдаля.

4. Устройство для нагревания пробирок с температурой нагрева не менее 400 °С и глубиной погружения не менее 5 см.

5. Сито с сеткой 025.

6. Мерка, вмещающая 4,5 г сухой смеси катализаторов.

7. Весы лабораторные 2-го класса точности с предельной нагрузкой 200 г и весы лабораторные 4-го класса точности с предельной нагрузкой 1 кг (ГОСТ 24104).

8. Колбы мерные наливные.

9. Цилиндры мерные наливные.

10. Колбы плоскодонные конические Кьельдаля.

11. Дистилляционное устройство, каплеуловитель, холодильник шариковый, аллонж изогнутый, воронка капельная.

12. Дозаторы ШД-115 и ДАЖ-115 или бюретки и пипетки 2-го класса точности.

13. Стаканы и пробирки стеклянные.

14. Стаканы, чашки выпарительные, ступки и пестики фарфоровые.

**Реактивы:** 1. Смесь катализаторов для разложения почвы: смешивают 150,0 г безводного сернокислого калия, 0,25 г металлического селена, 10,0 г сернокислой меди и тщательно растирают в фарфоровой ступке.

2. Серная кислота, содержащая селен: растертый металлический селен (х. ч.) растворяют при нагревании в концентрированной серной кислоте из расчета 1 г селена на 200 см<sup>3</sup> кислоты.

3. Раствор гидроокиси натрия с массовой долей 40 %, не содержащий аммиак. О содержании аммиака в растворе гидроокиси натрия свидетельствует желтое окрашивание при прибавлении реактива Несслера. Для удаления аммиака раствор кипятят, затем охлаждают и доводят до нужной концентрации.

4. Смешанный индикатор: смешивают равные объемы спиртового раствора с массовой долей метилового красного 0,4 % и спиртового раствора с массовой долей метиленового голубого 0,2 %.

5. Раствор аммония хлористого с массовой концентрацией азота 0,1 мг/см<sup>3</sup>: 0,382 г хлористого аммония (х. ч.) растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды без аммиака, переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

6. Запасной окрашивающий раствор: 56,7 г салициловокислого натрия, 16,7 г виннокислого калия-натрия и 26,7 г гидроокиси натрия помещают в стакан из термостойкого стекла, растворяют в 700 см<sup>3</sup>

дистиллированной воды и кипятят 20 мин для удаления аммиака. После охлаждения в раствор добавляют 0,4 г нитропруссид натрия. После его растворения объем доводят до 1 000 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. Раствор хранят не более 2 мес в холодильнике в склянке из темного стекла.

7. Рабочий окрашивающий раствор – готовят в день анализа: к 250 см<sup>3</sup> запасного окрашивающего раствора добавляют 1 750 см<sup>3</sup> дистиллированной воды без аммиака, 250 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup>, 4,5 г трилона Б и хорошо перемешивают.

8. Запасной раствор натрия гипохлорита: в стакан вместимостью 500 см<sup>3</sup> наливают 255 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и при помешивании добавляют 150 г хлорной извести. В другой стакан вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> наливают 255 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и при помешивании добавляют 105 г углекислого натрия. Затем содержимое обоих стаканов смешивают. Масса сначала становится густой, а затем разжижается. Суспензию оставляют на 1–2 сут для отстаивания, после чего осторожно сливают верхний прозрачный слой в склянку из темного стекла. Раствор в холодильнике можно хранить до года. Полученный реактив обычно имеет концентрацию активного хлора 4–8 %.

В приготовленном растворе необходимо определить концентрацию активного хлора. Для этого к 1 см<sup>3</sup> запасного раствора добавляют 40–50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 2 г йодистого калия и 10 см<sup>3</sup> 1 М раствора HCl.

Образовавшийся йод оттитровывают 0,1 М раствором серноватистокислого натрия до исчезновения вишневой окраски (1 см<sup>3</sup> раствора серноватистокислого натрия соответствует 0,00355 г хлора). Массовую долю активного хлора вычисляют по формуле

$$X = 0,00355 \cdot V \cdot 100,$$

где  $V$  – объем раствора серноватистокислого натрия, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>.

**Пример расчета.** Для титрования 1 см<sup>3</sup> раствора гипохлорита натрия израсходовано 20 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора серноватистокислого натрия. Содержание активного хлора в 1 см<sup>3</sup> приготовленного раствора составляет:  $0,00355 \cdot 20 = 0,071$  г хлора, т. е. концентрация раствора по хлору равна 7,1 %.

9. Рабочий раствор натрия гипохлорита – готовят в день анализа: запасной раствор разбавляют дистиллированной водой без аммиака до массовой концентрации свободного хлора 0,12 г в 100 см<sup>3</sup>.

10. Серия растворов сравнения для фотометрического определения азота: в мерные колбы вместимостью  $250 \text{ см}^3$  из бюретки наливают разные количества раствора хлористого аммония с массовой концентрацией азота  $0,1 \text{ мг/см}^3$ : 0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0;  $30,0 \text{ см}^3$ . В каждую колбу до половины объема приливают дистиллированную воду без аммиака и по  $7 \text{ см}^3$  концентрированной серной кислоты, содержащей селен. Растворы охлаждают, доливают водой объемы их до метки и перемешивают.

11. Растворы шкалы сравнения. Шкалу сравнения готовят в день анализа. Из каждой колбы серии растворов сравнения дозатором берут  $1 \text{ см}^3$  раствора и переносят в сухую плоскодонную или коническую колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ . Далее проводят все операции, как с раствором после разложения почвы при фотометрическом методе.

12. Кислота борная, х. ч., раствор с массовой долей 2 %.

13. Кислота серная концентрированная, х. ч., раствор с концентрацией  $(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,02 \text{ моль/л}$ .

14. Калий йодистый, х. ч., раствор с массовой долей 2 %.

15. Натрия тиосульфат, ч. д. а., раствор с концентрацией  $(1/2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ моль/л}$ .

16. Натрия гидроксид, х. ч., раствор с концентрацией  $(\text{NaOH}) = 2 \text{ моль/л}$ .

17. Перекись водорода, х. ч., раствор с массовой долей 30 %.

18. Натрий углекислый безводный, х. ч.

19. Реактив Несслера, ч. д. а.

20. Трилон Б, ч. д. а.

21. Спирт этиловый ректифицированный технический (ГОСТ 18300) высшего сорта.

22. Вода дистиллированная без следов аммиака.

**Разложение почвы.** Берут на лабораторных весах навеску почвы массой  $0,200 \text{ г}$  и помещают в термостойкую пробирку вместимостью  $50 \text{ см}^3$ . Туда же по стенке приливают  $2 \text{ см}^3$  раствора с массовой долей перекиси водорода 30 %, смачивая им всю навеску почвы. Через 2 мин дозатором приливают  $3 \text{ см}^3$  концентрированной серной кислоты, содержащей селен. Содержимое пробирки перемешивают круговыми движениями, ставят в устройство для нагревания пробирок, помещают его в вытяжной шкаф и постепенно нагревают пробирки до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Озоление ведут при этой температуре до полного обесцвечивания раствора. Затем раствор оставляют для охлаждения при комнатной температуре и доливают дистиллированной водой до метки на пробирке.

При отсутствии термостойких пробирок или нагревательного устройства допускается использование колб Кьельдаля вместимостью 50 см<sup>3</sup>. В этом случае после озоления органического вещества раствор количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доливают объем его дистиллированной водой до метки. Одновременно проводят контрольный анализ без почвы.

**Определение азота.** Переносят дозатором 1 см<sup>3</sup> прозрачного раствора, полученного при разложении почвы, в сухую плоскодонную или коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. К раствору добавляют дозатором 45 см<sup>3</sup> рабочего окрашивающего реактива и 2,5 см<sup>3</sup> рабочего раствора гипохлорита натрия. После добавления каждого реактива раствор перемешивают. Колбу с раствором оставляют на 1 ч для образования устойчивой окраски. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют относительно нулевого раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см при длине волны 655 нм.

#### **Обработка результатов.**

*При фотометрическом методе* строят градуировочный график: на оси ординат откладывают величины измеренных оптических плотностей в растворах сравнения, а на оси абсцисс – соответствующие количества азота (0; 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,006; 0,008; 0,012 мг). Градуировочный график строят в день анализа так, чтобы прямая проходила как можно ближе к точкам, полученным в результате единичного измерения растворов сравнения. По графику находят количество азота в миллиграммах в анализируемом объеме раствора. Общий азот в почве (N<sub>об</sub>, %) вычисляют по формуле

$$N_{об} = a \cdot V_1 \cdot 100 : (m \cdot V_2 \cdot 1000) = a \cdot V_1 : (m \cdot V_2 \cdot 10),$$

где *a* – количество азота в анализируемом объеме раствора, найденное по графику, мг;

*V*<sub>1</sub> – общий объем раствора после разложения почвы, см<sup>3</sup>;

100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы;

*m* – масса сухой почвы, г;

*V*<sub>2</sub> – объем раствора, взятый для анализа, см<sup>3</sup>;

1 000 – коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

*Массу сухой почвы (m, г)* вычисляют по формуле

$$m = \frac{m_1}{1 + 0,01 \cdot W_r},$$

где *m*<sub>1</sub> – масса воздушно-сухой почвы, г;

*W*<sub>r</sub> – гигроскопическая влага, %.

За окончательный результат принимают единичные определения. Допускаемые расхождения между результатами двух анализов при оперативном контроле воспроизводимости измерений в одной пробе, выполненных в одной лаборатории ( $d$ ) и разных лабораториях ( $D$ ) с доверительной вероятностью  $P = 0,95$  не должны превышать следующих значений:

$$d = 0,006 + 0,08x; \quad D = 0,07 + 0,11x,$$

где  $x$  – среднее арифметическое значение сравниваемых результатов измерений, %.

### 7.3. Метод определения общего азота с реактивом Несслера

**Реактивы:** 1. Комплексообразующий реактив: смешать 500 см<sup>3</sup> 40%-ного раствора сегнетовой соли, 500 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора ЭДТА (трилон Б) и 50 см<sup>3</sup> 40%-го раствора NaOH.

2. Эталонный раствор на азот (0,1 мг азота в 1 см<sup>3</sup> раствора): 0,3820 г высушенного до постоянной массы при температуре 100 °С NH<sub>4</sub>Cl, х. ч., или 0,4720 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> поместить в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, растворить в небольшом количестве безаммиачной воды и довести до метки, тщательно перемешать. Рабочий эталонный раствор получают разбавлением запасного раствора в 10 раз и используют для приготовления образцовых растворов для построения калибровочной кривой.

Форма записи:

Вариант опыта	Номер колбы	Навеска, мг	Азот по шкале, мг	P (разведение)	N (общий азот), %

**Пример расчета.** Навеска почвы для определения азота в пересчете на высушенную при температуре 100–105 °С равна 0,7513 г. После сжигания ее содержимое колбы Кьельдаля перенесено в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

На определение азота колориметрическим методом взято 10 см<sup>3</sup> раствора из этой колбы, что соответствует 0,07513 г почвы.

По калибровочному графику найдено, что оптическая плотность испытуемого раствора равна 0,23 и соответствует концентрации 0,025 мг. Следовательно, содержание азота в процентах равно:

$$\% N = \frac{0,025 \cdot 100}{0,07513 \cdot 1000} = 0,08 \%$$

**Сущность метода.** В основу метода положено взаимодействие иона аммония со щелочным раствором ртутно-иодистого калия с образованием нерастворимого йодистого меркураммония.

Метод очень чувствителен. Предельная концентрация, допускающая определение аммония, не должна превышать  $0,15 \text{ см}^3$  азота в  $100 \text{ см}^3$  раствора. Определению мешают катионы металлов. Для устранения этого в вытяжку перед добавлением реактива Несслера вносят комплексобразующий реактив.

**Проведение анализа.** Навеску почвы массой от 1,000 до 3,000 г (в зависимости от массовой доли гумуса) берут с помощью стеклянной пробирки, на дно которой надевают резиновую трубку, чтобы навеску легко можно было перенести на дно колбы Кьельдаля. Точную массу навески определяют по разности между весом пробирки с почвой и весом пустой пробирки.

По окончании сжигания образца почвы по методу Кьельдаля содержимое колбы количественно переносят с помощью дистиллированной воды в мерную колбу вместимостью  $200\text{--}250 \text{ см}^3$ . Доливают содержимое колбы водой до метки, перемешивают и оставляют на несколько часов до полного осаждения осадка (лучше на ночь). Берут аликвоту ( $1\text{--}10 \text{ см}^3$ ) в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , доводят объем до  $20\text{--}30 \text{ см}^3$  водой и приливают  $10 \text{ см}^3$  комплексобразующего реактива.

Нейтрализуют раствор 2 М раствором NaOH по универсальной индикаторной бумаге. Раствор должен быть нейтральным или слабощелочным. Сразу после прибавления щелочи в колбу вносят  $2 \text{ см}^3$  реактива Несслера, доводят объем раствора до метки дистиллированной безаммиачной водой, хорошо перемешивают и через  $10\text{--}15$  мин измеряют оптическую плотность раствора. Максимум поглощения при длине волны  $400 \text{ нм}$ .

Рассчитывают общий азот (%) по формуле

$$N = \frac{a \cdot p \cdot 100}{n \cdot 1000},$$

где  $a$  – количество азота, полученное после колориметрирования, мг;

$p$  – разведение;

$n$  – навеска почвы, мг.

## **Лабораторная работа 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИКСИРОВАННОГО АММОНИЯ В ПОЧВЕ ПО И. А. МОГИЛЕВКИНОЙ (3 часа)**

**Сущность метода.** Фиксированным называется аммоний, который не извлекается из почвы при обработке ее 1 М раствором KCl.

Фиксация ионов аммония обуславливается вхождением их в межпакетные промежутки кристаллической решетки трехслойных почвенных глинистых минералов.

Фиксированный аммоний может быть частично использован растениями: доступна та его фракция, которая не является структурным элементом решетки.

Предварительное удаление из почвы обменного аммония и органических соединений азота достигается прокаливанием почвенного образца в муфеле. Для разрушения минеральной фракции почвы и определения аммония применяют метод Кьельдаля.

**Проведение анализа.** Берут 8 г воздушно-сухой почвы, растертой и пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, в фарфоровый тигель и ставят в муфель, отрегулированный на температуру 400 °С. При содержании в почве гумуса до 1,5 % образцы выдерживаются в муфеле 24 ч, 1,5–5 % – 48 ч, более 5 % – 72 ч.

После озольнения образец переносят в колбу Кьельдаля вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 5 г K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,05 г селена. Смывают приставшие к чашке частицы почвы и переносят в колбу Кьельдаля. Добавляют 15 см<sup>3</sup> концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> плотностью 1,84. Проводят сжигание в течение 5 ч. Аммиак отгоняют с помощью аппарата Кьельдаля в 2%-ный раствор борной кислоты (см. подраздел 7.1).

## **Лабораторная работа 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА АЗОТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЧВЫ ПО МЕТОДУ Ф. К. ВОРОБЬЕВА (ВАРИАНТ ШКОНДЕ – КОРОЛЕВОЙ) (4 часа)**

Наряду с методами определения минеральных и легкогидролизуемых соединений азота в почве, применяемых в диагностических целях, большой научный интерес представляют методы изучения фракционного состава азотных соединений почвы. Они позволяют более глубоко исследовать азотный режим почвы в длительных полевых опытах с удобрениями, в которых одной из задач исследования является изу-

чение превращений азота удобрений и азота почвы, протекающих в ней под влиянием систематического внесения минеральных и органических удобрений, известкования, возделывания культур и т. п.

Широкое распространение при изучении структуры азотного фонда почвы (совокупность различных групп и форм азотных соединений и их взаимоотношения в почве) получил развитый Ф. К. Воробьевым подход, по которому весь азот почвы делят на минеральные формы – непосредственный источник питания, легко гидролизуемые до аммиака органические формы соединений азота – ближайший резерв источника питания, трудногидролизуемые органические соединения азота и негидролизуемые соединения азота – потенциальные запасы азота в почве.

Методика Ф. К. Воробьева позволяет детально и тонко исследовать фракционный состав азотных соединений почвы и дать четкую картину структуры азотного фонда по разным вариантам длительных полевых опытов. С помощью этой методики можно установить изменения в структуре азотного фонда во времени. Для этого на одном и том же варианте проводят анализы через 3–4 ротации севооборота и более.

Предложена модификация метода Воробьева, известная под названием «Вариант Шконде и Королевой», в котором исключена водная вытяжка, увеличено время гидролиза в 0,5 н. и 5 н.  $H_2SO_4$  до 3 ч и внесены некоторые другие аналитические изменения. Вариант Шконде и Королевой успешно используют для изучения азотного фонда различных типов почв в связи с их генезисом и окультуренностью.

### Вариант Шконде и Королевой

**Реактивы:** 1. Калий хлористый (KCl), 0,1 н. раствор: 7,5 г хлористого калия, х. ч., растворяют в воде и объем доводят водой до 1 дм<sup>3</sup>.

2. Сплав Дебарда.

3. 40%-ный раствор NaOH.

4. Кислота борная ( $H_3BO_3$ ), 4%-ный раствор: 40 г  $H_3BO_3$  растворяют в воде и объем доводят водой до 1 дм<sup>3</sup>.

5. Прокаленная пемза: пемзу растирают в ступке, просеивают через сито с ячейками диаметром 1 мм и прокаливают 1–1,5 ч в фарфоровой чашке при красном калении.

6. Смешанный индикатор Гроака.

7. Кислота серная ( $H_2SO_4$ ), 0,5 н. раствор.

8. Кислота серная ( $H_2SO_4$ ), 5 н. раствор.

9. Кислота серная ( $H_2SO_4$ ), 0,02 н. раствор (титрованный).

