

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

# **ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ**

**Часть 1**

Лабораторный практикум для вузов

Составители:  
Т.И. Прожорина,  
Е.Д. Затулей

Издательско-полиграфический центр  
Воронежского государственного университета  
2008

Утверждено научно-методическим советом факультета географии и геоэкологии 7 декабря 2007 г., протокол № 4

Программа факультета географии и геоэкологии Воронежского государственного университета «Учебник студенту»

Рецензент доцент В.А. Дмитриева

Практикум подготовлен на кафедре геоэкологии и мониторинга окружающей среды факультета географии и геоэкологии Воронежского государственного университета.

Рекомендуется для студентов 4-го курса дневного отделения факультета географии и геоэкологии Воронежского государственного университета.

Для специальности: 020804 – Геоэкология

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Предметом изучения спецкурса «Химический анализ почв» являются принципы и методы оценки химических свойств почв и химических почвенных процессов.

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

Химические свойства почвы характеризуют ее способность определенным образом взаимодействовать с природными или искусственно внесенными химическими реагентами. В результате этого взаимодействия может меняться качественный состав почв, происходят изменения в процессах, протекающих в почвах. Химические свойства почв зависят от их химического состава, т. е. от общего резерва вещества, являющегося источником данной реакции, а с другой стороны – от условий взаимодействия с внешними агентами. Эти условия, в свою очередь, зависят как от свойств самой почвы, так и от влажности, температуры, специфики обмена веществ в системе почва – растения – атмосфера – грунт. Иными словами, при одном и том же химическом составе почвы химические свойства могут проявляться по-разному.

Основной задачей данного лабораторного практикума является ознакомление студентов с наиболее часто употребляемыми методами изучения валового состава почв, некоторых компонентов вещественного состава, со способами определения ряда физико-химических свойств почв, основными приемами интерпретации полученных результатов.

Предлагаемое издание поможет студентам закрепить и обобщить материал по курсам «Почвоведение», «Экология почв», «Химия почв», освоить технику проведения отбора проб, подготовки почвенных образцов к анализу, проведение исследований классическими химическими и инструментальными методами.

### 1. ОСОБЕННОСТИ ПОЧВЫ КАК ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Почва – объект исследования, являющийся сложной химической системой. Рассмотрим особенности почвы как химической системы.

1. **Полихимизм почв.** В почвах один и тот же химический элемент может входить в состав разнообразных соединений: легкорастворимых солей, сложных алюмосиликатов, органоминеральных веществ. Эти

компоненты обладают разными свойствами, от которых зависит подвижность химического элемента. Поэтому в химическом анализе почв определяют не только общее содержание соединений или групп соединений, обладающих близкими свойствами.

2. **Гетерогенность почв.** В составе почв выделяют твердую, жидкую и газовую фазы. В настоящее время при исследовании химического состояния почвы и отдельных ее компонентов определяют показатели, характеризующие не только почву в целом, но и отдельные ее фазы.

3. **Полидисперсность почв.** Твердые фазы почвы состоят из частиц разного размера. Отдельные гранулометрические фракции обладают разными свойствами. От степени дисперсности почв зависят многие химические и физические свойства.

4. **Неоднородность, вариабельность, динамика, буферность химических свойств почв.** Свойства почв неодинаковы даже в пределах одного и того же генетического горизонта.

5. **Изменение свойств почв.** В почвах непрерывно протекают разнообразные процессы, поэтому необходимо определять показатели, характеризующие направление, степень выраженности, скорости протекающих процессов. Могут изменяться химические свойства даже изолированных почвенных проб при их высушивании, растирании, хранении.

6. **Разнокачественность состава почв.** Разные типы и даже виды почв могут иметь столь разные свойства, что для их химической характеристики используют разные аналитические приемы и разные наборы показателей.

Перечисленные особенности почв во многом обуславливают принципиальные основы методов исследования химического состояния почв, номенклатуру и классификацию показателей химических свойств почв и химических почвенных процессов.

### **Единицы измерения уровней показателей и способы выражения результатов анализа почв**

Для оценки уровней показателей химических свойств почв и химических почвенных процессов используют единицы физических величин (система единиц СИ).

1) Единицы массы – килограммы (кг). Дольные единицы-граммы (г) и миллиграммы (мг).

2) Массовая доля компонента в почве (W):

$$W \text{ компонента} = \frac{m \text{ компонента}}{m \text{ системы}} \times 100 \%$$

Результаты анализа выражают:

а) в процентах – % (сотая доля);

б) в промиллях – ppt (тысячная доля);

в) в миллионных долях – ppm.

3) Достаточно часто применяют единицы, характеризующие выраженную в миллиграммах массу компонента, содержащегося в 1 кг или в 100 г почвы:  $\text{мг} \times \text{кг}^{-1}$ , мг/кг, мг/100 г почвы.

4) Единица количества вещества – моль.