**Сущность метода.** По этому методу азот почвы делят на четыре группы: 1) минеральный азот (азот нитратов, нитритов и обменного аммония); 2) легкогидролизуемый (амиды, часть аминов, часть обменного аммония), извлекаемый при обработке почвы 0,5 н. серной кислотой и представляющий собой отгоняемую фракцию азота этого гидролизата; 3) трудногидролизуемый (часть аминов, амиды, обменный аммоний, часть гуминов) – отгоняемая часть почвенного азота, извлеченного 5 н. серной кислотой; 4) негидролизуемый (большая часть аминов, гумины, меланины, битумы, остаток необменного аммония), представляющий собой сумму неотгоняемого азота гидролизата 5 н. серной кислоты и собственно негидролизуемого азота.

**Проведение анализа.** *Определение минерального азота.* Воздушно-сухую почву массой 10 г, растертую и пропущенную через сито с отверстиями диаметром 1 мм, обрабатывают 300 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора KCl. После часового взбалтывания на ротаторе вытяжку фильтруют сразу в отгонную колбу прибора для отгона через предварительно промытый от аммиака складчатый бумажный фильтр. Почву на фильтре несколько раз промывают малыми порциями горячего 0,1 н. раствора KCl. Полнота отмыва от аммиака проверяется с помощью реактива Несслера. В фильтрат добавляют 0,5–1,0 г (в зависимости от содержания в почве нитратов) тонкорастертого сплава Деварда, растертую прокаленную пемзу для равномерности кипения, 20 см<sup>3</sup> 40%-ного раствора NaOH. Затем быстро отгонную колбу присоединяют к дистилляционному прибору с заранее приготовленной колбой-приемником с 20 см<sup>3</sup> 4%-ной борной кислоты, содержащей 2–3 капли индикатора Гроака. В таком состоянии прибор оставляют на ночь. Затем отгоняют NH<sub>3</sub> при последующем титровании дистиллята 0,02 н. раствором серной кислоты. По количеству израсходованной кислоты рассчитывают содержание минерального азота в вытяжке (1 мл 0,02 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответствует 0,28 мг N).

*Определение легкогидролизуемого дистиллируемого азота.* В коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10 г воздушно-сухой почвы, растертой и пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, добавляют 50 см<sup>3</sup> 0,5 н. раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и закрывают воронкой, которая служит обратным холодильником. Гидролиз проводят в течение 3 ч на электрической плитке с закрытой спиралью. Затем суспензию отфильтровывают в отгонную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>. Почву на фильтре промывают малыми порциями горячей (подкисленной) воды до исчезновения реакции на аммиак. Общий объем жидкости

в отгонной колбе должен составлять около  $700 \text{ см}^3$ . Для восстановления нитратов в фильтрат добавляют  $0,5\text{--}1,0 \text{ г}$  тонкорастертого сплава Деварда и присоединяют отгонную колбу к дистилляционному аппарату с заранее приготовленной колбой-приемником (см. определение минерального азота). Для создания щелочной среды в фильтрат добавляют  $40 \text{ см}^3$  40%-ного раствора NaOH и оставляют на ночь. На следующий день отгоняют аммиак, как описано выше.

В состав гидролизата входит как минеральный азот (первая группа), так и легкогидролизуемые органические соединения (вторая группа). Поскольку для определения разных форм азота каждый раз берут новую навеску, то при расчетах легкогидролизуемого азота содержание минерального азота вычитают из азота гидролизата ( $0,5 \text{ н. H}_2\text{SO}_4$ ).

*Определение трудногидролизуемого дистиллируемого азота* аналогично легкогидролизуемому, но при этом применяют 5 н. раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и увеличивают при отгоне аммиака объем щелочи до  $80 \text{ см}^3$ .

Чтобы определить содержание трудногидролизуемого азота, из дистиллируемого азота гидролизата (5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) нужно вычесть содержание минерального и легкогидролизуемого азота.

*Определение общего азота* (см. метод Кьельдаля).

*Негидролизуемый азот* определяется по разности между общим азотом и суммарным содержанием азота первой, второй и третьей групп и включает остаточный азот после 3-часового гидролиза почв с 5 н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и азот недистиллируемого остатка этого гидролизата.

## **МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА И КАЛИЯ В ПОЧВЕ**

Под фосфатным и калийным режимом понимается способность почв обеспечивать растения фосфором и калием.

Содержание валового фосфора в дерново-подзолистых глееватых легко- и среднесуглинистых почвах составляет  $0,14\text{--}0,16 \%$ , в легкосуглинистых, развивающихся на моренном суглинке, –  $0,09\text{--}0,12 \%$ , супесчаных, подстилаемых моренным суглинком, –  $0,07\text{--}0,12 \%$ , песчаных –  $0,06\text{--}0,08 \%$ , низинных торфяных –  $0,29\text{--}0,35 \%$ , в пойменных низинных торфяных – до  $1,7 \%$ .

Фосфатный режим характеризуется следующими показателями: содержание валового фосфора, общее содержание минеральных и органических фосфатов, подвижного фосфора, степень подвижности фосфатов и потенциальная буферная способность в отношении фосфатов, доступных для растений.

Минеральные фосфаты по степени участия в фосфорном питании в упрощенной схеме можно разделить на следующие три группы, находящиеся в постоянном обмене и динамическом равновесии:



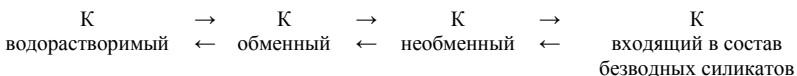
Первая группа – ортофосфаты почвенного раствора, полностью доступные растениям. Это однозамещенные водорастворимые фосфаты кальция и магния, фосфорнокислые соли одновалентных катионов калия, натрия, аммония и др.

Лабильные фосфаты – это фосфаты, осевшие или адсорбированные на поверхности твердых частиц почвы, почвенно-поглощающего комплекса, оксида железа и алюминия, а также вторичные, которые образовались после формирования почвы. В отличие от первичных минералов вторичные фосфаты являются активной мобильной частью почвы. К ним относятся дегидрокальцийфосфат ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), октокальцийфосфат ( $\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_2$ ), одно- и двухзамещенные фосфаты железа. Фосфаты второй группы характеризуют запас подвижного фосфора.

Стабильные фосфаты – труднорастворимые соединения фосфора, заключенные в первичных и вторичных минералах (апатитах, фосфоритах, варисцитах, стренгитах, вивианитах и др.). Фосфаты третьей группы почти недоступны для растений. Однако в процессе выветривания они могут становиться более доступными и служить источником фосфатного питания.

Общие запасы калия в почвах весьма велики по сравнению с азотом и фосфором. Содержание валового калия в почвах составляет от 0,5 до 4 %. Чем больше в почве находится глинистых частиц, тем больше в ней калия. В тяжелых глинистых почвах содержание калия достигает 3–4 %, суглинистых – 2,0–2,5, бедных песчаных – 0,7–1,0, торфяных – 0,03–1,00 %.

По степени подвижности и доступности содержащиеся в почве соединения калия можно изобразить в виде следующей схемы:



Небольшое количество калия также входит в состав плазмы микроорганизмов. Однако эта форма калия в связи с низким содержанием

в почве (обычно не превышает 25 кг/га) практического значения в питании растений не имеет.

Наиболее легко растениями усваивается водорастворимый калий, ближайшим резервом в питании растений является обменный. Калий необменный – слабо доступный для растений. Калий, входящий в состав первичных и вторичных минералов, в основном недоступен для растений, но в процессе выветривания может переходить в более доступные соединения.

### **Лабораторная работа 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОЧВЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ ПО МЕТОДУ КИРСАНОВА (В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО) (3 часа)**

**Сущность метода.** Определение содержания подвижных форм фосфора и калия имеет большое значение с точки зрения оценки плодородия почвы и рационального применения фосфорных и калийных удобрений. Стандартным для дерново-подзолистых почв является метод А. Г. Кирсанова. Метод основан на извлечении фосфора и калия из почвы 0,2 М раствором HCl при отношении почвы к раствору 1:5 для минеральных почв и 1:50 для торфяно-болотных с последующим фотоколориметрическим определением фосфора в виде синего фосфорно-молибденового комплекса на фотоэлектроколориметре и калия на пламенном фотометре. Индексы обеспеченности почвы подвижными формами фосфора и калия приведены в табл. 10.1.

Таблица 10.1. Группировка почв Беларуси по содержанию подвижных форм фосфора и калия

Группы почв по содержанию питательных элементов	Содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			Содержание K <sub>2</sub> O		
	мг/кг почвы		кг/га в перегнойном горизонте	мг/кг почвы		кг/га в перегнойном горизонте
	минеральные	торфяные		минеральные	торфяные	
1. Очень низкое	Менее 60	Менее 200	Менее 200	Менее 80	Менее 200	Менее 300
2. Низкое	60–100	200–300	200–300	80–140	200–400	300–400
3. Среднее	101–150	301–500	301–500	141–200	401–600	401–700
4. Повышенное	151–250	501–800	501–800	201–300	601–1000	701–1000
5. Высокое	251–400	801–1200	801–1300	301–400	1001–1300	1001–1300
6. Очень высокое	Более 400	Более 1200	Более 1300	Более 400	Более 1300	Более 1300

Определение запаса подвижных фосфатов (фактор «емкости»  $Q$ ) по методу Кирсанова дает хорошее представление о количестве доступных для растений фосфатов только в пахотном горизонте почвы. Как показали исследования РНДУП «Институт почвоведения и агрохимии НАН Беларуси» и кафедры агрохимии БГСХА, в подпахотных горизонтах дерново-подзолистых почв и в пахотном горизонте смытых почв 0,2 М HCl-вытяжка извлекает фракцию высокоосновных фосфатов кальция, труднодоступную для растений, и не дает объективную картину содержания усвояемых фосфатов. Более объективную картину фосфатного режима в подпахотных горизонтах дерново-подзолистых почв и в пахотном горизонте смытых почв дает определение степени подвижности фосфатов (метод Скофилда, Карпинского – Замятиной).

#### **Приготовление вытяжки из минеральных горизонтов почв.**

На технических весах берут 10 г воздушно-сухой почвы, пересыпают в емкости, установленные в десятипозиционные кассеты, или конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> и приливают 50 см<sup>3</sup> 0,2 М раствора HCl. Содержимое колбы перемешивают мешалкой в течение 1 мин, дают отстояться 10–15 мин. После этого вновь тщательно взбалтывают и фильтруют. Первые порции фильтрата отбрасывают. Извлечение фосфора и калия из почвы проводят при температуре  $(18 \pm 3)$  °С. Фильтраты используют для определения фосфора и калия.

**Приготовление вытяжек из торфяных и органических горизонтов почв.** Пробы почвы массой 1 г взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, пересыпают в емкости, установленные в десятипозиционные кассеты, или конические колбы. К пробам приливают дозатором или цилиндром 50 см<sup>3</sup> 0,2 М раствора HCl. Почву с раствором перемешивают мешалкой в течение 1 мин и оставляют на 15 мин. После этого суспензию фильтруют через бумажные фильтры. Фильтраты используют для определения фосфора и калия.

**Определение фосфора.** Отбирают дозатором или пипеткой по 5 см<sup>3</sup> фильтратов и растворов сравнения. К пробам приливают дозатором или цилиндром по 95 см<sup>3</sup> реактива Б. Окрашенные растворы фотометрируют не ранее чем через 10 мин в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 5–10 мм относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 710 нм или используя красный светофильтр с максимумом пропускания в области 600–750 нм.

Допускается пропорциональное уменьшение объема фильтрата и окрашивающего реактива при погрешности дозирования не более 1 %.

**Определение калия.** Калий определяют непосредственно из приготовленной вытяжки, помещая раствор в стаканчик вместимостью 5–7 см<sup>3</sup> и фотометрируя на пламенном фотометре, используя светофильтр с максимумом пропускания в области 766–770 нм.

Содержание фосфора и калия в анализируемых почвах находят по рабочей шкале образцовых растворов непосредственно в миллиграммах Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> и К<sub>2</sub>О на 1 кг почвы (табл. 10.2).

Таблица 10.2. Шкала для определения подвижного фосфора и калия по методу Кирсанова

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем исходного раствора фосфата, см <sup>3</sup>	0	2,5	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0	25,0
Концентрация Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub> : в растворах сравнения, мг/дм <sup>3</sup>	0	5	10	15	20	30	40	50
в пересчете на почву, мг/кг: для минеральных почв	0	25	50	75	100	150	200	250
для торфяно-болотных и органических горизонтов почв	0	250	500	750	1 000	Не применяется		
Концентрация К <sub>2</sub> О: в растворах сравнения мг/дм <sup>3</sup>	0	10	20	30	40	60	80	100
в пересчете на почву, мг/кг: для минеральных почв	0	50	100	150	200	300	400	500
для торфяных и органических горизонтов почв	0	500	1 000	1 500	2 000	Не применяется		

**Приготовление шкалы образцовых растворов фосфора и калия.** Первоначально готовят исходный образцовый раствор, для чего на аналитических весах отвешивают 1,918 г калия фосфорнокислого однозамещенного и 2,113 г калия хлористого, взвешенных с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в 0,2 М растворе соляной кислоты и доводят объем в мерной колбе до 1 000 см<sup>3</sup>. Полученный раствор тщательно перемешивают. Он содержит 1 мг Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> и 2 мг К<sub>2</sub>О в 1 см<sup>3</sup>. Из этого раствора готовят рабочую шкалу образцовых растворов. Для этого в мерные колбы вместимостью 500 см<sup>3</sup> помещают указанные в табл. 10.2 объемы раствора, доводят их до метки экстрагирующим

раствором и тщательно перемешивают. Растворы сравнения допускаются использовать в течение 1 мес. Окрашивание растворов сравнения при определении фосфора проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ним.

Для приготовления реактива А 6 г молибденовокислого аммония взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды; 0,15 г сурьмяновиннокислого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Оба раствора готовят при слабом нагревании. Охлажденные растворы приливают к 500 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты с концентрацией 2,5 моль/дм<sup>3</sup>. Раствор тщательно перемешивают, доводят объем его дистиллированной водой до 1 000 см<sup>3</sup> и снова перемешивают. Реактив хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла.

Для приготовления реактива Б на аналитических весах отвешивают 1 г аскорбиновой кислоты с точностью до 0,01 г и растворяют в 170 см<sup>3</sup> реактива А, предварительно налитого в мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup>, доводят объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Раствор готовят в день проведения анализа.

### **Лабораторная работа 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПОДВИЖНОСТИ ФОСФОРА ПО МЕТОДУ СКОФИЛДА (2 часа)**

**Реактивы:** 1. Экстрагирующий раствор 0,01 М СаСl<sub>2</sub>: запасной раствор 0,01 М СаСl<sub>2</sub>: 22 г соли СаСl<sub>2</sub> · 6Н<sub>2</sub>О растворяют в 300 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, затем доводят его объем до 1 000 см<sup>3</sup> и перемешивают. Для приготовления рабочего раствора 0,01 М СаСl<sub>2</sub> берут 100 см<sup>3</sup> запасного раствора СаСl<sub>2</sub>, доливают водой до 1 000 см<sup>3</sup> и перемешивают. Раствор используют для приготовления почвенных вытяжек.

В запасном растворе СаСl<sub>2</sub> определяют концентрацию кальция трилонометрическим методом. Если концентрация СаСl<sub>2</sub> не соответствует 0,01 М, то при приготовлении рабочего раствора рассчитывают необходимое количество запасного раствора СаСl<sub>2</sub>, которое необходимо взять, чтобы получить 0,01 М концентрацию СаСl<sub>2</sub> в рабочем растворе.

2. Реактив А (смесь комплексообразователя и катализатора): 12 г молибдата аммония растворяют в 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при нагревании. В 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды растворяют 0,2908 г

сурьяно-виннокислого калия ( $(K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot H_2O)$ ). Эти два растворенных реактива вливают в 1 дм<sup>3</sup> 5 н.  $H_2SO_4$  (140 см<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  плотностью 1,84 в 1 дм<sup>3</sup>), помещенной в мерную колбу вместимостью 2 дм<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и хранят в склянке из темного стекла.

3. Реактив Б (смесь комплексообразователя и восстановителя): растворяют 1,056 г аскорбиновой кислоты в 200 см<sup>3</sup> реактива А и перемешивают. Реактив годен в течение 24 ч.

О степени подвижности фосфатов в почве (фактор «интенсивности») можно судить по способности твердых фаз отдавать в раствор ее ионы фосфора. Мерилем этой способности является установление концентрации фосфора в почвенном растворе. Но проводить выделение почвенного раствора практически очень сложно, поэтому предложено использовать водные и слабосоленые вытяжки при узком отношении почвы к раствору, что позволяет получить данные, близкие к концентрации фосфора в почвенном растворе.

Некоторые почвы в силу своих природных особенностей, обусловленных характером протекающих в них почвообразовательных процессов, содержат высокие количества кислоторастворимого фосфора. На таких почвах метод Кирсанова дает завышенные результаты. Не дает он объективной оценки содержания доступного для растений количества усвояемых в почве фосфатов и в подпахотных горизонтах дерново-подзолистых суглинистых почв. В данных случаях более надежные результаты дает определение показателя степени подвижности почвенных фосфатов.

**Сущность метода.** Метод основан на определении концентрации ортофосфата в вытяжке 0,01 М  $CaCl_2$  при отношении почвы к раствору 1:5. Метод предложен для определения фактора «интенсивности» фосфатов в кислых, нейтральных и карбонатных почвах. В Беларуси принята следующая градация по обеспеченности почв фосфором по методу Скофилда, мг  $P_2O_5$  на 1 дм<sup>3</sup>: 1) низкое – менее 0,1; 2) среднее – 0,1–0,2; 3) повышенное – 0,21–0,60; 4) высокое – 0,61–2,00; 5) очень высокое – более 2,0.

**Проведение анализа.** Помещают 20 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром 1–2 мм, в плоскодонные колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> 0,01 М  $CaCl_2$ , взбалтывают в течение 5 мин и фильтруют через плотные беззольные фильтры (синяя, белая лента), перенося на фильтр как можно больше почвы, чтобы закрыть его. Первые порции фильтрата сливают.

Помещают 20–40 см<sup>3</sup> прозрачного фильтрата в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> и далее определение фосфата проводят по методу Мерфи – Райли, Труога – Мейера.

При использовании метода Мерфи – Райли к аликвотной части исследуемого раствора добавляют 8 см<sup>3</sup> реактива Б для образования синей фосфорно-молибденовой кислоты (ФМК), доводят им объем до метки, перемешивают и спустя 10 мин в течение 24 ч фотометрируют окрашенные растворы в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 30–50 мм при длине волны 710 нм или используя красный светофильтр с максимумом пропускания в области 600–750 нм.

Для определения фосфора строят шкалу образцовых растворов, добавляя аликвоты рабочего образцового раствора, соответствующие 0,005; 0,01; 0,02; 0,03 и 0,04 мг Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> в 50 см<sup>3</sup>. Образцовые растворы окрашивают точно так же, как и испытуемые растворы, и фотоколориметрируют затем на фотоэлектроколориметре. Полученные данные выражают в миллиграммах Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> на 1 дм<sup>3</sup> раствора.

## **Лабораторная работа 12. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО ФОСФОРА И КАЛИЯ В ПОЧВЕ (6 часов)**

**Приборы и материалы:** 1. Фотоэлектроколориметр или другие аналогичные приборы, позволяющие работать в интервале длин волн 360–420 нм и выше 650 нм.

2. Фотометр пламенный со светофильтрами, пропускающими аналитические линии калия 766,5 и 769,9 нм.

3. Плитка электрическая или колбонагреватель.

4. Плитка электрическая с закрытой эбонитовой поверхностью.

5. Печь муфельная с терморегулятором, температурой нагрева до 1 000 °С; шкаф сушильный с терморегулятором.

6. Баня водяная.

7. Весы лабораторные 2-го класса точности с предельной нагрузкой 200 г и весы лабораторные с предельной нагрузкой 500 г.

8. Очки защитные.

9. Перчатки резиновые кислото- и щелочестойкие.

10. Палочки, пестики, промывалки стеклянные.

11. Стекла часовые.

12. Ступка яшмовая или халцедоновая с пестиком.

13. Сита с отверстиями диаметром 1 и 2 мм.

14. Асбест листовой толщиной 0,5 см.

15. Бумага фильтровальная.

16. Фильтры беззольные с белой и синей лентами.
  17. Бюретки из полиэтилена с погрешностью дозирования  $\pm 0,25 \text{ см}^3$ .
  18. Дозаторы ШД-115 и ДАЖ-115 или бюретки и пипетки 2-го класса точности.
  19. Колбы и цилиндры мерные наливные.
  20. Стаканы, воронки, колбы плоскодонные и Кьельдаля.
  21. Тигли фарфоровые высотой 4–5 см.
  22. Чашки из фторопласта с крышками, диаметром 5–9 см.
- Реактивы:**
1. Вода дистиллированная.
  2. Алюминий серноокислый; алюминий хлористый 6-водный, х. ч.; аммиак водный, раствор с массовой долей 10 %.
  3. Аммоний ванадиевоокислый; аммоний молибденовоокислый; аммоний углекислый, раствор с массовой долей 10 %.
  4. Аммоний хлористый, х. ч.; калий сурьмяно-винноокислый.
  5. Калий фосфорнокислый однозамещенный, х. ч.
  6. Калий хлористый, х. ч.
  7. Кальций углекислый, х. ч.
  8. Кислота азотная, раствор с объемной долей 50 и 5 %.
  9. Кислота аскорбиновая, раствор с массовой долей 1 %; готовят в день анализа.
  10. Кислота серная, раствор  $2,5 \text{ моль/дм}^3$ , раствор с массовой долей 10 %.
  11. Кислота соляная, раствор  $0,025 \text{ моль/дм}^3$ , раствор с объемной долей 50 %.
  12. Кислота фтористоводородная; кислота хлорная, раствор с массовой долей 50 %; метиловый красный, спиртовой раствор с массовой долей 0,4 %.
  13. Фенолфталеин, спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %.
  14. Раствор с массовой концентрацией пятиоксида фосфора  $0,1 \text{ мг/см}^3$ :  $(1\ 917 \pm 0,0015) \text{ г}$  фосфорнокислого однозамещенного калия растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и переносят раствор в мерную колбу вместимостью  $1\ 000 \text{ см}^3$ . Добавляют  $10 \text{ см}^3$  раствора с массовой долей серной кислоты 10 %, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора 2 мес.
  15. Раствор с массовой концентрацией пятиоксида фосфора  $0,01 \text{ мг/см}^3$ : раствор с массовой концентрацией пятиоксида фосфора  $0,1 \text{ мг/см}^3$  разбавляют в мерной колбе дистиллированной водой в 10 раз. Хранят раствор не более 5 дней.

16. Раствор с массовой концентрацией калия  $500 \text{ мкг/см}^3$ :  $(0,9533 \pm 0,0015)$  г хлористого калия растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью  $1\ 000 \text{ см}^3$ , доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора 1 мес.

17. Смешанный молибденосурьмяный окрашивающий реактив: 6 г молибденовокислого аммония и 0,15 г сурьмяно-виннокислого калия растворяют в  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, нагретой до  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Если необходимо, то фильтруют. Раствор охлаждают до комнатной температуры, добавляют  $500 \text{ см}^3$  серной кислоты с молярной концентрацией  $2,5 \text{ моль/дм}^3$  и доливают дистиллированной водой до  $1\ 000 \text{ см}^3$ . В темной склянке раствор можно хранить до 1 мес.

18. Раствор А: 10 г молибденовокислого аммония растворяют в  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, нагретой до  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . К раствору медленно при перемешивании добавляют  $2 \text{ см}^3$  концентрированной азотной кислоты и охлаждают его до комнатной температуры, если необходимо, фильтруют.

19. Раствора Б: 0,30 г ванадиевокислого аммония растворяют в  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, нагретой до  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют  $50 \text{ см}^3$  раствора с объемной долей азотной кислоты 5 %.

20. Смешанный молибденованадатный окрашивающий реактив: к раствору Б небольшими порциями, при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой, приливают раствор А. Затем к смеси добавляют  $10 \text{ см}^3$  концентрированной азотной кислоты и снова перемешивают раствор стеклянной палочкой. В темной склянке раствор можно хранить 1 мес.

21. Суспензия гидроксида алюминия: в  $200 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, подкисленной соляной кислотой до изменения окраски индикаторной бумаги, соответствующей рН 2–3, и нагретой до  $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ , растворяют 100 г сернокислого алюминия или 100 г хлористого алюминия; если необходимо, фильтруют. В прозрачный раствор небольшими порциями добавляют, при перемешивании стеклянной палочкой, раствор с массовой долей углекислого аммония 10 % до прекращения выпадения осадка, а затем еще избыток  $1\text{--}2 \text{ см}^3$ . Суспензию охлаждают до комнатной температуры и используют для пропитывания беззольных фильтров с синей лентой.

22. Серия растворов сравнения для определения фосфора по молибденофосфорной сини: в восемь мерных колб вместимостью по

100 см<sup>3</sup> каждая из бюретки наливают разные объемы раствора с массовой концентрацией пятиоксида фосфора 0,01 мг/см<sup>3</sup>: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 см<sup>3</sup>. В каждую колбу до <sup>3</sup>/<sub>4</sub> объема наливают соляную кислоту с молярной концентрацией (HCl) = 0,025 моль/л. Далее проводят все операции, как изложено при описании указанного метода определения фосфора в почве.

23. Серия растворов сравнения для определения фосфора молибдено-ванадатным методом: в семь мерных колб вместимостью по 50 см<sup>3</sup> из бюретки наливают разные объемы раствора с массовой концентрацией пятиоксида фосфора 0,1 мг/см<sup>3</sup>: 0; 0,5; 1,0; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 см<sup>3</sup>. Затем в каждую колбу приливают по 2,5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты. Далее проводят все операции, как указано при описании данного метода определения фосфора в почве.

24. Серия растворов сравнения для определения калия методом фотометрии пламени: в шесть мерных колб вместимостью по 100 см<sup>3</sup> из бюретки наливают разные объемы раствора с массовой концентрацией калия 500 мкг/см<sup>3</sup>: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 см<sup>3</sup>. При разложении почвы фтористоводородной кислотой в каждую колбу добавляют по 1,3 см<sup>3</sup> раствора с объемной долей соляной или азотной кислоты 50 %. Затем в каждую колбу вводят рассчитанный объем раствора с массовой долей аммиака 10

**Проведение анализа.** *Разложение почвы фтористоводородной кислотой для определения калия и фосфора в одной навеске.* Все работы с фтористоводородной кислотой проводят в вытяжном шкафу в резиновых перчатках. Вытяжная система должна иметь хорошую вентиляцию. Стеклообразную поверхность вытяжных шкафов необходимо смазывать парафином или вазелином.

Навеску почвы массой 1,0–2,0 г, взвешенную на лабораторных весах, помещают в предварительно взвешенный фарфоровый тигель высотой 4–5 см. Тигель с почвой помещают в холодную муфельную печь и постепенно нагревают до 500 °С. При этой температуре почву прокаливают в течение 3 ч до озоления органического вещества, а затем охлаждают до комнатной температуры. Прокаленную почву количественно переносят во фторопластовую чашку. Оставшиеся частицы почвы смывают с тигля 1–2 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и также переносят в чашку.

В чашку из бюреток приливают 15 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты и 5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и закрывают ее крышкой из фторопласта. Чашку помещают на электроплитку, покрытую слоем асбеста, и нагревают в течение 30 мин, после чего с чашки снимают крышку и выпаривают кислоты почти досуха. Затем в чашку добавляют еще 1 см<sup>3</sup> концентрированной азотной и 10 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислот и повторяют всю операцию. Почву необходимо обработать фтористоводородной и азотной кислотами еще раз, если при выпаривании второй порции на дне чашки остались неразложившиеся частицы почвы.

После полного разложения почвы содержимое чашки выпаривают досуха. Сухой остаток в чашке два раза обрабатывают концентрированной азотной кислотой, взятой по 10 см<sup>3</sup>, каждый раз выпаривая кислоту досуха, чтобы удалить фторид-ион.

При определении фосфора методом молибденофосфорной сини остаток в чашке растворяют в соляной кислоте (раствор с объемной долей 50 %), молибденованадатным методом – в азотной кислоте (раствор с объемной долей 50 %). Для растворения остатка в чашку приливают 5 см<sup>3</sup> соответствующей кислоты, закрывают часовым стеклом и нагревают на электроплитке в течение 5 мин. Затем снимают стекло, приливают 15 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды и содержимое чашки фильтруют через беззольный фильтр в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Чашку, стекло и фильтр промывают несколько раз горячей дистиллированной водой с 1–2 каплями соответствующей кислоты.

Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. В растворе определяют фосфор и калий. Одновременно проводят контрольный анализ без почвы.

*Разложение почвы спеканием без применения платиновой посуды по методу Бурьянова для определения калия.* Навеску почвы массой 0,20–0,25 г, взвешенную на лабораторных весах, переносят в чистую яшмовую или халцедоновую ступку с гладкой поверхностью. Добавляют равное количество хлористого аммония и тщательно перетирают смесь пестиком. Затем к смеси порциями добавляют 2 г углекислого кальция, тщательно перетирая его с почвой. На дно фарфорового тигля высотой 4–5 см помещают 3–4 прокладки в виде кружков, вырезанных из сухого беззольного фильтра с синей лентой, пропитанного суспензией гидроокиси алюминия (реактив 21). Затем в тигель помещают сухой бумажный конус, пропитанный той же суспензией. Для приготовления прокладок плотные беззольные фильтры с синей лентой по одному опускают в суспензию гидроокиси алюминия и, не давая стечь осадку, помещают в сушильный шкаф на фильтровальную бумагу, просушивают их при температуре не выше 70 °С.

Для приготовления прокладок в виде конусов два фильтра складывают вместе, свертывают в виде конуса, подгоняют по размеру тигля, в котором будет происходить спекание, и опускают в суспензию. При последующем высушивании в сушильном шкафу конус не должен терять свою форму. Для приготовления более плотной прокладки допускается вторичная обработка в суспензии уже пропитанного и высушенного конуса или фильтра. Размер прокладок-кружков должен соответствовать диаметру дна тигля. В конус переносят почву, перетертую с плавнем.

Тигель осторожно постукивают о поверхность стола для уплотнения смеси почвы с плавнем. Чтобы на ступке не оставалось частичек почвы, в нее снова помещают 0,5 г углекислого кальция и, пользуясь пестиком, тщательно протирают поверхность ступки. Углекислый кальций из ступки переносят в конус и распределяют сверху смеси почвы с плавнем. Тигель ставят в холодную муфельную печь с терморегулятором, постепенно нагревают до 250–300 °С и выдерживают при этой температуре в течение 30 мин. Затем увеличивают нагрев и прокаливают тигель при температуре 800–900 °С в течение 1–1,5 ч.

Готовый спек охлаждают, вынимают из тигля и переносят в стакан, куда приливают 25–30 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды. Стакан

ставят на горячую водяную баню и через 15–20 мин стеклянным пес­тиком осторожно измельчают спек в однородную массу. Если частич­ки спека разминаются с трудом, то нагревание на бане повторяют, а затем продолжают измельчение спекшейся массы. Стеклянный пес­тик в течение всей операции из стакана не вынимают. Раствор из ста­кана фильтруют через беззольный фильтр с белой лентой, не перенося основную массу осадка на фильтр. Фильтрат собирают в стакан вме­стимостью 500 см<sup>3</sup>. Осадок промывают порциями горячей дистилли­рованной воды по 25 см<sup>3</sup>, каждый раз сливая на фильтр отстоявшуюся жидкость, по возможности не взмучивая осадка. Собирают 400 см<sup>3</sup> фильтрата, который используют для определения калия методом фо­тометрии пламени.

Чтобы проверить полноту спекания, осадок в стакане и на фильтре растворяют в 10–15 см<sup>3</sup> соляной кислоты (раствор с объемной долей 50 %) при нагревании на водяной бане в вытяжном шкафу. При пол­ном спекании в стакане должны отсутствовать песчинки, которые изда­ют скребуший звук при перемешивании раствора стеклянным пес­тиком. После проверки раствор отбрасывают. Если спекание неполное, то операцию разложения почвы повторяют. Одновременно проводят контрольный анализ без почвы.

*Разложение почвы обработкой кислотами для определения фос­фора по методу Гинзбург.* Навеску почвы массой от 0,5 до 1,0 г взве­шивают на лабораторных весах и переносят в колбу Кьельдаля или плоскодонную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Почву смачивают несколькими каплями дистиллированной воды и приливают 8 см<sup>3</sup> кон­центрированной серной кислоты и 0,5–0,8 см<sup>3</sup> раствора с массовой долей хлорной кислоты 50 %. Горло колбы закрывают маленькой вор­онкой, которая служит холодильником, и оставляют на 30–60 мин или на ночь. Разложение почвы кислотами в присутствии хлорной ки­слоты необходимо вести в защитных очках. Колбу ставят на колбо­нагреватель или на электрическую плитку в вытяжной шкаф и нагре­вают раствор до кипения. Разложение почвы ведут до тех пор, пока раствор над осадком почвы не станет бесцветным, после чего продол­жают нагревание еще 5–10 мин. При полном разложении остаток поч­вы должен стать белесого цвета со слегка желтоватым или сероватым оттенком. После полного разложения почвы раствор охлаждают и в колбу осторожно по стенке приливают 20–30 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Суспензию перемешивают и вместе с остатком почвы переносят в мерную колбу вместимостью 200 или 250 см<sup>3</sup>. Колбу, в которой вели

разложение, несколько раз обмывают теплой дистиллированной водой, приливая ее к основному раствору в мерной колбе. Раствор охлаждают до комнатной температуры, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Затем фильтруют его через сухой фильтр с белой лентой в чистую сухую колбу. Осадок не промывают и отбрасывают. В фильтрате определяют фосфор фотометрическим методом. Одновременно проводят контрольный анализ с одними реактивами без почвы.

*Определение фосфора по молибденофосфорной сини.* Из солянокислого фильтрата, полученного после разложения почвы фтористоводородной кислотой, или из фильтрата, полученного после разложения почвы по методу Гинзбург, берут 5 см<sup>3</sup> раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, разбавляют дистиллированной водой до  $\frac{3}{4}$  объема колбы и медленно, при перемешивании круговыми движениями, в колбу вливают 16 см<sup>3</sup> смешанного молибденосурьмяного окрашивающего реактива (реактив 17). Через 1–2 мин добавляют 2 см<sup>3</sup> свежеприготовленного раствора с массовой долей аскорбиновой кислоты 1 % и снова хорошо перемешивают круговыми движениями. Раствор доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют на 10–15 мин для образования устойчивой окраски. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют относительно нулевого раствора при длине волны 650 нм и выше. Одновременно проводят контрольный анализ на чистоту реактивов.

*Определение фосфора в виде молибдено-ванадатфосфорного соединения.* Из азотнокислого фильтрата, полученного после разложения почвы фтористоводородной кислотой, или из фильтрата, полученного после разложения почвы по методу Гинзбург, берут 25 см<sup>3</sup> раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Добавляют 2,5 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и разбавляют раствор дистиллированной водой до 30–35 см<sup>3</sup>. Затем медленно вводят 10 см<sup>3</sup> окрашивающего молибденованадатного реактива (реактив 20), доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют на 10–15 мин для образования устойчивой окраски. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют относительно нулевого раствора при длине волны 360–420 нм. Одновременно проводят контрольный анализ на чистоту реактивов.

При определении фосфора обоими методами допускается увеличение или уменьшение объемов анализируемого раствора при условии, чтобы погрешность дозирования не превышала  $\pm 0,05$  см<sup>3</sup> и чтобы об-

щий объем окрашенного раствора оставался таким, как указано при описании метода.