Дольные единицы – децимоль (дмоль), моль  $10^{-1}$ ;  
сантимоль (смоль), моль  $10^{-2}$ ;  
миллимоль (ммоль), моль  $10^{-3}$ ;  
микромоль (мкмоль), моль  $10^{-6}$ .

5) Молярная масса вещества – М (г/моль).

6) Молярная концентрация – С<sub>м</sub> (моль/л).

Например, с помощью единиц количества вещества результаты анализа почвы с массовой долей сульфат-ионов, равной 0,48 % ( $W(\text{SO}_4^{2-}) = 0,48\%$ ), могут быть выражены следующим образом:

50 ммоль  $(\text{SO}_4^{2-}) \cdot \text{кг}^{-1}$ , 5 смоль  $(\text{SO}_4^{2-})$  или 5 ммоль  $(\text{SO}_4^{2-})/100$  г почвы.

## 2. ПОДГОТОВКА ПОЧВЕННЫХ ПРОБ К АНАЛИЗУ

### Работа № 1. Подготовка образца почвы к химическому анализу

Подготовка почвы к химическому анализу заключается в придании взятому в поле образцу однородности с тем, чтобы каждая отобранная для анализа проба в полной мере отражала состав всего образца (была репрезентативной). Однородность образца достигается его тщательным перемешиванием, измельчением структурных отдельностей, составляющих твердую среду почвы, удалением микроскопических включений органического и минерального происхождения, а также новообразований. Схема подготовки почвы к химическому анализу изображена на рис. 1.

#### Приборы и материалы

1. Технохимические весы с разновесами.
2. Почвенные сита с отверстиями диаметром 0,25 мм, 1 мм.
3. Фарфоровая, агатовая или яшмовая ступка.
4. Пинцет.
5. Лупа.
6. Листы кальки для отобранных проб.
7. Почвенный образец.
8. Штапель и лопатка.

#### Ход определения

1. Взять навеску предварительно высушенного образца почвы массой 600–800 г. Разместить его на листе бумаги, с помощью пинцета и лупы удалить крупные корни, новообразования и включения.
2. Провести квартование почвенного образца.
3. Взять среднюю лабораторную пробу.

4. **Аналитическая проба для определения углерода и азота.** Тщательно удалить корни и др. органические остатки. Просеять почву через сито с диаметром отверстий 0,25 мм. Оставшуюся на сите почву перенести в ступку, растереть и снова просеять. Операцию повторять до тех пор, пока все частицы не пройдут через сито. Подготовленную пробу  $m = 10$  г поместить в пакетик из кальки.