*Определение калия.* Из фильтрата, полученного после разложения почвы фтористоводородной кислотой, берут 25 см<sup>3</sup> раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают дистиллированной водой до половины колбы и добавляют 1 каплю спиртового раствора с массовой долей метилового красного 0,4 %. Затем в колбу по каплям, при перемешивании круговыми движениями, вводят раствор с массовой долей аммиака 10 % до перехода окраски индикатора в желтую и выпадения обильного осадка гидроксидов. После этого содержимое колбы доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают и оставляют на 20–30 мин, чтобы осадок осел на дно колбы. Осторожно, не взмучивая осадка, сливают прозрачный отстоявшийся раствор в сухой стаканчик вместимостью 25 см<sup>3</sup> и вводят раствор в распылитель пламенного фотометра. Одновременно проводят контрольный анализ.

Фильтрат, полученный после разложения почвы по методу Бурьянова, нагревают в стакане до 70–80 °С, добавляют 1–2 капли фенолфталеина и по каплям, перемешивая раствор стеклянной палочкой, вводят раствор с массовой долей аммиака 25 % до явно розовой окраски. После этого для осаждения избытка кальция приливают 35 см<sup>3</sup> раствора с массовой долей углекислого аммония 10 %, перемешивают, кипятят полученный раствор в течение 5 мин и оставляют на 30 мин на горячей водяной бане. Затем раствор охлаждают и отфильтровывают осадок через беззольный фильтр с белой лентой. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, осадок промывают 8–10 раз холодной прокипяченной дистиллированной водой, собирая промывные воды в ту же колбу; осадок отбрасывают. Раствор в мерной колбе доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Наливают раствор в сухой стаканчик вместимостью 25 см<sup>3</sup> и определяют калий на пламенном фотометре. Одновременно проводят контрольный анализ.

**Обработка результатов.** *Расчет валового фосфора.* Для расчета валового фосфора в почве строят градуировочные графики: по оси ординат откладывают величины измеренных оптических плотностей в растворах сравнения, приготовленных по реактивам 44 и 45, а по оси абсцисс – соответствующие массовые концентрации пятиоксида фосфора: для определения по молибденофосфорной сини – 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 мг/см<sup>3</sup>; для определения молибденованадатным методом – 1,0;

2,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0 мкг/см<sup>3</sup>. Градуировочные графики строят в день анализа так, чтобы усредняющая линия проходила как можно ближе к точкам, полученным в результате единичного измерения растворов сравнения. По графику находят массовые концентрации пятиоксида фосфора во взятом для анализа растворе и вычисляют валовой фосфор в почве (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, %) по формуле

$$P_2O_5 = \frac{C \cdot V_1 \cdot 100 \cdot V_3}{1\,000\,000 \cdot V_2 \cdot m} = \frac{C \cdot V_1 \cdot V_3}{10\,000 \cdot V_2 \cdot m},$$

где  $C$  – массовая концентрация пятиоксида фосфора, найденная по графику, мкг/см<sup>3</sup>;

$V_1$  – объем раствора после разложения почвы, см<sup>3</sup>;

100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы;

$V_3$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>;

1 000 000 – коэффициент пересчета микрограммов в граммы;

$V_2$  – объем раствора, взятый на анализ, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса сухой почвы, г.

Из полученного результата вычитают результат контрольного анализа.

*Расчет валового калия.* Для расчета валового калия в почве строят градуировочный график: по оси абсцисс откладывают массовые концентрации калия в растворах сравнения, приготовленных по реактиву 46: 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 мкг/см<sup>3</sup>, а по оси ординат – соответствующие им показания фотометра в микроамперах. Градуировочный график строят в день анализа. По графику находят массовую концентрацию калия в микрограммах на сантиметр кубический анализируемого раствора и вычисляют валовой калий в почве (K<sub>2</sub>O, %) по формуле

$$K_2O = \frac{C \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot 100 \cdot 1,203}{V_2 \cdot m \cdot 1\,000\,000} = \frac{C \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot 1,203}{V_2 \cdot 10\,000 \cdot m},$$

где  $C$  – массовая концентрация калия, найденная по графику, мкг/см<sup>3</sup>;

$V_1$  – объем раствора после разложения почвы, см<sup>3</sup>;

$V_3$  – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>;

100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы;

1,203 – коэффициент пересчета на оксид калия;

$V_2$  – объем раствора после разложения почвы, см<sup>3</sup>;

$m$  – масса сухой почвы, г;

1 000 000 – коэффициент пересчета микрограммов в граммы.

Из полученного результата вычитают результат контрольного анализа.

Массу сухой почвы ( $m$ ) вычисляют по формуле

$$m = \frac{m_1}{1 + 0,01 \cdot W_{\Gamma}},$$

где  $m$  – масса воздушно-сухой почвы, г;

$W_{\Gamma}$  – гигроскопическая влага, %.

### **Лабораторная работа 13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ФОСФАТОВ В ПОЧВЕ ПО МЕТОДУ ЧИРИКОВА, ВАРИАНТ ШКОНДЕ (4 часа)**

**Приборы:** сито с ячейками диаметром 0,25 мм; фотоэлектроколориметр; встряхиватель; весы лабораторные; водяная баня; электрическая плитка с закрытой спиралью; термометр; воронки Бюхнера или нутч-фильтры № 4; фильтры плотные (синяя лента); колбы конические вместимостью 100 см<sup>3</sup>; колбы плоскодонные вместимостью 50 и 100 см<sup>3</sup>; колбы мерные вместимостью 50, 100, 200 и 1 000 см<sup>3</sup>; цилиндры мерные вместимостью 100 см<sup>3</sup>; пипетки вместимостью 5, 10 и 20 см<sup>3</sup>; бюретки вместимостью 25 и 50 см<sup>3</sup>; стаканы химические вместимостью 50 и 100 см<sup>3</sup>.

**Реактивы:** 1. Вода, насыщенная CO<sub>2</sub> до концентрации 0,025–0,030 М: пропускают диоксид углерода из баллона (или аппарата Киппа) через дистиллированную воду до тех пор, пока на титрование 50 см<sup>3</sup> этой воды не будет расходоваться 26–28 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора NaOH. Углекислую вытяжку готовят в день проведения анализа.

2. Раствор 0,5 М уксусной кислоты: мерным цилиндром (под тягой) берут 30 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты, приливают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> с предварительно налитой дистиллированной водой (600–700 см<sup>3</sup>) и доводят объем до метки.

3. Раствор 0,5 М соляной кислоты: в мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> предварительно наливают 600–700 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, затем мерным цилиндром (под тягой) приливают 41 см<sup>3</sup> концентрированной HCl плотностью 1,19, объем раствора доводят водой до метки, колбу закрывают пробкой и раствор хорошо перемешивают.

Концентрацию приготовленных кислот проверяют титрованием по фенолфталеину соответствующим титрованным раствором щелочи. При необходимости изменения концентрации растворы кислот корректируют, добавляя соответствующие количества воды, кислоты или щелочи.

**Значение анализа.** Определение различных фракций и форм фосфатов по Чирикову позволяет непосредственно учесть долю органического фосфора почвы, а также выделить и количественно установить содержание в ней минеральных фосфатов, в разной степени доступных растениям.

**Сущность метода.** В основе метода лежит принцип определения фосфатов путем воздействия на навески почвы (последовательно или параллельно) различными по крепости кислотами (0,03 М  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; 0,5 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,5 М  $\text{HCl}$ ). В результате в раствор переходят отдельные группы соединений почвенных фосфатов, различающихся соответственно по растворимости и доступности растениям. По разности между содержанием валового фосфора в почве и суммой извлеченных минеральных и органических форм фосфора из нее рассчитывают содержание труднорастворимых фосфатов почвы. Фосфор в приготовленных вытяжках определяют фотокolorиметрически.

#### **Проведение анализа.**

*Приготовление вытяжек:* 1. Углекислая вытяжка (1-я группа фосфатов). Берут ( $2 \pm 0,01$ ) г почвы, просеянной через сито с ячейками диаметром 0,25 мм, помещают в коническую колбу вместимостью 100–150  $\text{см}^3$  и приливают 50  $\text{см}^3$  дистиллированной воды, насыщенной до 0,025–0,030 М  $\text{CO}_2$ . Суспензию взбалтывают на встряхивателе в течение 2 ч (или взбалтывают 1 ч и настаивают 24 ч) и затем фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу вместимостью 200  $\text{см}^3$ . Коническую колбу ополаскивают малыми порциями экстрагирующего раствора, чтобы остатки почвы были полностью перенесены на фильтр. Затем почву на фильтре в воронке промывают 2–3 раза порциями по 10  $\text{см}^3$  того же раствора и доводят объем раствора в колбе до метки. Колбу закрывают пробкой и перемешивают содержимое.

2. Уксуснокислая вытяжка (2-я группа фосфатов). Анализируемую пробу почвы массой ( $2 \pm 0,01$ ) г помещают в колбу вместимостью 100–150  $\text{см}^3$  и приливают мерным цилиндром 50  $\text{см}^3$  0,5 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , далее все операции по экстракции фосфатов проводят точно так же, как при приготовлении углекислой вытяжки.

3. Солянокислая вытяжка (3-я группа фосфатов). Из приготовленной для анализа воздушно-сухой почвы берут навеску массой ( $2 \pm 0,01$ ) г, помещают в коническую колбу вместимостью 100–150  $\text{см}^3$  и приливают мерным цилиндром 50  $\text{см}^3$  0,5 М раствора  $\text{HCl}$ ; далее поступают так же, как при приготовлении предыдущих вытяжек.

4. Аммонийная вытяжка. Почву на фильтре после солянокислой экстракции промывают 2–3 раза (по 7–10 см<sup>3</sup>) 0,5 М раствором HCl и переносят вместе с фильтром в колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, заливают 50 см<sup>3</sup> 3,0 М раствора NH<sub>4</sub>OH, энергично встряхивают для разрушения фильтра на части, закрывают пробкой-холодильником или клапаном Бунзена и ставят на водяную баню. Экстракцию ведут в течение 5 ч при температуре 70–80 °С. Затем почву с раствором количественно переносят через воронку в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup> и доводят до метки 3,0 М раствором NH<sub>4</sub>OH, содержимое колбы перемешивают и фильтруют через плотный беззольный фильтр с синей лентой на воронке Бюхнера или через стеклянную фильтрующую воронку (нутч-фильтр № 4). Перед использованием фильтрующей воронки ее следует погрузить (для смачивания капилляров фильтра) в аммиачную вытяжку. По окончании фильтрования берут 10–20 см<sup>3</sup> прозрачного фильтрата, переносят в плоскодонную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и осаждают гуминовые кислоты, добавляя по каплям 2,0 М (4,0 н.) раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до выпадения хлопьев. Окончив осаждение гуминовых кислот, колбу с фильтратом ставят на электроплитку с закрытой спиралью и выпаривают содержимое досуха, не перемешивая. Затем к сухому остатку в колбе приливают 3–5 см<sup>3</sup> раствора концентрированной HClO<sub>4</sub> и нагревают до обесцвечивания раствора.

Содержимое колбы охлаждают, количественно переносят раствор (ополаскивая колбу 2–3 раза водой) через воронку в мерную колбу вместимостью 50 (100) см<sup>3</sup>, дистиллированной водой доводят объем до метки, колбу закрывают и содержимое ее перемешивают. После этого отбирают дозатором (мерной пипеткой) 5–20 см<sup>3</sup> приготовленной вытяжки в другую мерную колбу вместимостью 50 (100) см<sup>3</sup>, разбавляют дистиллированной водой (до половины объема колбы), нейтрализуют по β-динитрофенолу. Объем доводят до метки дистиллированной водой, колбу закрывают пробкой и содержимое ее перемешивают. В приготовленных вытяжках фосфор определяют колориметрически (см. определение подвижного фосфора по Кирсанову).

**Вычисление и оценка фракций фосфора в почве.** После определения содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в полученных вытяжках проводят вычисление содержания фракций в анализируемой почве (табл. 13.1).

Таблица 13.1. Классификация фосфатов почвы по растворимости

Группа фосфатов	Предполагаемые группы фосфора
1. Растворимые в 0,02–0,03 М растворе $\text{H}_2\text{CO}_3$	Фосфаты щелочных металлов и $\text{NH}_4$ , кислые фосфаты $\text{CaHPO}_4$ , $\text{MgHPO}_4$ , часть $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (преимущественно свежесаженные)
2. Растворимые в 0,5 М растворе $\text{CH}_3\text{COOH}$	Разноосновные фосфаты Са (ди-, три- и окта-кальцийфосфаты), часть $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$ – фосфориты и апатиты, а также основные фосфаты алюминия
3. Растворимые в 0,5 М растворе $\text{HCl}$	Высокоосновные фосфаты Са (фосфориты и апатиты), фосфаты алюминия и железа
4. Растворимые в 3,0 М растворе $\text{NH}_4\text{OH}$	Нуклеины, нуклеопотеиды, комплексные соединения фосфатов и гуминовых кислот, кристаллические фосфаты $\text{FePO}_4$ , $\text{AlPO}_4$
5. Фосфаты, нерастворимые в предыдущих вытяжках	Фосфаты невыветрившихся минералов материнской породы

1. Фосфаты 1-й группы (наиболее доступные растениям) определяют по содержанию фосфора в  $\text{H}_2\text{CO}_3$ -вытяжке.

2. Фосфаты 2-й группы определяют по разности между содержанием фосфора в уксуснокислой и углекислой вытяжках.

3. Содержание фосфатов 3-й группы рассчитывают по разности между содержанием фосфора в солянокислой и уксуснокислой вытяжках.

4. Фосфаты 4-й группы определяют по содержанию фосфора в аммонийной вытяжке.

5. Фосфаты 5-й группы рассчитывают по разности между содержанием валового фосфора и суммой фосфатов, обнаруженных в солянокислой и аммонийной вытяжках.

Фосфаты первых трех групп являются основными источниками питания растений фосфором, поэтому они характеризуют обеспеченность почвы усвояемым фосфором.

Об обеспеченности почв доступным фосфором судят по содержанию фосфора в углекислой вытяжке черноземов и сероземов, в подзолистых, дерново-подзолистых и светло-серых лесных почвах – по содержанию  $\text{P}_2\text{O}_5$  в уксуснокислой вытяжке.

Содержание фосфора в 0,5 М солянокислой вытяжке дает сведения о запасе потенциально доступных фосфатов, восполняющих убыль легкоусвояемого фосфора почвы.

Фосфаты, растворимые в 3 М растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ , дают возможность оценить долю органических фосфатов почвы.

В то же время метод Чирикова не позволяет полностью извлечь фракцию минеральных фосфатов на кислых ферралитных почвах (красноземы, желтоземы, пойменные ожелезненные почвы и др.). На карбонатных почвах в 3-ю группу (0,5 М HCl-вытяжка) попадают труднорастворимые фосфаты кальция (типа октакальцийфосфатов, апатитов), что часто не принимается во внимание и приводит к ошибочным выводам о накоплении в этих почвах фосфатов оксидов железа и алюминия.

### **Лабораторная работа 14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ ФОСФАТОВ ПО МЕТОДУ С. К. ЧАНГА И М. Л. ДЖЕКсона (В МОДИФИКАЦИИ Д. Л. АСКИНАЗИ, К. Е. ГИНЗБУРГ, Л. С. ЛЕБЕДЕВОЙ) (5 часов)**

**Значение анализа.** В отличие от метода Чирикова, по мнению авторов, данный метод дает возможность определять не только минеральные фосфаты  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ , но и их формы, различающиеся по прочности связи и доступности растениям (табл. 14.1).

Таблица 14.1. Минеральные формы фосфатов почвы по методу Чанга – Джексона

Группа (фракция) фосфатов	Растворитель	Предполагаемые формы фосфора
I. Водорастворимые рыхлосвязанные	1,0 М $NH_4Cl$	Часть водорастворимых фосфатов
II. Фосфаты алюминия	0,5 М $NH_4F$ (рН 8,5)	$AlPO_4$ (типа варисцита, вавеллита и др.), кислые фосфаты Ca, Mg, часть $Ca_3(PO_4)_2$ , $FePO_4$ , часть органических фосфатов
III. Фосфаты железа	0,1 М NaOH	$FePO_4$ (типа стренгита, дифренита и др.), Al–P, органофосфаты – значительно
IV. Фосфаты кальция	0,25 М (0,5 н.) $H_2SO_4$	Разноосновные фосфаты кальция (ди-, три-, октакальцийфосфаты, апатит), Al–P, Fe–P
V. Восстановленно-растворимые Fe–P (окклюдируемые оксидами железа)	0,1 М (0,3 н.) $Na_3C_6H_5O + 1,0$ М $NaHCO_3 + 1$ г $Na_2S_2O_4$	Труднорастворимые Fe–P почвенных агрегатов и конкреций, разрушающихся в щелочной среде цитратной вытяжки, частично органофосфаты
VI. Окклюдируемые Al–P (рН 8,5)	0,5 М $NH_4F$	$AlPO_4$
VII. Окклюдируемые Al–Fe–P	0,1 М NaOH	$AlPO_4$ , $FePO_4$ (типа баррандита), органофосфаты
VIII. Фосфаты, нерастворимые в указанных растворителях	–	Фосфаты невымываемых минералов материнских пород

**Сущность метода** заключается в том, что одну и ту же навеску почвы последовательно обрабатывают различными растворителями, каждый из которых извлекает определенную форму фосфатов: рыхлосвязанные фосфаты, отдельно фосфаты алюминия (Al-P) и фосфаты железа (Fe-P), а также слаборастворимые формы фосфатов кальция (Ca-P)]. Отношение почвы к раствору 1:50.

В приготовленных вытяжках фосфор определяют колориметрически молибдатным методом. Метод не рекомендуется для нейтральных и слабокислых почв.

По мнению Д. Л. Аскинази, К. Е. Гинзбург и Л. С. Лебедевой, при определении растворимых и окклюдированных форм фосфатов Al и Fe (5-я группа) в дитионит-цитратную вытяжку в щелочной среде может переходить также часть органических фосфатов.

Данная фракция фактически представляет собой смесь трудно-растворимых форм фосфора неопределенного химического состава и малопригодна для характеристики фосфатного режима почвы. Кроме того, во фторидную вытяжку наряду с фосфатами алюминия переходят соединения Ca-P типа моно- и дикальцийфосфатов и др. Это часто приводит к ошибочным выводам о том, что основным источником питания растений фосфором на различных типах почвы служат фосфаты алюминия.

В этом методе отмечается также существенное вторичное осаждение фосфора в последовательных почвенных вытяжках. В итоге каждая последующая вытяжка может содержать фосфаты, извлеченные в предыдущей вытяжке. Все это необходимо учитывать при интерпретации аналитических данных, получаемых при использовании данного метода.

**Проведение анализа.** *Приготовление 1,0 М NH<sub>4</sub>Cl-вытяжки.* На глянцевой бумаге или кальке берут ( $1 \pm 0,01$ ) г почвы, просеянной через сито с ячейками диаметром 0,25 мм, переносят в центрифужную пластиковую пробирку вместимостью 60–80 см<sup>3</sup> и приливают 50 см<sup>3</sup> 1,0 М раствора NH<sub>4</sub>Cl. Если анализируют несколько почвенных проб, то пробирки перед центрифугированием уравнивают попарно на технических весах путем добавления в одну из них небольшого количества 1,0 М раствора NH<sub>4</sub>Cl. Пробирки закрывают корковыми пробками и взбалтывают на ротаторе в течение 30 мин. После чего их попарно (симметрично) помещают в гнезда центрифуги и центрифугируют 10 мин с частотой вращения 2–3 тыс. об/мин. Прозрачный раствор над почвой из центрифужных пробирок осторожно сливают

в колбы (стаканы) вместимостью 100–150 см<sup>3</sup>. Затем пипеткой отбирают 10–20 см<sup>3</sup> центрифугата (содержащего 0,003–0,040 мг Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>) в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> для колориметрического определения фосфора. Оставшийся центрифугат (раствор) выбрасывают, а почву в центрифужных пробирках используют для приготовления следующей (фтораммонийной) вытяжки.

*Приготовление 0,5 М NH<sub>4</sub>F-вытяжки.* К оставшейся в центрифужной пробирке почве приливают 50 см<sup>3</sup> 0,5 М раствора NH<sub>4</sub>F (рН 8,5), закрывают пробкой и взбалтывают на ротаторе в течение 1 ч. Затем, уравновесив пробирки экстрагирующим раствором (0,5 М NH<sub>4</sub>F), центрифугируют их 10 мин с частотой вращения 2–3 тыс. об/мин. Прозрачный центрифугат над почвой осторожно сливают в колбы (стаканы) вместимостью 100–150 см<sup>3</sup>, добавляют 0,1–0,2 г активированного угля (для обесцвечивания жидкости), взбалтывают и оставляют на 10–20 мин для отстаивания. Если за это время раствор не обесцветился, то добавляют еще 0,1 г активированного угля, взбалтывают и снова отстаивают 10–20 мин. Полученный раствор фильтруют через плотный фильтр в полиэтиленовую или предварительно пропарафинированную стеклянную посуду. Затем в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> берут пипеткой 5–10 см<sup>3</sup> фильтрата (вытяжки), приливают 20–25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавляют 10 см<sup>3</sup> 0,8 М раствора борной кислоты (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) для связывания фтора и содержимое колбы нейтрализуют по р-динитрофенолу (или фенолфталеину) 1,0 М раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до обесцвечивания раствора. Кислоту добавляют по капле пипеткой. Затем к нейтрализованному раствору приливают 2 см<sup>3</sup> комплексообразователя (сульфатмолибденовая жидкость), содержимое колбы перемешивают и добавляют 3–4 капли хлорида олова. Раствор в колбах доводят до метки водой, перемешивают и спустя 10–12 мин колориметрируют на ФЭК при красном светофильтре с длиной волны 650 нм в кюветах с толщиной просвечиваемого слоя 20 мм.

К остатку почвы в центрифужной пробирке приливают 25 см<sup>3</sup> насыщенного раствора NaCl (для промывания от предыдущего раствора), взбалтывают на ротаторе в течение 15 мин, затем центрифугируют 5 мин при частоте вращения 2–3 тыс. об/мин. Надосадочный раствор из пробирки сливают и выбрасывают. Оставшуюся в центрифужной пробирке почву используют для дальнейшего приготовления щелочной вытяжки.

*Приготовление 0,1 М (0,1 н.) NaOH-вытяжки.* К промытому в центрифужной пробирке остатку почвы приливают 50 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора

NaOH, пробирку закрывают корковой пробкой и содержимое ее взбалтывают на ротаторе в течение 2 ч, после чего отстаивают 18–20 ч. Отстоявшуюся суспензию центрифугируют 10 мин при частоте вращения 2–3 тыс. об/мин, предварительно уравновесив пробирки на технических весах 0,1 М раствором NaOH. Прозрачный центрифугат над почвой осторожно сливают из пробирки в колбу или химический стакан вместимостью 100–150 см<sup>3</sup>, к нему для коагуляции гуминовых кислот приливают по каплям 0,5 см<sup>3</sup> концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и добавляют 0,1–0,2 г активированного угля для устранения окраски фульвокислот. Смесь перемешивают, настаивают 10–20 мин и фильтруют через плотный фильтр. Затем в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> берут пипеткой 5–20 см<sup>3</sup> фильтрата, приливают произвольно 20–25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и содержимое колбы нейтрализуют по р-динитрофенолу 2 М раствором NaOH до появления желтого окрашивания. К нейтрализованному раствору добавляют 2 см<sup>3</sup> сульфатмолибденовой жидкости, перемешивают и прибавляют 2–3 капли восстановителя (2,5%-ный раствор SnCl<sub>2</sub>) или реактив Б (по методу Мерфи – Райли), снова перемешивают, доводят дистиллированной водой до метки и через 15–20 мин колориметрируют на ФЭК при красном светофильтре в кюветах с толщиной просвечиваемого слоя 20 мм.

*Приготовление 0,25 М (0,5 н.) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-вытяжки.* Оставшуюся в центрифужной пробирке (после щелочной экстракции) почву промывают насыщенным раствором NaCl, взятым в объеме 25 см<sup>3</sup>, и центрифугируют, как описано выше. Надосадочную жидкость осторожно сливают и выбрасывают (операцию повторяют дважды), а в центрифужную пробирку с промытой почвой приливают 50 см<sup>3</sup> 0,25 М раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Пробирку взбалтывают в течение 1 ч, а затем центрифугируют 10 мин при 2–3 тыс. об/мин. Центрифугат осторожно сливают в плоскодонную колбу или химический стакан вместимостью 100–150 см<sup>3</sup>. Затем берут пипеткой 5–20 см<sup>3</sup> приготовленной вытяжки (центрифугата), переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, приливают произвольно 20–25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и содержимое колбы нейтрализуют 2,0 М раствором NaOH по β-динитрофенолу до желтого цвета. Далее определение фосфора в приготовленных вытяжках проводят так же, как в предыдущих фракциях, используя реактивы для окрашивания, либо по методу Мерфи – Райли или Труога – Мейера.

Примечание. Содержание в почве подвижного железа более 2 мг в 50 см<sup>3</sup> вытяжки может мешать колориметрическому определению фосфора. Наличие ионов Fe<sup>3+</sup> проверяют путем параллельного определения содержания фосфора в двух равных по объему

растворах вытяжки. К одному из них добавляют известное количество фосфора (0,02–0,08 мг  $P_2O_5$  на 100 см<sup>3</sup>) в виде стандартного раствора фосфора. Если при анализе определяют содержащий) ю с сМ ) т осож ц и р

### **Реактивы для осаждения железа:**

1. Железисто-синеродистый калий ( $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ), 10%-ный раствор. Хранят раствор не более 6 мес.

2. Сульфат марганца ( $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ ), 10%-ный раствор.

3. Гидрат аммиака ( $NH_4OH$ ), 10%-ный раствор.

4. Кислота серная ( $H_2SO_4$ ), 1,0 М раствор (2,0 н.): берут мерным цилиндром  $56 \text{ см}^3$  концентрированной серной кислоты плотностью 1,84, осторожно приливают в мерную колбу вместимостью  $1 \text{ дм}^3$ , наполненную предварительно  $700\text{--}750 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, охлаждают, доливают водой до метки, перемешивают.

Вместо осаждения железа по методу Уоррена – Пью при определении фосфора для устранения (связывания) вредного действия железа используется 10%-ный раствор сульфита натрия ( $Na_2SO_3$ ) –  $2 \text{ см}^3$  на  $50 \text{ см}^3$  раствора. Это значительно уменьшает затраты времени на проведение анализа.

**Реактивы для приготовления вытяжек анализируемых проб почв и определения фосфора в них:** 1. Хлорид аммония ( $NH_4Cl$ ), 1 М (1,0 н.) раствор:  $53,5 \text{ г}$  соли растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью  $1 \text{ дм}^3$ , доводят до метки и перемешивают.

2. Фторид аммония ( $NH_4F$ ), 0,5 М (0,5 н.) раствор:  $18,5 \text{ г}$  соли (х. ч.) растворяют дистиллированной водой в колбе вместимостью  $1 \text{ дм}^3$ , доводят до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой емкости.

3. Кислота серная ( $H_2SO_4$ ), 0,25 М (0,5 н.) раствор: берут мерным цилиндром  $14 \text{ см}^3$  кислоты плотностью 1,84 и осторожно приливают в мерную колбу вместимостью  $1 \text{ дм}^3$ , предварительно наполненную  $700 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, раствор доводят до метки водой и перемешивают.

4. Натрия хлорид ( $NaCl$ ), насыщенный раствор:  $400 \text{ г}$  соли (х. ч.) растворяют в дистиллированной воде в колбе вместимостью  $1 \text{ дм}^3$ .

5. Кислота борная ( $H_3BO_3$ ), 0,8 М (0,8 н.) раствор:  $49,4 \text{ г}$  борной кислоты растворяют первоначально в  $200\text{--}300 \text{ см}^3$  горячей дистиллированной воды в колбе вместимостью  $1 \text{ дм}^3$ , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

6. Натрия гидроксид ( $NaOH$ ), 0,1 М (0,1 н.) раствор:  $4 \text{ г}$  щелочи растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до  $1 \text{ дм}^3$  и тщательно перемешивают.

7. Индикаторы:  $\lambda$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, р-нитрофенолы. Одноцветные кислотно-основные индикаторы. Переход бесцветной окраски в желтую и на-

оборот находится в интервале рН 2,5–5,0. Готовят 0,1%-ные водные растворы;

фенолфталеин, 0,1%-ный спиртовой раствор. Переход окраски в интервале рН 8,2–8,6.

8а. Реактивы для окрашивания по методу Труога – Мейера: 25 г молибдата аммония  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  растворяют в 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при нагревании. Одновременно готовят 40%-ный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для этого мерным цилиндром приливают 280 см<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  плотностью 1,84 в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, предварительно наполовину (500–600 м<sup>3</sup>) заполненную дистиллированной водой. Кислоту приливают осторожно по стенкам колбы, раствор перемешивают. После остывания обоих растворов в мерную колбу с серной кислотой вливают небольшими порциями (при постоянном перемешивании) раствор молибдата аммония, после охлаждения раствора объем колбы доводят дистиллированной водой до метки, содержимое перемешивают и переливают в склянку из темного стекла. Раствор может храниться в течение года.

*Восстановитель:* на технических весах отвешивают 0,25 г  $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , переносят в стеклянную пробирку вместимостью 20–25 см<sup>3</sup> и приливают 10 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора  $\text{HCl}$ . Пробирку с содержимым помещают в стеклянный термостойкий стакан вместимостью 100–200 см<sup>3</sup>, наполненный на  $\frac{2}{3}$  водой, и кипятят до полного растворения хлорида олова. Раствор готовят в день проведения анализа.

8б. Реактивы для окрашивания испытуемых вытяжек по методу Мерфи – Райли. Образующийся в кислой среде желтый фосфат-молибдатный комплекс восстанавливают аскорбиновой кислотой в присутствии катализатора сурьмы. Голубая окраска достигает максимума через 20 мин и устойчиво сохраняется в течение 1 сут.

Реактив А: 12,0 г молибдата аммония растворяют в 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды в стеклянном химическом стакане вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Растворение ведут при нагревании на электрической плитке или на газовой горелке с асбестовой сеткой.

На аналитических весах отвешивают 0,291 г сурьяно-виннокислого калия  $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]$  и растворяют в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После охлаждения оба раствора (молибдата аммония и сурьяно-виннокислого калия) последовательно приливают к 500 см<sup>3</sup> 2,5 М (5,0 н.) раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , предварительно налитого в мерную колбу вместимостью 2 дм<sup>3</sup>, и доводят до метки дистиллированной водой. Реактив А хранят в склянке из темного стекла.

Реактив Б: на аналитических весах отвешивают 1,1 г аскорбиновой кислоты, растворяют ее в 200 см<sup>3</sup> реактива А и перемешивают. Реактив годен в течение 24 ч.

**Приготовление калибровочной шкалы.** Берут  $(0,1\ 917 \pm 0,001)$  г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , перекристаллизованного и высушенного до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105 °С, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup> дистиллированной водой. В 1 см<sup>3</sup> исходного стандартного раствора содержится 0,1 мг  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Для приготовления рабочего стандартного раствора берут мерной пипеткой 10 см<sup>3</sup> исходного (запасного) стандартного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки соответствующим экстрагирующим раствором. Раствор готовят и используют в день проведения анализа. В 1 см<sup>3</sup> рабочего раствора содержится 0,01 мг  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Из рабочего раствора готовят растворы сравнения для построения калибровочного графика. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> с помощью бюретки приливают указанные в табл. 14.2 объемы рабочего раствора.

Таблица 14.2. Растворы сравнения для построения калибровочного графика

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора с концентрацией $\text{P}_2\text{O}_5$ 0,01 мг/см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	0	1	2	5	10	15	20	30
Концентрация $\text{P}_2\text{O}_5$ в растворах сравнения, мг/50 см <sup>3</sup>	0	0,01	0,02	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30

**Построение калибровочного графика.** Окрашивание образцовых растворов шкалы сравнения проводят аналогично окрашиванию анализируемых почвенных вытяжек. На оси абсцисс градуировочного графика откладывают концентрацию  $\text{P}_2\text{O}_5$  (мг/50 см<sup>3</sup>), а на оси ординат – показания оптической плотности раствора.

**Вычисление результатов и оценка фосфатного состояния исследуемой почвы.** Содержание фосфора в анализируемой почве находят по формуле

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{CV \cdot 1000}{V_1 \cdot m},$$

где  $C$  – концентрация фосфора, найденная по градуировочному графику, мг/100 см<sup>3</sup>;

$V$  – общий объем фильтрата, см<sup>3</sup>;

1 000 – коэффициент для перерасчета на 1 кг почвы;  
 $V_1$  – объем фильтрата, взятого для колориметрирования, см<sup>3</sup>;  
 $m$  – масса почвы, соответствующая объему фильтрата, взятого для анализа.

### **Лабораторная работа 15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ФОСФАТОВ ПО МЕТОДУ ГИНЗБУРГ – ЛЕБЕДЕВОЙ (4 часа)**

**Реактивы** 1. Смесь 1 %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  + 0,25 %  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (рН ~ 4,8): берут 2,5 г молибдата аммония и переносят в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают в него 150–200 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды, ставят стакан на электрическую плитку и нагревают до полного растворения соли. После этого раствор охлаждают. Параллельно в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup> растворяют 10 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в 400–500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и к полученному раствору приливают приготовленный раствор молибдата аммония.

Смесь доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор хранится не более 5–7 дней. Если реакция не соответствует рН 4,8, то ее устанавливают добавлением раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

2. Смесь  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 0,25 %  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (рН 4,2–4,3).

2а. Смесь  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рН 4,2–4,3): 30 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты вливают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, содержащую около 800 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Смесь перемешивают, добавляют 10 см<sup>3</sup> крепкого раствора аммиака (25 %), вновь перемешивают и в небольшом стеклянном стаканчике измеряют рН стеклянным электродом. После измерения рН раствор из стаканчика сливают в ту же мерную колбу. Процедуру повторяют до доведения рН до нужной величины (~4,2). После этого раствор доливают до метки водой, тщательно перемешивают. Этот исходный раствор смеси сохраняется длительное время.

2б. Смесь  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 0,25 %  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  (рН 4,2–4,3). Для приготовления указанной смеси в другую мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> сливают примерно 700 см<sup>3</sup> приготовленного раствора  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  +  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , всыпают 2,5 г соли  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  и взбалтывают до полного растворения навески молибдата аммония. (Можно смесь оставить для растворения на ночь.) После чего доливают в колбу до метки этот же раствор:  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рН ~ 4,2), перемешивают. Реактив сохраняется в течение двух недель.

3–5. Приготовление растворов: 0,5 н.  $\text{NH}_4\text{F}$ ; 0,1 н.  $\text{NaOH}$ ; 0,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , производится по методу Чанга – Джексона (см. ниже).

6. Активированный уголь.

**Сущность метода.** Навеску почвы последовательно обрабатывают различными растворителями (отношение почвы к раствору 1:50), в результате сначала выделяют фракцию наиболее растворимых форм фосфатов щелочных и щелочноземельных элементов (фракцию  $\text{Ca-P}_I$ ), затем фракцию менее растворимых форм фосфатов  $\text{Ca}(\text{Mg})$ , преимущественно вторичнообразованных и фосфатов закисных форм железа (фракцию  $\text{Ca-P}_{II}$ ). После этого выделяют фракции  $\text{Al-P}$ ,  $\text{Fe-P}$  и, наконец, фракцию высокоосновных труднорастворимых фосфатов  $\text{Ca}$  типа апатита (природного и вторичнообразованного) – фракцию  $\text{Ca-P}_{III}$ .

Таким образом, наиболее растворимые соединения фосфатов  $\text{Ca}(\text{Mg})$  выделяются до обработки почвы раствором  $\text{NH}_4\text{F}$ , т. е. не попадают во фракцию фосфатов алюминия, как это имеет место в методе Чанга – Джексона. В данном методе выделяются три фракции фосфатов кальция, которые различаются по своей основности и степени окристаллизованности, а следовательно, по растворимости и доступности растениям, что позволяет давать более обоснованную агрохимическую оценку фосфатного фонда исследуемых почв.