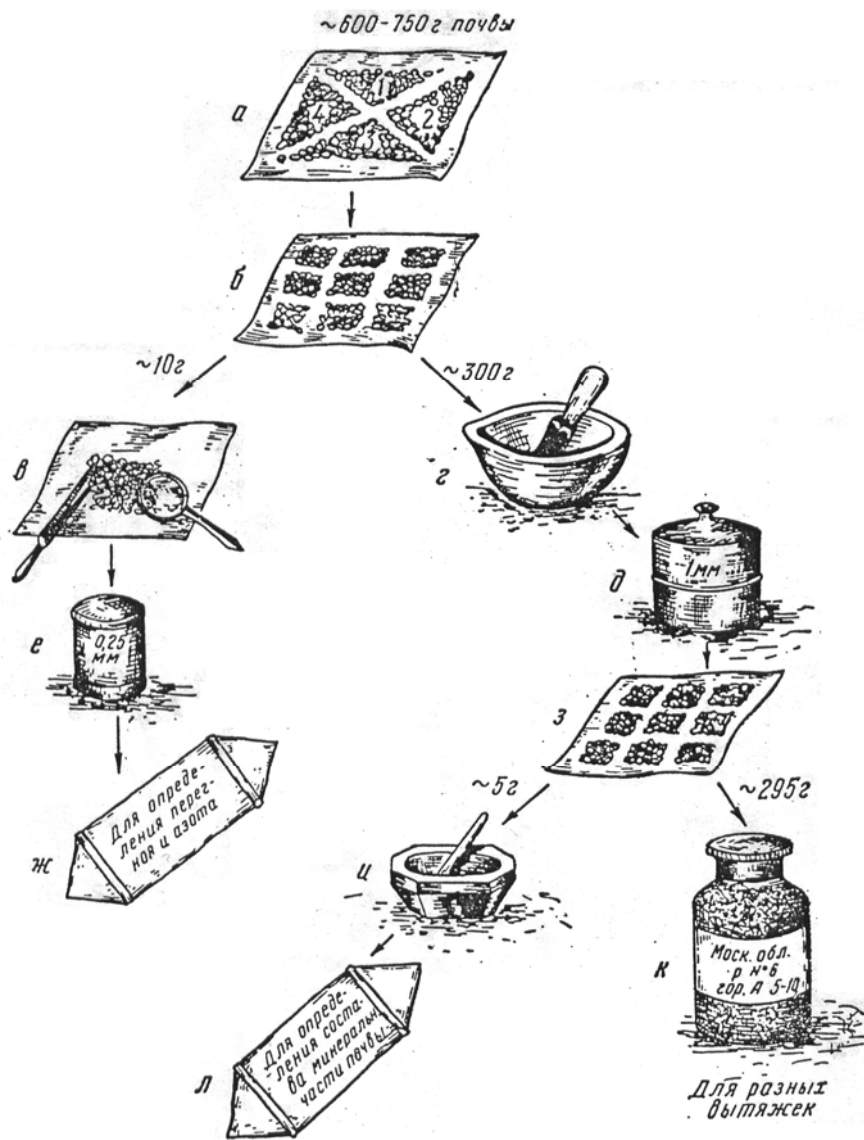


Рис. 1. Схема подготовки почвы к химическому анализу: а) квартование почвенного образца; б) взятие лабораторной пробы для определения углерода и азота; в) отбор корешков; г) измельчение образца почвы в фарфоровой ступке; д) просеивание через сито с отверстиями диаметром 1 мм; е) просеивание через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм; ж) хранение пробы, подготовленной для определения углерода и азота; з) взятие лабораторной пробы на разложение почвы; и) растирание пробы в халцедоновой или агатовой ступке до пудры; к) хранение образца почвы, просеянного через сито с отверстиями диаметром 1 мм; л) хранение подготовленной для разложения почвы

### **5. Аналитическая проба для определения рН, обменных катионов, легкорастворимых солей и др. анализов.**

Оставшуюся часть средней лабораторной почвенной пробы измельчить в ступке, просеять через сито с диаметром отверстий 1–2 мм. Пробу ( $m = 300$  г) хранят в банке с притертой крышкой, коробках или пакетах

### **6. Аналитическая проба для валового анализа почв.**

Почву, просеянную через сито с отверстиями диаметром 1–2 мм, распределить равномерно на листе бумаги, разделить шпателем на квадраты и составить еще одну аналитическую пробу  $m = 5–7$  г.

Почву небольшими порциями растереть в агатовой (яшмовой) ступке до состояния пудры. Подготовленную пробу сложить в пакетик из кальки. Пакеты, коробки, банки, в которых хранятся почвенные пробы, должны быть подписаны и снабжены этикетками.

## **Работа № 2. Определение гигроскопической влаги**

Влажность взятых в поле почвенных проб зависит от свойств почв, их водного режима, погодных условий. Анализируют же *воздушно-сухие* почвенные пробы. Однако они содержат влагу, которая может быть удалена при температуре 100–105 °С и называется *гигроскопической*. Ее наличие связано со способностью почвы сорбировать парообразную влагу из окружающего воздуха.

Массовая доля гигроскопической влаги неодинакова в разных почвах и зависит от гранулометрического, химического, минералогического составов почв и состояния окружающего воздуха. Чтобы исключить влияние гигроскопической влаги на результаты анализа почв, их выражают на высушенную при 100–105 °С почву.

Зная содержание гигроскопической влаги, можно:

- 1) по массе воздушно-сухой почвы рассчитать соответствующую ей массу высушенной почвы;
- 2) по массовой доле (%) компонента в воздушно-сухой почве рассчитать его массовую долю (%) в высушенной почве.

### **Приборы и материалы**

1. Сушильный шкаф.
2. Технохимические весы.
3. Аналитические весы.
4. Эксикатор.
5. Щипцы с резиновыми наконечниками.
6. Образец почвы.

### **Ход определения**

Для определения гигроскопической влаги в почве берут одинаковые небольшие стеклянные бюксы диаметром 2,5–3 см, высушивают их с от-

крытыми крышками в термостате при 100–105 °С до постоянного веса (30–40 мин). Охлажденные в эксикаторе бюксы взвешивают сначала на технико-химических весах, затем на аналитических. Операцию повторяют до тех пор, пока вес бюкса не будет изменяться. Вес бюкса устанавливают с точностью до 0,0001 г.

Из лабораторной пробы отбирается в бюкс 2–5 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями 0,25 мм, взвешивают на техно-химических, а затем на аналитических весах и помещают в термостат, нагретый до 100–105 °С. Крышка бюкса должна быть снята и поставлена вертикально на стакан.

Через 3 часа бюксы вынимают щипцами с резиновыми наконечниками, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. В эксикаторе для сушки воздуха находится H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.) или безводный CaCl<sub>2</sub>.

После этого почву высушивают еще 1 час, охлаждают и снова взвешивают. Если результат второго взвешивания отличается от первого не более чем на 0,002 г, высушивание прекращают. Если после второго высушивания вес оказался больше, высушивание тоже не повторяют, а берут меньший вес, т. е. результат первого взвешивания. Если вес продолжает убывать, то почву высушивают еще в течение 1 часа.