Добавление молибдата аммония в первые две вытяжки значительно снижает переосаждение фосфора в последовательных почвенных вытяжках вследствие связывания фосфора молибдатом в недиссоциируемую фосфорно-молибденовую гетерополиоксиду, что позволяет более чисто и полно выделять отдельные формы фосфора из почвы.

**Проведение анализа.** 1. Приготовление аммонийно-молибдатной вытяжки (фракция  $\text{Ca-P}_I$ ): 0,5 г почвы (сито с ячейками диаметром 0,25 мм) помещают в центрифужные пробирки вместимостью 40–50  $\text{cm}^3$  и приливают к ним 25  $\text{cm}^3$  смеси 1%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  + + 0,25%-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  с pH 4,8. Пробирки закрывают пробками, взбалтывают в течение 15 мин и центрифугируют (примерно 10 мин со скоростью 2–3 тыс. об/мин). Прозрачный раствор сливают через воронку на фильтр в плоскодонные колбы вместимостью 50–100  $\text{cm}^3$  (раствор А). Остаток почвы в пробирке обрабатывают 25  $\text{cm}^3$  насыщенного раствора  $\text{NaCl}$  (для удаления из почвы механически задержанного раствора аммонийно-молибдатной вытяжки), смесь взбалтывают в течение 15 мин и центрифугируют. Центрифугат выбрасывают, а остаток почвы используют для получения следующей ацетатно-молибдатной вытяжки.

Аликвотную часть раствора А (5–25 см<sup>3</sup>, в зависимости от содержания фосфора) берут для колориметрического определения фосфора, но с учетом содержащегося в ней количества молибдата аммония.

2. Приготовление ацетатно-молибдатной вытяжки (фракция Са–Р<sub>II</sub>): к промытому остатку почвы в центрифужных пробирках приливают 25 см<sup>3</sup> смеси CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> + CH<sub>3</sub>COOH + 0,25 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, pH ~ 4,3, взбалтывают в течение 15 мин, центрифугируют. Прозрачный центрифугат сливают в плоскодонные колбочки (раствор Б). В аликвоте раствора Б определяют фосфор колориметрически с учетом содержащегося в нем молибдата аммония.

Остаток почвы промывают 25 см<sup>3</sup> раствора NaCl (см. выше) и используют для приготовления фторидной вытяжки (см. ниже).

3. Вытяжки 0,5 н. NH<sub>4</sub>F, 0,1 н. NaOH, 0,5 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> готовят по описанному выше методу Чанга – Джексона.

Определение фосфора в вытяжках проводят так же, как и по методу Кирсанова (см. лабораторную работу 10).

## **Лабораторная работа 16. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО И ВАЛОВОГО ФОСФОРА ПО МЕТОДУ МЕТА, ВАРИАНТ ГИНЗБУРГ (2 часа)**

**Реактивы.** 1. Кислота соляная (HCl) концентрированная (уд. вес 1,17–1,19).

2. Кислота хлорная 30–72%-ная.

3. Натрия гидроксид (NaOH), 0,5 н. раствор.

4. Уголь активированный очищенный.

**Сущность метода.** Метод основан на последовательной обработке навески почвы концентрированной HCl и 0,5 н. NaOH при комнатной температуре и при нагревании. Обе вытяжки объединяют и в полученной смеси, после осаждения Fe<sup>3+</sup>, определяют содержание общего и минерального фосфора, а по разности – фосфор органических соединений. Данным способом извлекается до 100 % валового фосфора почвы.

**Проведение анализа.** Помещают в центрифужные пробирки из жаростойкого стекла вместимостью 50 см<sup>3</sup> 0,5 г почвы (сито с ячейками диаметром 0,25 мм), добавляют 20 см<sup>3</sup> концентрированной HCl, перемешивают, настаивают в течение 20 мин, вновь перемешивают и погружают на 30 мин в водяную баню, нагретую до 70 °С. После этого смесь охлаждают, добавляют 25 см<sup>3</sup> воды, перемешивают, центрифугируют.

гируют (5–10 мин со скоростью 2–3 тыс. об/мин) и раствор сливают в мерные колбы вместимостью 200–250 см<sup>3</sup>. К остатку почвы в пробирке добавляют 30 см<sup>3</sup> 0,5 н. раствора NaOH, перемешивают, настаивают в течение 1 ч, центрифугируют, раствор добавляют к солянокислой вытяжке. К остатку почвы добавляют еще 30 см<sup>3</sup> 0,5 н. NaOH, суспензию перемешивают, оставляют на 16–18 ч, затем центрифугируют, раствор добавляют к предыдущим вытяжкам, а остаток почвы вновь заливают 30 см<sup>3</sup> 0,5 н. NaOH, пробирки погружают в водяную баню, нагретую до 90 °С, закрывают их перевернутыми коническими колбочками, чтобы избежать упаривания раствора, и нагревают 4–5 ч, затем смесь охлаждают, центрифугируют, центрифугат добавляют к общему раствору. После этого раствор заливают до метки водой и перемешивают (получают раствор А).

**Определение общего фосфора.** Раствор А, содержащий осадок гуминовых кислот, тщательно перемешивают и пипеткой немедленно отбирают 10 см<sup>3</sup> суспензии, которую сливают в плоскодонные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, ставят их на электрические плитки с закрытой спиралью и раствор выпаривают досуха, избегая пересушивания остатка. После этого приливают 3–4 см<sup>3</sup> HClO<sub>4</sub> (30–72%-ной) и смесь нагревают на электрических плитках до полного обесцвечивания раствора. Окисленную вытяжку количественно переносят водой в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> так, чтобы общий объем раствора не превышал 40 см<sup>3</sup>, и осаждают Fe<sup>3+</sup> (по Уоррену и Пью). В растворе после осаждения Fe<sup>3+</sup> определяют фосфор колориметрически. Получают Р<sub>общ</sub>.

**Определение минерального фосфора.** Раствор А вновь тщательно перемешивают и немедленно сливают примерно 40–60 см<sup>3</sup> раствора в конические или плоскодонные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Сюда же для полного обесцвечивания раствора, находящегося над осадком гуминовых кислот, добавляют с помощью мерки 0,15–0,50 г очищенного активированного угля. Смесь перемешивают, оставляют на 15–20 мин для отстаивания и фильтруют через плотный фильтр (белая, синяя лента). Переносят в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> 20–25 см<sup>3</sup> обесцвеченного раствора, доливают дистиллированной водой до 30 см<sup>3</sup> и осаждают Fe<sup>3+</sup>. После осаждения Fe<sup>3+</sup> 10–40 см<sup>3</sup> раствора сливают в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> и определяют фосфор колориметрически. Получают Р<sub>мин</sub>. По разности между Р<sub>общ</sub> и Р<sub>мин</sub> находят содержание Р<sub>орг</sub>.

## Лабораторная работа 17. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО КАЛИЯ В ПОЧВЕ (2 часа)

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

**Проведение анализа.** Помещают в колбу 10 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Приливают 50 см<sup>3</sup> предварительно прокипяченной дистиллированной воды, взбалтывают на ротаторе в течение 3 мин и фильтруют в сухую химическую посуду.

Определение содержания калия в фильтрате проводят на пламенном фотометре, так же, как и по методу Кирсанова.

## Лабораторная работа 18. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО КАЛИЯ ПО МЕТОДУ МАСЛОВОЙ (2 часа)

**Реактив:** аммоний уксуснокислый (CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>), 1,0 М раствор: 77,1 г CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> растворяют в 900 см<sup>3</sup> бидистиллята. После установления pH (доводят до pH 7,0, добавляя по каплям 10%-ный раствор CH<sub>3</sub>COOH или NH<sub>4</sub>OH) объем доводят до 1 дм<sup>3</sup> в мерной колбе.

**Сущность метода.** Метод основан на извлечении калия из почвы 1,0 н. раствором уксуснокислого аммония с pH 7,0 при отношении почвы к раствору 1:10. Данный метод рекомендован для определения обменного калия в некарбонатных почвах (дерново-подзолистых, серых лесных, черноземах, красноземах, желтоземах).

**Проведение анализа.** Помещают в колбу 5 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, приливают 50 см<sup>3</sup> 1,0 М раствора уксуснокислого аммония (pH 7,0). Взбалтывают на ротаторе в течение 1 ч и фильтруют в сухую химическую посуду. Определение калия в фильтрате проводят на пламенном фотометре, так же, как и по методу Кирсанова.

## Лабораторная работа 19. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОБМЕННОГО КАЛИЯ ПО МЕТОДУ ГЕДРОЙЦА (2 часа)

**Реактив:** Кислота соляная, 2,0 М раствор: 164 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью

1 дм<sup>3</sup> и доводят дистиллированной водой до метки. Закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

**Проведение анализа.** Помещают в колбу вместимостью 200–250 см<sup>3</sup> 5 г воздушно-сухой почвы и приливают 50 см<sup>3</sup> 2,0 М раствора соляной кислоты. Закрывают колбу пробкой с обратным холодильником, ставят на электроплитку и кипятят в течение 30 мин (при массовом анализе, когда трудно поддерживать равномерное кипение раствора, колбы ставят в термостат и выдерживают 1 ч при температуре  $(98 \pm 1) ^\circ\text{C}$ ). Горячий раствор фильтруют в сухие мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> и после охлаждения доводят объем до метки 2 М раствором соляной кислоты.

Определение содержания калия в вытяжке проводят на пламенном фотометре, так же, как и по методу Кирсанова.

Одновременно в этой же почве проводят определение обменного калия. По разнице между величиной содержания калия, переходящего в вытяжку 2,0 М HCl, и содержанием обменного калия можно рассчитать величину необменного калия почвенных коллоидов и фиксированного калия удобрений. Результаты определения выражаются в миллиграммах на 1 кг почвы. Расчеты приведены в лабораторной работе 10. Шкалу образцовых растворов калия готовят на 0,4 М HCl.

## **Лабораторная работа 20. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОБМЕННОГО КАЛИЯ ПО МЕТОДУ ПЧЕЛКИНА (2 часа)**

**Реактивы:** 1. Кислота соляная, 2,0 М раствор.

2. Кислота соляная, 0,5 М раствор.

**Сущность метода.** Метод основан на положении о разной растворимости первичных калийсодержащих минералов в кислотах: легче растворяются слюды (биотит, мусковит), труднее – гидрослюды, нефелин и труднорастворимые полевые шпаты. В качестве показателя степени подвижности почвенного калия автор предложил разницу между количеством калия, переходящим в вытяжку 2,0 М HCl, и величиной обменного калия, определенной либо в вытяжке 0,2 М HCl, либо в вытяжке 1,0 М уксуснокислого аммония. Чем больше разница между этими величинами, тем больше возможность мобилизации почвенного калия.

**Проведение анализа.** В колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup> помещают 2 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, приливают 50 см<sup>3</sup> 2,0 М раствора соляной кислоты и взбалтывают на ротаторе в течение 1 ч. Колбы с суспензией закры-

вают стеклянными пробками-холодильниками или маленькими воронками и ставят на 48 ч в термостат при температуре 24 °С. После термостатирования раствор фильтруют.

Переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> 25 см<sup>3</sup> фильтрата, доводят водой до метки, хорошо перемешивают и определяют содержание калия в растворе на пламенном фотометре.

Шкала образцовых растворов при построении калибровочного графика готовится на 0,5 М растворе HCl.

Одновременно проводят определение обменного калия в той же почве. По разнице между содержанием калия, извлекаемого 2,0 М раствором HCl, и содержанием обменного калия рассчитывают величину необменного калия. Расчеты приведены в лабораторной работе 10.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ, ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, СЕРЫ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЧВ

### Лабораторная работа 21. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ (БОРА, МЕДИ, ЦИНКА И МАРГАНЦА) В ПОЧВЕ (8 часов)

Для определения потребности в микроудобрениях и их рационального использования необходимо систематическое определение подвижных форм микроэлементов в почвах. В табл. 21.1 приведена градация почв по содержанию микроэлементов.

Таблица 21.1. Градация почв по содержанию подвижных соединений микроэлементов, мг/кг почвы

Элемент	Вытяжка	Группы почв по содержанию микроэлементов			
		I (низкая)	II (средняя)	III (высокая)	IV (избыточная)
		3	4	5	6
Cu	1,0 М HCl	Менее 1,5	1,6–3,0	3,1–5,0	Более 5,0
		Менее 5,0	5,1–9,0	9,1–12,0	Более 12,0
Zn	1,0 М HCl	Менее 3,0	3,1–5,0	5,1–10,0	Более 10,0
		Менее 10,0	10,1–15,0	15,1–30,0	Более 30,0
B	H <sub>2</sub> O	Менее 0,3	0,31–0,70	0,71–1,00	Более 1,0
		Менее 1,0	1,1–2,0	2,1–3,0	Более 3,0
Mn	1,0 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Менее 25,0	25,1–100,0	100,1–200,0	Более 200,0
		Менее 75,0	75,1–300,0	300,1–600,0	Более 600,0
	1,0 М KCl	Менее 2,0	2,0–6,0	6,1–10,0	Более 10,0
		Менее 6,0	6,1–18,0	18,1–30,0	Более 30,0

1	2	3	4	5	6
Со	1,0 М HNO <sub>3</sub>	Менее 1,0	1,1–2,5	2,51–3,00	Более 3,0
		Менее 3,0	3,1–7,5	7,51–9,00	Более 9,0
Мо	Аксалатный буфер, рН 3,3	Менее 0,1	0,11–0,20	0,21–0,40	Более 0,40
		Менее 0,3	0,31–0,60	0,61–1,20	Более 1,20

Примечание. Над чертой минеральные почвы, под чертой – торфяные.

По данным агрохимического обследования, в настоящее время в Беларуси почвы первой и второй групп по обеспеченности бором на пашне составляют 69,6 %, медью – 92,3 % и цинком – 93,1 %. Нередко почвы имеют низкое содержание по нескольким микроэлементам, и эффективным является применение смесей этих микроэлементов или комплексных микроудобрений, содержащих несколько микроэлементов.

Потребность в микроудобрениях определяется исходя из биологических особенностей сельскохозяйственных культур и содержания микроэлементов в почвах. На почвах с низким содержанием микроэлементов внесение микроудобрений может повысить урожайность сельскохозяйственных культур на 10–15 % и более. Микроудобрения существенно улучшают качество растениеводческой продукции, так как они положительно влияют на накопление белков и углеводов. Микроэлементный состав сельскохозяйственной продукции является важным показателем ее биологической ценности. Отклонение содержания микроэлементов от оптимального в сторону уменьшения или увеличения имеет прямое отношение к проблеме здоровья человека и животных.

Применение микроудобрений является важным элементом высокой культуры земледелия. Поэтому применять их в первую очередь следует при возделывании сельскохозяйственных культур по современным технологиям для получения высоких урожаев, а также на почвах первой и второй групп обеспеченности микроэлементами. Существует три основных способа внесения микроудобрений: в почву с последующей заделкой, в виде некорневых подкормок, при предпосевной обработке семян. Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом применения микроудобрений являются некорневые подкормки вегетирующих растений. При этом некорневые подкормки микроудобрениями рекомендуются на почвах первой и второй групп обеспеченности. Однако положительный эффект от некорневого внесения микроудобрений отмечен и на почвах третьей группы обеспеченности микроэlemen-

тами. Дозы микроудобрений для почвенного внесения могут планироваться только в том случае, если почва по обеспеченности микроэлементами относится к первой группе. При содержании микроэлементов в почве, соответствующем четвертой группе обеспеченности, внесение микроудобрений не предусматривается.

### 21.1. Определение бора

**Реактивы:** 1. Кислота серная, разбавленный (1:4) раствор: одну часть концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приливают к четырем частям воды при постоянном помешивании.

2. Буферный маскирующий раствор: 500 г уксуснокислого аммония и 10 г трилона Б растворяют в воде и доводят объем до 1 дм<sup>3</sup>. К полученному раствору прибавляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) до тех пор, пока рН не станет равным ( $5,2 \pm 0,2$ ).

3. Азотин Н, 0,9%-ный раствор: 0,9 г азотина Н и 2 г аскорбиновой кислоты растворяют в 20–30 см<sup>3</sup> воды при осторожном нагревании на водяной бане, температура которой составляет 90–100 °С. После полного растворения реактивов полученный раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки водой. При необходимости раствор фильтруют. Хранят его в холодильнике не более двух недель.

4. Смешанный окрашивающий раствор: растворы азотина Н и маскирующего буферного смешивают в отношении 1:1. Смесь готовят в день проведения анализа.

5. Кислота серная, 3 М раствор: 168 см<sup>3</sup> концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приливают к воде, перемешивают и разбавляют до 1 дм<sup>3</sup>.

6. Калий марганцовокислый, 0,2 н. раствор: 3,2 г  $\text{KMnO}_4$  растворяют в воде и доводят объем до 500 см<sup>3</sup>. Раствор хранят в холодильнике в склянке из темного стекла.

7. Окисляющий реактив: растворы 3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,2 М  $\text{KMnO}_4$  смешивают в отношении 1:1. Смесь готовят в день проведения анализа.

8. Кислота аскорбиновая, 10%-ный раствор: 20 г реактива растворяют в воде и разбавляют до 200 см<sup>3</sup>. Раствор хранят в холодильнике не более недели.

9. Калия гидроксид, 10%-ный раствор: 20 г реактива растворяют в воде и разбавляют ею до 200 см<sup>3</sup>.

10. Основной раствор бора: 5,720 г борной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и растворяют в воде, доводя ею

объем раствора до метки. Полученный раствор содержит 1 мг бора в 1 см<sup>3</sup>.

11. Рабочий раствор бора: 10 см<sup>3</sup> основного раствора бора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят объем до метки водой и перемешивают. Полученный раствор содержит 10 мкг бора в 1 см<sup>3</sup>. Раствор готовят в день проведения анализа.

**Сущность метода.** Метод основан на получении окрашенного комплекса бора с азометином Н в водной среде и фотометрировании раствора. Влияние окраски органических веществ вытяжки устраняют окислением их перманганатом. Влияние меди, железа и алюминия устраняется связыванием их трилоном Б в комплексные соли. Необходимые для образования азометинового комплекса бора значения рН раствора создают с помощью ацетатного буферного раствора.