Многочисленный опыт позволяет считать, что выдерживание почвы в течение 5 часов при 100–105 °С приводит к полной потере гигроскопической влаги. Поэтому почву выдерживают в течение 5–6 часов при этой температуре, а затем бюксы закрывают, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Процентное содержание гигроскопической влаги вычисляют по разнице в весе. Расчет проводят по формуле:

$$W (\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \times 100 \%,$$

где  $m_1$  – вес бюкса с почвой до высушивания, г;

$m_2$  – вес бюкса с почвой после высушивания, г;

$m_0$  – вес пустого бюкса, г.

Результаты любого химического анализа, вычисленные на воздушно-сухую навеску, пересчитывают на абсолютно сухую навеску, умножая процентное содержание искомого химического элемента или соединения на коэффициент:

$$K = \frac{100}{100 - W} \quad \text{или} \quad K = \frac{100 + W}{100}$$



### Работа № 3. Определение потери при прокаливании

*Потерей при прокаливании (ППП)* называют убыль в весе при нагревании почвы до 900 °С. При прокаливании почва теряет адсорбированную или химически связанную воду, гумус, СО<sub>2</sub> карбонатов, адсорбированные газы и частично хлориды. Величиной потери пользуются для вычисления общего содержания минеральных веществ в почве, для вычисления содержания химически связанной воды и для пересчета содержания элементов питания минеральной части почвы на прокаленную навеску.

#### Приборы и материалы

1. Муфельная печь, муфельные щипцы.
2. Аналитические весы.
3. Фарфоровый тигель.
4. Эксикатор.

#### Ход определения

В доведенном до постоянного веса фарфоровом тигле на аналитических весах отвешивают 1,0000 г почвы, пропущенной через сито с отверстиями 0,25 мм. Тигель с навеской почвы ставят в холодную муфельную печь, нагревают ее до 900 °С и прокаливают почву при этой температуре 1 час, считая время с момента установления требуемой температуры.

Вынимают тигель из муфеля, охлаждают в эксикаторе. Взвешивают на аналитических весах. Прокаленная почва гигроскопична, поэтому взвешивание производят до сотых долей грамма, после чего повторяют прокалывание 10–20 мин и после охлаждения вновь взвешивают тигель. При этом сначала на правую чашку весов ставят все необходимые разновесы и только после этого вынимают тигель из эксикатора, быстро ставят на весы и устанавливают точный вес прокаленной почвы.

Величину потери при прокаливании выражают в % от высушенной почвы и вычисляют по формуле:

$$\text{ППП (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times K - W,$$

где  $m_1$  – вес тигля с почвой до прокалывания, г;

$m_2$  – вес тигля с почвой после прокалывания, г;

$m_0$  – вес пустого тигля, г;

$w$  – массовая доля гигроскопической влаги, %;

$K$  – коэффициент пересчета результатов на высушенную почву.

### **Вычисление содержания химически связанной воды**

Содержание химически связанной воды используют для пересчета данных валового анализа на безводную почву. Максимальное содержание этой воды приурочено к горизонту накопления полуторных окислов, минимальное – к горизонту накопления кремнезема.

Содержание химически связанной воды вычисляют по формуле:

1) для карбонатных почв:

% химически связанной воды = % ППП – (% гумуса + % CO<sub>2</sub> карбонатов)

2) для безкарбонатных почв:

% химически связанной воды = % ППП – % гумуса

3) для безгумусовых почв:

% химически связанной воды = % ППП – % CO<sub>2</sub> карбонатов

### **Вычисление общего содержания минеральных веществ в почве**

Общее содержание минеральных веществ называют также минеральным или прокаленным остатком (ПО). В органогенных горизонтах ПО называют зольностью. Общее содержание минеральных веществ в почве узнают по разности, вычитая из 100 % общего содержания всех компонентов почвы процентное содержание ППП:

$$MO = 100 - ППП, (\%)$$

### **Вычисление общей потери при нагревании почвы**

Общая потеря почвы (ОП) включает в себя гигроскопическую влагу (W) и ППП. Для ее вычисления находят коэффициент, позволяющий пересчитывать содержание каждого компонента от воздушно-сухой почвы на прокаленную:

$$ОП = W + ППП \qquad K_{оп} = \frac{100}{100 - ОП},$$

где ОП – общая потеря массы почвы при сушке и прокаливании, %.

## **3. УГЛЕРОД В ПОЧВАХ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Органическое вещество почвы очень сложное по своему составу; значительная доля его весьма прочно связана с минеральной частью. Не существует метода, позволяющего полностью отделить органическую часть почвы от минеральной, поэтому при проведении валового анализа в составе органической части почвы, как правило, определяют содержание углерода и азота. По количеству углерода, входящего в состав органического вещества почвы, рассчитывают содержание гумуса, так как надежные методы непосредственного определения гумуса в почвах отсутствуют.