**Проведение анализа.** 1. Навеску почвы массой 10 г помещают в коническую колбу вместимостью 150–250 см<sup>3</sup>, приливают 50 см<sup>3</sup> 0,1%-ного раствора серноокислого магния, накрывают маленькой воронкой и кипятят в течение 5 мин. Затем горячую вытяжку фильтруют. Первые порции мутного фильтрата отбрасывают.

2. Одновременно проводят анализ с контрольным образцом без почвы.

3. Из полученного прозрачного раствора отбирают пипеткой по 5 см<sup>3</sup> в пробирки. Приливают по 0,5 см<sup>3</sup> окисляющего раствора, перемешивают и ставят пробирки на водяную баню, нагретую до температуры 90–100 °С.

4. Спустя 10 мин пробирки охлаждают и приливают в них по 0,5 см<sup>3</sup> 1%-ной аскорбиновой кислоты.

5. После полного растворения бурой окиси марганца к прозрачному раствору приливают 4 см<sup>3</sup> смешанного азометинового окрашивающего раствора, перемешивают и оставляют на 2 ч.

6. Окрашенные растворы фотометрируют при длине волны 420 нм (синий светофильтр) в кюветах с толщиной просвечиваемого слоя 2 см относительно первого раствора сравнения, не содержащего бора.

7. Одновременно в шести мерных колбах вместимостью по 50 см<sup>3</sup> готовят растворы сравнения, помещая туда рабочие растворы в объемах, приведенных в табл. 21.2. Затем эти объемы доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Из каждой колбы берут по 5 см<sup>3</sup> раствора и переносят в пробирки. В дальнейшем поступают, как описано в пп. 3, 4, 5, 6.

8. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержание бора

в почве (мг/кг), соответствующее раствору сравнения, а на оси ординат – значение оптической плотности.

Содержание бора в почве находят по градуировочному графику, вычитая из полученных результатов результаты контрольного образца.

Таблица 21.2. Приготовление растворов сравнения для определения бора с азометином Н в вытяжке из почвы кипящей водой

Номер раствора сравнения	Объем рабочего раствора бора, см <sup>3</sup>	Концентрация бора в растворе сравнения, мкг/см <sup>3</sup>	Содержание бора в растворе сравнения в пересчете на почву, мг/кг
1	0,0	0,0	0,0
2	0,5	0,1	0,5
3	1,0	0,2	1,0
4	2,0	0,4	2,0
5	3,0	0,6	3,0
6	4,0	0,8	4,0

## 21.2. Определение меди

**Реактивы:** 1. Экстрагирующий раствор соляной кислоты с концентрацией HCl 1 моль/дм<sup>3</sup>: соляную кислоту плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> в количестве 82 см<sup>2</sup> смешивают с дистиллированной водой и доводят объем до 1 000 см<sup>3</sup>.

2. Раствор с массовой концентрацией меди 1 мг/см<sup>3</sup>: 3,929 г CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O растворяют в дистиллированной воде, содержащей 1 см<sup>3</sup> концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 000 см<sup>3</sup> в мерной колбе и перемешивают.

3. Раствор с массовой концентрацией меди 1 000 мкг/см<sup>3</sup>: в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> раствора 2 (который содержит 1 мг меди в 1 см<sup>3</sup>), доводят до метки экстрагирующим раствором 1 и перемешивают.

4. Раствор с массовой концентрацией меди 10 мкг/см<sup>3</sup>: в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> раствора 3 (который содержит 100 мкг меди в 1 см<sup>3</sup>), доводят до метки экстрагирующим раствором 1 и перемешивают. Готовят в день анализа.

5. Растворы сравнения: в ряд мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают указанные в табл. 21.3 объемы раствора с массовой концентрацией меди 10 мкг/см<sup>3</sup> (реактив 4), доводят до метки экстрагирующим раствором и перемешивают. Растворы готовят в день проведения анализа и используют для градуировки атомно-абсорбционного спектрофотометра.

**Сущность метода.** Для дерново-подзолистых почв используют при извлечении подвижных форм меди раствор HCl с концентрацией 1 моль/л с последующим определением меди методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

**Проведение анализа.** Пробы почвы массой 5 г при анализе минеральных почв и 2,5 г при анализе торфяных почв заливают 50 см<sup>3</sup> экстрагирующего раствора (реактив 1) и перемешивают на ротаторе в течение 1 ч. Суспензии фильтруют через бумажные фильтры, стараясь перенести на них возможно большее количество почвы. Если фильтраты мутные, их возвращают на фильтры. Атомно-абсорбционный спектрофотометр настраивают на определение меди (аналитическая линия 324,7 нм) и вводят вытяжку непосредственно в воздушно-ацетиленовое или воздушно-пропан-бутановое пламя.

Градуировку прибора, выдающего результаты в единицах оптической плотности, проводят по серии растворов сравнения. Если прибор работает в режиме «Концентрация», его градуируют по двум растворам сравнения: нулевому и последнему, добываясь установки указанных значений, когда величина отсчета равна соответствующему значению массовой доли меди в почве. Отградуировав прибор по растворам сравнения, в пламя вводят вытяжки из почв и регистрируют соответствующие им показания измерительного прибора.

**Обработка результатов анализа.** При работе в режиме оптической плотности по данным, полученным для растворов сравнения, строят градуировочный график. Откладывают на оси абсцисс массовые концентрации меди, указанные в табл. 21.3, а на оси ординат – соответствующие им показания прибора. При работе в режиме «Концентрация» полученный отсчет равен массовой концентрации меди в анализируемом растворе.

Таблица 21.3. Приготовление растворов сравнения для определения меди

Номер раствора сравнения	Объем раствора с массовой концентрацией меди 10 мкг/см <sup>3</sup> (реактив 4), см <sup>3</sup>	Массовая концентрация меди в растворе сравнения, мкг/см <sup>3</sup>	Массовая концентрация меди в растворе сравнения в пересчете на массовую долю в почве, мг/кг	
			отношение почвы к раствору	
1	0,0	0,00	1:10	1:20
2	1,0	0,10	0	0
3	3,0	0,30	1	2
4	5,0	0,50	3	6
5	7,5	0,75	5	10
6	10,0	1,00	7,5	15
			10	20

Содержание меди в исследуемых пробах почв рассчитывается по формуле

$$X = \frac{v(A_1 - A_0)}{m},$$

где  $X$  – массовая доля меди в воздушно-сухой пробе почвы, мг/кг;

$v$  – объем исследуемого раствора, см<sup>3</sup>;

$A_1$  – концентрация меди в исследуемой вытяжке, найденная по градуировочному графику, мг/кг;

$A_0$  – концентрация меди в контрольной пробе, мг/кг;

$m$  – масса воздушно-сухой пробы, г.

### 21.3. Определение цинка

**Реактивы:** 1. Экстрагирующий раствор соляной кислоты с концентрацией HCl 1 моль/дм<sup>3</sup> (готовится так же, как и для меди).

2. Раствор с массовой концентрацией цинка 1 мг/см<sup>3</sup>: 1 г гранулированного цинка растворяют в 7 см<sup>3</sup> HCl, разбавленной дистиллированной водой 1:1, и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup> в мерной колбе.

3. Раствор с массовой концентрацией цинка 100 мг/см<sup>3</sup>: в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> раствора 2, который содержит 1 мг цинка в 1 см<sup>3</sup>, доводят до метки экстрагирующим раствором 1 и перемешивают.

4. Раствор с массовой концентрацией цинка 10 мкг/см<sup>3</sup>: в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> раствора 3, который содержит 100 мкг цинка в 1 см<sup>3</sup>, доводят объем раствора до метки экстрагирующим раствором 1 и перемешивают. Раствор готовят в день анализа.

5. Растворы сравнения: в ряд мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают указанные в табл. 21.4 объемы раствора с массовой концентрацией цинка 10 мкг/см<sup>3</sup> (реактив 4), доводят до метки экстрагирующим раствором 1 и перемешивают. Растворы готовят в день проведения анализа и используют для градуировки атомно-абсорбционного спектрофотометра.

**Сущность метода.** Определение цинка проводят с использованием вытяжки раствором соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> (1 M HCl).

**Проведение анализа.** Подготовка вытяжки из почвы при определении цинка проводится так же, как и при определении меди. Атомно-

абсорбционный спектрофотометр настраивают на определение цинка (аналитическая линия 213,9 нм) и вводят вытяжку в воздушно-ацетиленовое или воздушно-пропан-бутановое пламя. Дальнейший ход определения цинка аналогичен определению меди. Технология приготовления растворов сравнения для определения цинка приведена в табл. 21.4.

Таблица 21.4. Приготовление растворов сравнения для определения цинка

Номер раствора сравнения	Объем раствора с массовой концентрацией цинка 10 мг/см <sup>3</sup> (реактив 4), см <sup>3</sup>	Массовая концентрация цинка в растворе сравнения, мг/см <sup>3</sup>	Массовая концентрация цинка в растворе сравнения в пересчете на массовую долю в почве, мг/кг	
			отношение почвы к раствору	
			1:10	1:20
1	0,0	0,0	0	0
2	1,0	0,1	1	2
3	3,0	0,3	3	6
4	5,0	0,5	5	10
5	10,0	1,0	10	20
6	15,0	1,5	15	30

**Обработка результатов анализа.** Расчет содержания цинка в почве проводят так же, как и содержания меди, в зависимости от режима работы прибора.

#### 21.4. Атомно-абсорбционное определение обменного марганца в почве

**Реактивы:** 1. Калия хлорид (KCl), 1 М раствор: 74,56 г соли растворяют в 400–500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и доводят объем до 1 дм<sup>3</sup>, раствор должен иметь pH 5,6–6,0, в противном случае добавляют по каплям 10%-ный раствор HCl или КОН до получения указанного значения pH.

2. Запасной раствор стронция с массовой концентрацией 20 мг/см<sup>3</sup>: 60,8 г 6-водного хлористого стронция, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 600 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, приливают 164 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты, дистиллированной водой доводят объем раствора до 1 000 см<sup>3</sup> и тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более года.

3. Рабочий раствор стронция: 1 объем раствора стронция с массовой концентрацией 20 мг/см<sup>3</sup> смешивают с 8 объемами дистиллированной воды. Раствор готовят в день проведения анализа.

4. Раствор марганца с массовой концентрацией  $1,1 \text{ мг/см}^3$ . Содержимое одной ампулы стандарт-титра для приготовления марганцовокислого калия помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью  $1\ 000 \text{ см}^3$ , приливают примерно  $50 \text{ см}^3$  разбавленной 1:4 серной кислоты. Раствор нагревают до температуры  $40\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$ , перемешивают стеклянной палочкой до растворения навески и обесцвечивают, прибавляя по каплям раствор сернокислого натрия. Обесцвеченный раствор кипятят до исчезновения запаха сернистого газа и растворяют в нем  $75 \text{ г}$  хлористого калия, взвешенного с погрешностью не более  $0,1 \text{ г}$ . Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью  $1\ 000 \text{ см}^3$  и дистиллированной водой доводят объем до метки. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более года.

5. Натрий сернокислый с массовой концентрацией  $100 \text{ г/дм}^3$ :  $100 \text{ г}$  сернокислого натрия растворяют в  $1 \text{ дм}^3$  воды.

6. Растворы сравнения: в мерные колбы вместимостью  $250 \text{ см}^3$  помещают указанные в табл. 21.5 объемы раствора с массовой концентрацией марганца  $1,1 \text{ мг/см}^3$  (реактив 4), доводят до меток  $1 \text{ М}$  раствором хлористого калия и перемешивают.

**Сущность метода.** Метод определения обменного марганца заключается в извлечении его из почвы раствором хлористого калия и последующем измерении поглощения света свободными атомами марганца, образующимися в пламени при введении в него анализируемого раствора. При использовании газовой смеси состава пропан-бутан-воздух для устранения влияния сопутствующих с марганцем труднодиссоциируемых соединений в анализируемые растворы вводят избыток стронция.

**Проведение анализа.** Пробы почв массой  $5 \text{ г}$  взвешивают с погрешностью не более  $0,1 \text{ г}$  и помещают в технологические емкости. К пробам дозатором приливают по  $50 \text{ см}^3$   $1 \text{ М}$  раствора  $\text{KCl}$ . Почву с раствором перемешивают в течение часа. Вытяжку фильтруют через складчатый фильтр.

В технологические емкости или конические колбы отбирают по  $50 \text{ см}^3$  фильтратов. К пробам приливают по  $25 \text{ см}^3$  рабочего раствора хлористого стронция. Разбавленные растворы вводят в пламя и измеряют поглощение света при длине волны  $279,5 \text{ нм}$ .

**Обработка результатов анализа.** По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации марганца в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве,  $\text{мг/кг}$  (табл. 21.5), а по оси ординат – соответствующие им показания атомно-абсорбционного

спектрофотометра. Используя градуировочный график, находят массовую концентрацию марганца в почве по формуле (см. определение меди). Если массовая концентрация марганца в почве выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат 1 М раствором хлористого калия. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько разбавлен фильтрат.

Таблица 21.5. Приготовление растворов сравнения для определения обменного марганца

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора с массовой концентрацией марганца 1,1 мг/см <sup>3</sup> (реактив 4), см <sup>3</sup>	0	1	2	4	6	8	10	12
Концентрация марганца: в растворе сравнения, мг/дм <sup>3</sup>	0	4,4	8,8	17,6	26,4	35,2	44,0	52,8
в пересчете на массовую долю в почве, мг/кг	0	11	22	44	66	88	110	132

## **Лабораторная работа 22. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ (КАДМИЯ И СВИНЦА) В ПОЧВЕ (6 часов)**

Среди широкого спектра загрязнителей почв наиболее опасными являются тяжелые металлы, отличающиеся высокими канцерогенными и мутагенными свойствами даже при низких концентрациях. По имеющимся данным, около 70 % тяжелых металлов попадают в организм человека с продуктами питания и длительное их воздействие может привести к серьезным заболеваниям. Загрязнение почв Беларуси тяжелыми металлами носит локальный характер: воздействие крупных промышленных предприятий, почвы придорожных полос, пойма, земли, где в качестве органических удобрений использовались различные отходы (особенно в зонах влияния крупных городов). Наибольшей биологической активностью отличаются свинец, цинк и кадмий.

В связи с этим очень важно контролировать содержание тяжелых металлов в почвах. Предельно допустимая концентрация (ПДК) тяжелых металлов в почве представляет собой порог их токсичности. Градация почв по содержанию подвижных форм кадмия и свинца приведена в табл. 22.1, а по валовому содержанию их – в табл. 22.2.

Таблица 22.1. Градация дерново-подзолистых почв по содержанию подвижных форм кадмия и свинца (экстрагент 1 М HCl), мг/кг почвы

Группы по содержанию тяжелых металлов	Дерново-подзолистые почвы		
	песчаные	супесчаные	суглинистые
<b>Кадмий</b>			
Кларк	0,02 и менее	0,03 и менее	0,04 и менее
Повышенное	0,03–0,09	0,05–0,15	0,05–0,25
Высокое	0,10–0,20	0,16–0,30	0,25–0,40
Очень высокое (ОДК)	Более 0,20	Более 0,30	Более 0,40
<b>Свинец</b>			
Кларк	0,20 и менее	3,0 и менее	5,0 и менее
Повышенное	2,1–5,0	3,1–10,0	5,1–15,0
Высокое	5,1–10,0	10,1–15,0	15,0–25,0
Очень высокое (ОДК)	Более 10	Более 15,0	Более 25,0

Таблица 22.2. Градация дерново-подзолистых почв по валовому содержанию тяжелых металлов, мг/кг почвы

Группы по содержанию тяжелых металлов	Дерново-подзолистые почвы		
	песчаные	супесчаные	суглинистые
<b>Кадмий</b>			
Фоновое	0,07 и менее	0,09 и менее	0,12 и менее
Повышенное	0,08–0,20	0,10–0,30	0,13–0,40
Высокое	0,21–0,30	0,31–0,40	0,41–0,60
Очень высокое (ОДК)	Более 0,30	Более 0,40	Более 0,60
<b>Свинец</b>			
Фоновое	7,0 и менее	10,0 и менее	15,0 и менее
Повышенное	7,1–15,0	10,1–25,0	15,1–30,0
Высокое	15,1–25,0	0,31–0,40	30,1–60,0
Очень высокое (ОДК)	Более 25,0	Более 35,0	Более 60,0
<b>Цинк</b>			
Фоновое	20,0 и менее	28,0 и менее	40,0 и менее
Повышенное	20,1–35,0	28,1–45,0	40,1–60,0
Высокое	35,1–50,0	45,1–60,0	60,1–80,0
Очень высокое (ОДК)	Более 50,0	Более 60,0	Более 80,0
<b>Медь</b>			
Фоновое	5,0 и менее	8,0 и менее	12,0 и менее
Повышенное	5,1–20,0	8,0–35,0	12,1–50,0
Высокое	20,1–35,0	30,1–60,0	50,1–90,0
Очень высокое (ОДК)	Более 35,0	Более 60,0	Более 90,0
<b>Хром</b>			
Фоновое	18,0 и менее	25,0 и менее	50,0 и менее
Повышенное	18,1–50,0	25,1–75,0	50,1–125,0
Высокое	50,1–80,0	75,1–150,0	125,1–200,0
Очень высокое (ОДК)	Более 80,0	Более 150,0	Более 200,0

## 22.1. Определение кадмия

**Реактивы:** 1. Соляная кислота недымящаяся разбавленная: 500 см<sup>3</sup> концентрированной дымящейся HCl ( $P = 1,198$ ,  $W = 40\%$ ,  $C = 13,14$  моль/л) долить в мерной колбе вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> до метки дистиллированной водой. Получится раствор с концентрацией 6,57 моль/л ( $W = 22\%$ ,  $P \approx 1,11$ ).

2. Соляная кислота, 1 М раствор (для экстракции): 152 см<sup>3</sup> 22%-ной HCl довести до 1 000 см<sup>3</sup> в мерной колбе дистиллированной водой.