Углерод в почвах входит в состав органических и неорганических соединений. Углерод, входящий в состав органического вещества, находится в специфических соединениях: гуминовых кислотах, фульвокисло-

тах, гиматомелановых кислотах, гумине и в неспецифических веществах: лигнине, аминокислотах, жирах, смолах и т. д. Минеральные соединения углерода представлены карбонатами (в основном Ca и Mg) и гидрокарбонатами. В газовых фазах почв углерод представлен в виде CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и др.

Все методы определения углерода органических соединений, представленные в табл. 1, основаны на его окислении до диоксида углерода (CO<sub>2</sub>). Прямые методы анализа основаны на определении CO<sub>2</sub>, образующегося при окислении углерода органических соединений; косвенные – на определении количества окислителя, пошедшего на перевод углерода органических соединений в CO<sub>2</sub> или на определение количества восстановленной формы используемого окислителя, образовавшейся в процессе анализа.

Таблица 1

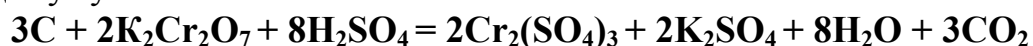
Сравнительная характеристика методов определения органического углерода в почве

Типы методов	Условия окисления	Полнота сжигания	Учет количества углерода	Источник ошибок	Необходимость спец. аппаратуры	Трудоемкость (оперативность)	Применимость в массовых анализах
Методы сухого сжигания	Нагрев в токе кислорода	100 %	По кол-ву CO <sub>2</sub> (прямые методы)	Присутствие в почве CaCO <sub>3</sub>	Необходимо	Трудоемкие	Неприменимы
Методы мокрого сжигания: прямые	Нагрев; сильно-кислая (серно-кислая) среда; сильные окислители K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CrO <sub>3</sub>	85 – 90 %	По количеству CO <sub>2</sub>	Присутствие в почве CaCO <sub>3</sub>	Необходимо	Трудоемкие	Неприменимы
	–	85 – 90 %	По расходу окислителя *	Присутствие в почве минеральных восстановителей (Fe <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup> и др.)	Не нужна	Оперативные	Применимы

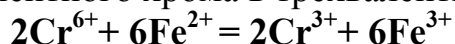
\*Определяется объемным методом (титрование избытка окислителя) или колориметрически (по концентрации восстановленной формы хрома, имеющей зеленую окраску).

#### **Работа № 4. Определение содержания углерода органических соединений по методу И.В. Тюрина**

Метод основан на окислении хромовым ангидридом в присутствии серной кислоты углерода органического вещества (гумуса) до  $\text{CO}_2$  и определении количества хромового ангидрида, пошедшего на окисление. В качестве окислителя применяют 0,4 н раствор двуххромовокислого калия ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), приготовленный на  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) (1:1). Реакция окисления углерода гумуса:



Окисление происходит в сильноокислой среде и сопровождается восстановлением шестивалентного хрома в трехвалентный:



#### **Приборы и материалы**

1. Аналитические весы.
2. Колба коническая термостойкая на 100 мл.
3. Воронка стеклянная диаметром 3 см.
4. Бюретка на 25 мл.
5. Пипетка медицинская.
6. Фильтровальная бумага.

#### **Реактивы**

1. **0,4 н раствор хромовой смеси:** 40 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  растворяют в 1 л дистиллированной воды и помещают в термостойкую колбу, затем туда же прибавляют небольшими порциями 1 л концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , перемешивают и оставляют для охлаждения.

2. **0,2 н раствор соли Мора:** 80 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times \text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 л дистиллированной воды, туда же добавляют 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.). Хранить в темной склянке.

3. **0,2%-ный раствор фенилантраниловой кислоты (ФАК).** Берут 0,2 г ФАК и растворяют её в 100 мл 0,2%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Предварительно навеску кислоты в фарфоровой чашке смачивают небольшим количеством раствора соды, тщательно перемешивают, а затем добавляют остальное количество раствора соды.

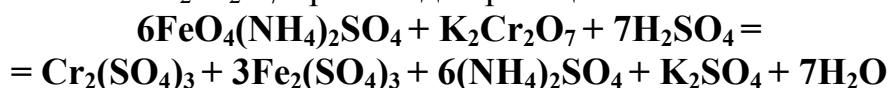
4. **Фиксальный раствор 0,1 н  $\text{KMnO}_4$**  (или растворяют 3,161 г  $\text{KMnO}_4$  в 1 л дистиллированной воды).

#### **Ход определения**

Из приготовленной пробы, пропущенной через сито с диаметром отверстий 0,25 мм, берут навеску от 0,1 до 0,5 г (в зависимости от предполагаемого содержания гумуса по табл. 2). Навеску помещают в колбу емко-

стью 100 мл. Затем в колбочки пипеткой приливают по каплям 10 мл 0,4 н раствора  $K_2Cr_2O_7$  в  $H_2SO_4$  (в колбу добавляют 100 мг пемзы для равномерного кипения). В колбочки вставляют маленькие воронки, служащие обратным холодильником, осторожно взбалтывают и ставят на электрическую плиту.

При нагревании начинается выделение мелких пузырьков газа ( $CO_2$ ), и через 2–3 мин наступает кипение. Кипятят 5 мин. Одновременно проводят холостое кипячение (без почвы), т. е. только 10 мл  $K_2Cr_2O_7$ . После кипячения колбы охлаждают. С помощью промывалки дистиллированной водой смывают капли хромовой смеси в эту же колбочку и, добавив 4–5 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты, титруют 0,2 н раствором соли Мора. Конец титрования определяют переходом вишнево-фиолетовой окраски в зеленую или грязно-зеленую. Одновременно проводят холостое титрование. По объему соли Мора, пошедшего на титрование, определяют количество хромовой смеси, оставшейся не израсходованной на окисление органического вещества почвы. При титровании солью Мора избытка  $K_2Cr_2O_7$  происходит реакция:



Содержание углерода вычисляют по формуле:

$$C \% = \frac{(V_{хол} - V_{раб.}) \times N \times 0,003 \times 100}{a},$$

где  $V_{хол}$ . – объем соли Мора (мл), пошедший на титрование 10 мл  $K_2Cr_2O_7$ ;

$V_{раб.}$  – объем соли Мора (мл), пошедший на титрование остатка  $K_2Cr_2O_7$  после сжигания почвы;

$N$  – нормальность соли Мора;

0,003 – масса в граммах 1 мг эквивалента углерода;

$a$  – навеска почвы в г.

**Пересчет углерода на гумус почвы** производят, умножая процентное содержание  $C$  (углерода) на коэффициент **1,724**. Этот коэффициент предложен в 1864 г. Э. Вольфом на основании данных, установивших содержание углерода в гуминовой кислоте (ГК = 58 %). Такое же содержание углерода было принято и для гумуса в целом, поэтому коэффициент приобрел широкое международное значение.

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

В зависимости от содержания гумуса на аналитических весах берут навеску почвы от 0,1 до 1,0 г. Приблизительное содержание гумуса в почве можно оценить по ее окраске.

## **Индикация плодородия почвы по цвету и продуктивности растений**

Одним из главных признаков плодородия почвы является наличие в ней гумусовых веществ, которые обуславливают чёрную, тёмно-серую и серую окраски. Помимо вышеуказанных цветов, соединения окислов железа придадут почве красноватый и бурый цвет, от присутствия закисей железа формируются голубовато-зеленоватые тона; кремнезём, углекислый кальций, каолиниты обуславливают белую и белесую окраску. Эти же тона придают почве наличие гипса и некоторых легкорастворимых солей.

Почву по содержанию гумуса и цвету можно условно разделить на следующие категории по плодородию (табл. 2).

Таблица 2

Категории почвы по окраске, содержанию гумуса и плодородию

Окраска почв	Содержание гумуса, %	Категории
Очень чёрная	10–15	Высокогумусная, очень плодородная ( $m = 0,05$ г)
Чёрная	7–10	Гумусная, плодородная ( $m = 0,1$ г)
Тёмно-серая	4–7	Среднегумусная, среднеплодородная ( $m = 0,2$ г)
Серая	2–4	Малогумусная, среднеплодородная ( $m = 0,3$ г)
Светло-серая	1–2	Малогумусная, малоплодородная ( $m = 0,4$ г)

## **4. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

### **4.1. Изучение экологической опасности загрязнения почв**

#### **тяжелыми металлами**

По определению В.И. Вернадского, почва представляет собой «биокосное тело, состоящее одновременно из живых и косных (неорганических) тел-минералов, воды, воздуха, органических остатков». В почве протекают различные физические, химические и биологические процессы, которые в результате антропогенного загрязнения нарушаются. Основными загрязняющими почву веществами являются удобрения и пестициды (ядохимикаты, применяемые для борьбы с сорняками, вредителями, грибковыми заболеваниями), металлы и их соединения, радиоактивные вещества.

Серьезную опасность представляет загрязнение почвы тяжелыми металлами – металлами с большим атомным весом (свинцом, цинком, ртутью, медью, никелем, железом, ванадием, кадмием, хромом и др.), которые

оказывают токсичное действие на живые организмы и природные экосистемы. Основными антропогенными источниками поступления тяжелых металлов в окружающую среду являются: предприятия черной и цветной металлургии, горнодобывающая промышленность, сжигание угольного топлива, нефти и различных отходов, производство стекла, цемента, автотранспорт. Так, например, основным источником загрязнения окружающей среды свинцом является автомобильный транспорт; кадмием, медью, мышьяком и цинком – цветная металлургия; кобальтом, никелем, ванадием и селеном – теплоэнергетика; ртутью – цветная металлургия, сжигание топлива, химическая промышленность. Некоторое количество тяжелых металлов в окружающую среду поставляет и сельское хозяйство, где применяются пестициды и минеральные удобрения, содержащие тяжелые металлы. По оценкам специалистов, антропогенный вклад для большинства тяжелых металлов превышает 60 %, причем, по некоторым оценкам, для свинца, кадмия, никеля и ванадия он доходит до 90 %.