3. Основной раствор кадмия (100 мг/дм<sup>3</sup>): 142 г CdO в мерной колбе вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> растворить в 152 см<sup>3</sup> 22%-ной HCl (реактив 1) и довести объем до метки дистиллированной водой.

4. Рабочий раствор кадмия (10 мг/дм<sup>3</sup>): 10 см<sup>3</sup> раствора Cd (1 000 мг/дм<sup>3</sup>) разбавить 1 М HCl (реактив 3) до 100 см<sup>3</sup>.

5. Растворы сравнения: в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают указанные в табл. 22.3 объемы раствора с массовой концентрацией кадмия 10 мг/дм<sup>3</sup> (реактив 4) и 1 М раствором HCl доводят до меток.

**Сущность метода.** Кадмий определяют в вытяжке 1 М HCl. Последняя способна извлекать 90–95 % тяжелых металлов от их валового содержания. Определение производится в атомно-абсорбционном спектрофотометре в пламени ацетилен-воздух, аналитическая линия 228,8 нм.

**Проведение анализа.** Пробу почвы массой 5 г для минеральных и 2,5 г для торфяных почв помещают в коническую колбу вместимостью 200–300 см<sup>3</sup>. К почве добавляют 50 см<sup>3</sup> 1 М раствора HCl и взбалтывают на ротаторе в течение 1 ч или настаивают в течение суток после трехминутного встряхивания. Вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр с белой лентой, предварительно промытый 1 М раствором HCl и вводят в пламя.

**Обработка результатов анализа.** Содержание кадмия в исследуемых пробах почв рассчитывают по формуле

$$X = \frac{v(A_1 - A_0)}{m},$$

где  $X$  – массовая доля кадмия в воздушно-сухой пробе почвы, мг/кг;

$v$  – объем исследуемого раствора, см<sup>3</sup>;

$A_1$  – концентрация кадмия в исследуемой вытяжке, найденная по градуировочному графику, мг/кг;

$A_0$  – концентрация кадмия в контрольной пробе, мг/кг;

$m$  – масса воздушно-сухой пробы, г.

Построение градуировочного графика производится на основании результатов определения концентрации растворов сравнения (табл. 22.3).

Таблица 22.3. Приготовление растворов сравнения для определения кадмия

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем рабочего раствора с массовой концентрацией кадмия 10 мг/дм <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0
Концентрация кадмия в растворах сравнения, мг/дм <sup>3</sup>	0,02	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	1,50	2,00

## 22.2. Определение свинца

**Реактивы:** 1. Соляная кислота (HCl), 1 М раствор: 152 см<sup>3</sup> 22%-ной HCl доводят до 1 000 см<sup>3</sup> в мерной колбе дистиллированной водой.

2. Основной раствор с массовой концентрацией свинца 1 000 мг/дм<sup>3</sup>: навеску металлического свинца массой 1,0 г помещают в мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup>, приливают туда 50 см<sup>3</sup> соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> и растворяют в ней навеску.

3. Рабочий раствор с массовой концентрацией свинца 100 мг/дм<sup>3</sup>: в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> отбирают 10 см<sup>3</sup> основного раствора свинца, доводят 1 М раствором HCl до 100 см<sup>3</sup>.

4. Растворы сравнения: в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают указанные в табл. 22.4 объемы раствора с массовой концентрацией свинца 100 мг/дм<sup>3</sup> (реактив 3) и 1 М раствором HCl доводят до меток.

Градации по содержанию подвижных форм кадмия и свинца в дерново-подзолистых почвах (в 1 М HCl) приведены в табл. 22.1.

**Сущность метода.** Свинец определяют в вытяжке 1 М HCl в атомно-абсорбционном спектрофотометре в пламени ацетилен-воздух, аналитическая линия 217,0 нм.

**Проведение анализа.** Пробу почвы массой 5 г для минеральных и 2,5 г для торфяных почв помещают в коническую колбу вместимостью 200–300 см<sup>3</sup> и добавляют 50 см<sup>3</sup> 1 М раствора HCl. Суспензию взбалтывают на ротаторе в течение часа или настаивают сутки после трехминутного встряхивания. Вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр с белой лентой, предварительно промытый 1 М раствором HCl, и вводят в пламя.

**Обработка результатов анализа.** Содержание свинца в почве рассчитывают по той же формуле, что и кадмия, используя отсчеты по градуировочному графику. Построение графика производится на основании результатов определения концентрации растворов сравнения (табл. 22.4).

Таблица 22.4. Приготовление растворов сравнения для определения свинца

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения					
	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора с массовой концентрацией свинца $100 \text{ мг/дм}^3$ , $\text{см}^3$	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Концентрация свинца в растворах сравнения, $\text{мг/дм}^3$	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0

### Лабораторная работа 23. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОЙ СЕРЫ В ПОЧВЕ (В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО) (2 часа)

**Материалы и реактивы:** 1. Пробирки стеклянные вместимостью  $50 \text{ см}^3$ .

2. Кислота соляная, х. ч., раствор с концентрацией  $(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$  (1 н.).

3. Калий хлористый, х. ч., раствор с концентрацией  $(\text{KCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$  (1 н.).

4. Натрия раствор, х. ч. или ч. д. а., с массовой концентрацией  $5 \text{ г/дм}^3$ .

5. Натрий серноокислый безводный, х. ч.

6. Барий хлористый 2-водный, х. ч. или ч. д. а.; крахмал растворимый.

7. Трилон Б, х. ч. или ч. д. а.

8. Вода дистиллированная.

9. Бумага фильтровальная.

Серя является необходимым элементом питания растений. По физико-биохимическому значению она находится в одном ряду с азотом, фосфором и другими важнейшими элементами питания. Общее содержание серы в почвах колеблется от 0,001 до 0,1 %. Неорганические соединения серы в почве представлены сульфатами ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ангидрид  $\text{CaSO}_4$ ) и сульфидами (пирит  $\text{FeS}_2$ ). Сульфидная сера становится доступной растениям после перехода в сульфатную форму. Запасы доступной растениям сульфатной серы в дерново-подзолистых почвах

колеблются от 30 до 90 кг/га. Большая часть серы (от 70 до 90 %) присутствует в почве в виде органических соединений, которые не усваиваются растениями.

Градации по содержанию подвижной серы приведены в табл. 23.1.

Таблица 23.1. Градации по содержанию и запасам серы в почве

Группа	Содержание	Минеральные почвы	Торфяные почвы	Запасы в слое 0–25 см, кг/га
		мг/кг		
I	Низкое	Менее 6,0	Менее 20,0	Менее 20,0
II	Среднее	6,1–12,0	20,1–40,0	20,1–40,0
III	Высокое	12,1–18,0	40,1–60,0	40,1–60,0
IV	Очень высокое	Более 18,0	Более 60,0	Более 60,0

**Сущность метода** заключается в извлечении подвижной серы из почвы раствором хлористого калия, осаждении сульфатов хлористым барием и последующем турбидиметрическом определении их в виде сульфата бария по оптической плотности взвеси. В качестве стабилизатора взвеси используется растворимый крахмал.

**Подготовка к анализу.** *Приготовление осаждающего раствора.* Помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> 20 г 2-водного хлористого бария, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, приливают примерно 800 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 60 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>. Стакан помещают на кипящую водяную баню. В горячий раствор добавляют 5 г раствора крахмала, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г и предварительно разведенного небольшим количеством дистиллированной воды. Смесь нагревают на водяной бане при непрерывном помешивании до получения прозрачного раствора. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой объем его до метки и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более недели. Перед использованием фильтруют его через бумажный фильтр.

**Приготовление раствора серы с массовой концентрацией 0,1 мг/см<sup>3</sup>.** Помещают в мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> 0,443 г сернокислого натрия, высушенного до постоянной массы при температуре 100–105 °С и взвешенного с погрешностью не более 0,001 г, приливают туда раствор хлористого калия с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>,

доводя объем полученного раствора до метки, и тщательно перемешивают (табл. 23.2).

Таблица 23.2. Приготовление растворов сравнения для определения серы

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора с массовой концентрацией серы 0,1 моль/дм <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	0	2	4	8	12	16	20	24
Концентрация серы: в растворе сравнения, мг/дм <sup>3</sup>	0	0,8	1,6	3,2	4,8	6,4	8,0	9,6
в пересчете на массовую долю в почве, мг/кг	0	2	4	8	12	16	20	24

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более 3 мес.

**Проведение анализа.** Берут навеску массой 30 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 2 мм, пересыпают в банку или коническую колбу вместимостью 150–250 см<sup>3</sup> и приливают 75 см<sup>3</sup> 1 М раствора хлористого калия. Содержимое взбалтывают в течение 1 мин и оставляют на сутки. На следующий день суспензию снова взбалтывают в течение 1 мин и фильтруют. Настаивание в течение суток можно заменить часовым встряхиванием.

**Определение серы.** В пробирки отбирают по 15 см<sup>3</sup> фильтратов и растворов сравнения. К пробам приливают по 15 см<sup>3</sup> осаждающего раствора и тщательно перемешивают.

Взвеси не ранее чем через 10 мин после прибавления осаждающего раствора фотометрируют в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 5 см относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 520 нм или используя светофильтр с максимумом пропускания в области 500–540 нм. Перед помещением в кювету фотоэлектроколориметра взвесь необходимо перемешать. Взвесь оптически устойчива в течение 7 ч.

Допускается пропорциональное изменение объемов проб анализируемых вытяжек, раствора сравнения и осаждающего раствора при погрешности дозирования не более 1 %.

Кюветы фотоэлектроколориметра и пробирки после работы помещают в моющий раствор на 1 ч.

**Обработка результатов анализа.** По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абс-

цисс откладывают концентрации серы в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (мг/кг), а по оси ординат – соответствующие им показания фотоэлектроколориметра.

Массовую долю серы в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику и вычисляют результат холостого опыта.

Если результат анализа выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором хлористого калия с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализа.

За результат анализа принимают значение единичного определения серы.

Результаты анализа выражают в миллионных долях с округлением до первого десятичного знака.

Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле при доверительной вероятности  $P = 0,95$  составляют 35 % при массовой доле серы в почве до 2,5 млн<sup>-1</sup>, 15 % – 2,5–5 млн<sup>-1</sup>, 10 % – свыше 5 млн<sup>-1</sup>.

## **Лабораторная работа 24. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЧВ (3 часа)**

### **24.1. Аппликационные методы**

*Аппликационные методы* разработаны и рекомендованы для определения биологической активности почв в зависимости от применения минеральных и органических удобрений, известкования, способов обработки почвы, севооборотов и других факторов.

В почву с растительными остатками поступает значительное количество целлюлозы, и почвенные микроорганизмы (грибы) расщепляют ее.

### **24.2. Определение интенсивности разложения целлюлозы**

**Проведение анализа.** Стерильную неотбеленную тонкую льняную ткань пришивают к полимерной пленке (ширина отрезка пленки

10 см). Длина зависит от исследуемого горизонта: для пахотного она составляет 20–25 см. Пленку стерилизуют спиртом, а ткань проглаживают утюгом. К вертикальной стенке свежего почвенного разреза на глубину 25–30 см плотно прижимают полотно, придавливают почвой, разрез засыпают. Верхний край ткани должен быть погружен в почву на 3–5 см. Повторность опыта 3–5-кратная.

Через месяц (2–3 мес) полотно осторожно извлекают, отмывают от почвы и продуктов разложения, подсушивают и взвешивают. Для определения динамики процесса одновременно закапывают несколько полотен, которые извлекают последовательно через определенные интервалы времени. По убыли в весе судят об интенсивности процесса разрушения клетчатки.

Начальный вес ткани узнают путем определения среднего веса 25 см<sup>2</sup> ткани или начального веса ткани, закладываемой в почву. Если необходимо иметь информацию о разложении целлюлозы в каждом горизонте, ткань разрезают на куски в соответствии с почвенными горизонтами.

Д. Г. Звягинцевым предложена следующая шкала оценки биологической активности почв по интенсивности разрушения клетчатки (% разложившегося полотна за вегетационный сезон): очень слабая – менее 10, слабая – 10–30, средняя – 30–50, сильная – 50–80, очень сильная – более 80.

### **24.3. Определение интенсивности накопления свободных аминокислот в почве**

**Проведение анализа.** Стеклянные пластинки размером 10×30 см обшивают полосами хлопчатобумажной ткани, стерилизуют в автоклаве (работают в резиновых перчатках во избежание попадания аминокислот и белков с кожи рук).

После 10–30-дневной экспозиции (в зависимости от микробиологической активности почвы) пластинки с тканью извлекают из разреза (экспозиция 10 дней применяется на хорошо окультуренной почве, 20 дней – на среднеокультуренной, 30 дней – на слабо окультуренной почве).

После извлечения из почвы пластинки с тканью очищают щеточкой от комочков почвы. Полоски ткани опрыскивают 0,5%-ным раствором нингидрина в ацетоне. Ткань высушивают при комнатной температуре в течение 24 ч до полного проявления окраски. Если необходимо ис-

следовать слои почвы 0–10, 10–20 и 20–30 см, ткань разрезают на соответствующие полоски, которые нарезают на квадраты размером 5×5 см, измельчают ножницами на лоскутки размером 0,25×1 см<sup>2</sup>. Лоскутки ссыпают в колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> с притертой пробкой, приливают мерным цилиндром 20 см<sup>3</sup> 75%-ного этанола, встряхивают на ротаторе 10 мин.

Красящее вещество извлекают из ткани 96%-ным этиловым спиртом, содержащим CuSO<sub>4</sub>. Экстракт сливают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и измельченную ткань вновь заливают 20 см<sup>3</sup> этилового спирта. Экстракцию повторяют 3 раза.

Экстракт доводят спиртом до метки, закрывают пробкой, колориметрируют при длине волны 530 нм.

Примечание. Необходимо перед опытом ставить контрольное определение, и если на ткани обнаружатся аминокислоты или белки, ее промывают 75%-ным этиловым спиртом.

Плотность окраски опытных образцов сравнивают с плотностью окраски стандартных растворов. Стандартные растворы получают разбавлением окрашенного нингидрином раствора какой-либо аминокислоты. В дерново-подзолистых почвах одной из доминирующих аминокислот является аланин. Расчет производится на 1 см<sup>2</sup> ткани.

При необходимости из ткани можно извлечь аминокислоты и количественно определить каждую из них.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Практикум по агрохимии / В. Г. Минеев [и др.]; под ред. В. Г. Минеева. – Москва: Изд-во МГУ, 2001. – 689 с.
2. Библиографическая запись. Библиографическое описание: ГОСТ 7.1–2003. – Введ. 01.11.04. – Минск: Госстандарт Респ. Беларусь: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2004. – 48 с.
3. Справочник агрохимика / В. В. Лапа [и др.]; под ред. В. В. Лапы. – Минск: Беларус. навука, 2007. – 389 с.
4. Агрохимия. Практикум: учеб. пособие / И. Р. Вильдфлуш [и др.]; под ред. И. Р. Вильдфлуша, С. П. Кукреша. – Минск: ИВЦ Минфина, 2010. – 368 с.
5. Практикум по агрохимии: учеб. пособие / Б. А. Ягодин [и др.]; под ред. Б. А. Ягодина. – Москва: Агропромиздат, 1998. – 513 с.
6. Агрохимическая характеристика почв сельскохозяйственных земель Республики Беларусь / И. М. Богдевич [и др.]; под общ. ред. И. М. Богдевича. – Минск: Ин-т почвоведения и агрохимии, 2012. – 276 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Лабораторная работа 1. Отбор почвенных проб и подготовка их к анализу. Определение влажности почвы.....	3
Лабораторная работа 2. Определение реакции, емкости поглощения почвы, обменных катионов и степени насыщенности почв основаниями.....	5
Лабораторная работа 3. Определение гумуса в почвах.....	19
<b>МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА В ПОЧВЕ.....</b>	<b>25</b>
Лабораторная работа 4. Почвенная диагностика азотного питания зерновых культур.....	27
Лабораторная работа 5. Определение минерального азота в почве.....	29
Лабораторная работа 6. Определение усвояемого азота.....	37
Лабораторная работа 7. Определение общего азота.....	40
Лабораторная работа 8. Определение фиксированного аммония в почве по И. А. Могилевкиной.....	51
Лабораторная работа 9. Определение фракционного состава азотных соединений почвы по методу Ф. К. Воробьева (вариант Шконде – Королевой).....	51
<b>МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА И КАЛИЯ В ПОЧВЕ...</b>	<b>54</b>
Лабораторная работа 10. Определение в почве подвижных форм фосфора и калия по методу Кирсанова (в модификации ЦИНАО).....	56
Лабораторная работа 11. Определение степени подвижности фосфора по методу Скофилда.....	59
Лабораторная работа 12. Методы определения общего фосфора и калия в почве.....	61
Лабораторная работа 13. Определение группового состава фосфатов в почве по методу Чирикова, вариант Шконде.....	71
Лабораторная работа 14. Определение группового состава минеральных фосфатов по методу С. К. Чанга и М. Л. Джексона (в модификации Д. Л. Аскинази, К. Е. Гинзбург, Л. С. Лебедевой).....	75
Лабораторная работа 15. Определение фракционного состава фосфатов по методу Гинзбург – Лебедевой.....	83
Лабораторная работа 16. Определение органического и валового фосфора по методу Мета, вариант Гинзбург.....	85
Лабораторная работа 17. Определение водорастворимого калия в почве.....	87
Лабораторная работа 18. Определение обменного калия по методу Масловой.....	87
Лабораторная работа 19. Определение необменного калия по методу Гедройца.....	87
Лабораторная работа 20. Определение необменного калия по методу Пчелкина.....	88
<b>МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ, ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, СЕРЫ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЧВ.....</b>	<b>89</b>
Лабораторная работа 21. Определение подвижных форм микроэлементов (бора, меди, цинка и марганца) в почве.....	89
Лабораторная работа 22. Определение подвижных форм тяжелых металлов (кадмия и свинца) в почве.....	98
Лабораторная работа 23. Определение подвижной серы в почве (в модификации ЦИНАО).....	102
Лабораторная работа 24. Определение биологической активности почв.....	105