Поскольку большинство тяжелых металлов поступает в почву, осаждаясь с промышленными выбросами из атмосферы, то загрязнение почвы обусловлено, в первую очередь, розой ветров данного района и скоростью ветра. Поэтому наибольшие загрязнения отмечаются в направлении преобладающих ветров. Кроме этого, сказывается влияние и других метеорологических факторов (температурной инверсии и количества осадков), а также рельефа местности и характеристик промышленного предприятия (мощности и технологии предприятия, высоты труб, системы очистки газовых выбросов предприятия), физико-химических свойств выбрасываемых частиц, их дисперсности и химического состава. Особенно далеко от источника выброса переносятся высокодисперсные аэрозоли. Наибольшая плотность выпадения тяжелых металлов от промышленного источника наблюдается в его окрестностях в радиусе 3–5 км от него.

Следует отметить, что при наблюдении и контроле над загрязнением почвы тяжелыми металлами достаточно трудно, а иногда и практически невозможно отделить металлы техногенного происхождения от металлов естественного происхождения. В основном металлы техногенного происхождения сосредотачиваются в поверхностном 5–6 сантиметровом почвенном слое.

Поведение тяжелых металлов в почве зависит от окислительно-восстановительных условий и рН среды – в кислой среде большинство металлов более подвижны. Поэтому основную опасность представляет способность тяжелых металлов накапливаться в растениях и с пищей поступать в организмы животных и человека. Соединения тяжелых металлов токсичны, некоторые из них, например кадмий, оказывают канцерогенное (т. е. провоцируют образование злокачественных опухолей) воздействие на организм человека. Токсическое действие свинца связано с его способностью замещать кальций в костях и нервных волокнах. Отравление человека

свинцом проявляется неспецифическими симптомами: вначале появляется повышенная возбудимость и бессонница, позже утомляемость и депрессия. Более поздние симптомы заключаются в расстройстве функций нервной системы и поражении головного мозга. Свинец, как и другие тяжелые металлы (кадмий, ртуть), отрицательно влияет на реакцию глазной сетчатки, вызывает ухудшение сумеречного зрения. Хроническое воздействие даже незначительных концентраций кадмия вызывает заболевания нервной системы и костных тканей, нарушение ферментного обмена и работы почек.

Содержание тяжелых металлов в почве нормируется: для них устанавливается предельно допустимая концентрация в почве (ПДКп), которая должна обеспечивать:

1) переход тяжелого металла в растения в количестве, не превышающем ПДКпр (предельно допустимая концентрация вещества в продуктах питания);

2) переход тяжелого металла в грунтовые воды в количестве, не превышающем ПДК для воды водоемов;

3) данная концентрация металла в почве не должна влиять на процессы самоочищения и почвенный микробиоценоз.

Так, например, установлены ПДКп (в миллиграммах на килограмм сухой почвы): для ртути – 2,1 мг/кг, свинца – 20,0 мг/кг, хрома – 0,05 мг/кг.

Проводятся исследования о накоплении тяжелых металлов овощными культурами. Выявлено, что тяжелые металлы могут накапливаться в листьях и корнеплодах свеклы, моркови, листьях капусты, побегах укропа и петрушки.

Целью данной работы является изучение миграции тяжелых металлов (на примере никеля) из почвы в зеленые культуры.

## **Работа № 5. Контроль содержания тяжелых металлов в почве**

### **Описание установки**

Основу лабораторной установки составляет ящик для рассады, заполненный почвой (биогумус «Живая земля»), в который рядами, на расстоянии 5–7 см друг от друга, высажена петрушка (укроп).

### **Оборудование и материалы**

1. Биогумус типа «Живая земля» (нейтральный почвогрунт «Универсальный»), имеющий состав (мг/кг сухого вещества, не более):

$\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_2^-$	250
Фосфор ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	500
Калий ( $\text{K}_2\text{O}$ )	500
Кальций ( $\text{CaO}$ )	6000
Магний ( $\text{MgO}$ )	3000
Железо ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	250

2. Семена петрушки или укропа – 1 упаковка.



3. Тест-система «Никель-тест».
4. Сульфат никеля 7-водный ( $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ), х.ч. (500 мг/л).
5. Шпатель (ложка).
6. Стаканы (емкостью 50 и 100 мл) – по 1 шт.
7. Воронка стеклянная (пластмассовая)  $d = 50\text{--}80$  мм.
8. Бюксы СН-85/15, ГОСТ 25326 – 4 шт.
9. Пробирка.
10. Ножницы.
11. Пинцет.
12. Стеклянная палочка.
13. Цилиндр мерный на 50 мл.
14. Фильтры бумажные.

### **Ход работы**

Целью работы является количественная оценка усвоения тяжелых металлов из почвы овощными культурами на примере петрушки (укропа).

Данная лабораторная работа выполняется в течение нескольких занятий. На первом занятии определяют исходное (фоновое) содержание тяжелого металла (никеля) в почве. Для этого из нескольких точек лабораторной установки с одинаковой глубины шпателем отбирают пробы почвы. Пробу усредняют, помещают в бюкс и высушивают в сушильном шкафу при температуре  $105\text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Затем, приготовив почвенную вытяжку, проводят определение содержания металла с помощью тест-системы «Никель-тест». После этого производят полив почвы раствором соли никеля ( $\text{NiSO}_4$ ) с концентрацией по  $\text{Ni}^{2+}$  500 мг/л, записывают объем раствора, израсходованного на полив. Снова отбирают пробы почвы, усредняют, высушивают до постоянной массы и определяют содержание металла в отобранной пробе. На следующем занятии снова отбирают пробу почвы, определяют содержание никеля в ней. Полученные данные заносят в табл. 3.

Таблица 3

Форма записи результатов анализа					
№ пробы	Масса пробы, г	Общий объем вытяжки, мл	Количество никеля, внесенное в почву с раствором, мг/л	Концентрация никеля в водной вытяжке, мг/л	Концентрация никеля в пробе, в мг металла на г почвы
1					
2					
3					
4					

Проба № 1 отбирается для определения исходного (фонового) содержания никеля в почве; проба № 2 отбирается непосредственно после полива почвы раствором соли никеля; пробы № 3 и № 4 отбираются через одну и две недели после полива соответственно.

#### **Отбор и подготовка проб почвы**

1. Из нескольких точек лабораторной установки с одинаковой глубины шпателем отбирают пробы почвы, проводят объединение (усреднение) образцов.

2. Усредненную пробу помещают в бюкс и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы.

Сушка образца выполняется заблаговременно накануне дня занятий либо на предыдущем занятии.

#### **Приготовление почвенной водной вытяжки**

**Оборудование:** фильтр бумажный, цилиндр мерный на 50 мл, воронка стеклянная, палочка стеклянная, весы учебные, стаканы на 50 и 100 мл, штатив ШХЛ с кольцом, разновесы, кювета, сушильный шкаф.

1. Взвесьте пустой чистый стакан на 100 мл. В стакан поместите высушенную почву на 1/3 высоты и снова взвесьте его, определив массу почвы (m) в граммах.

2. Добавьте к почве дистиллированную воду из расчета 5 мл воды на 1 г почвы. Объем дистиллированной воды отмерьте с помощью цилиндра.

3. Перемешивайте содержимое стакана в течение 3–5 мин с помощью стеклянной палочки.

4. Отфильтруйте содержимое стакана через бумажный фильтр, собирая готовую вытяжку в нижний стакан на 50 мл, как показано на рисунке. Обратите внимание на ее внешний вид (цвет, мутность). Вытяжка должна быть однородной и не содержать частиц почвы.

*Примечание.* Первые несколько миллилитров фильтрата необходимо отбросить, т. к. они собирают загрязнения с фильтра.

### Определение содержания никеля

Содержание никеля в полученной вытяжке определяют с помощью индикаторной полоски, входящей в состав тест-системы «Никель-тест» (см. текст ниже).

Содержание никеля в пробе определяют по формуле:

$$C(\text{Ni}^{2+}) = \frac{C \times V}{m},$$

где  $C$  – концентрация катионов никеля в водной вытяжке, мг/л;

$V$  – объем вытяжки, мл;

$m$  – масса образца, г.

По полученным данным строят графическую зависимость содержания никеля в почве от времени, откладывая по оси абсцисс время, а по оси ординат – концентрацию никеля в почве. Делают вывод о способности овощных культур усваивать тяжелые металлы из почвы.

### Методика применения тест-систем при сигнальном и полуколичественном анализе.

#### Тест-система «Никель-тест»

**Информация.** Тест-система «Никель-тест» применяется при технологическом контроле операций, связанных с использованием солей никеля, при корректировке концентраций в гальванических ваннах в ходе никелирования, при очистке и обработке сточных вод и т. п.; экологическом контроле водных объектов – сточных, технологических и других вод; контроле различных сыпучих материалов (почвы, солей неизвестного происхождения), а также суспензий и других сред.

#### **Выполнение определения с помощью тест-системы «Никель-тест»**



1. Отрежьте ножницами от индикаторной полоски рабочий участок размером не менее  $5 \times 5$  мм.

*Примечание.* Внимательно изучите порядок проведения тестирования на обложке тест-системы!



2. Не снимая полимерного покрытия, зажмите кусочек полоски пинцетом и опустите его в раствор. Выдержите кусочек полоски в растворе 5–10 с.

3. Через 3 мин сравните окраску кусочка полоски с окраской контрольной шкалы цветных образцов на этикетке теста, выберите образец, ближайший по интенсивности и характеру окра-

ски тестируемого кусочка (при промежуточной окраске – соответствующий интервал концентраций). Определите ориентировочную величину концентрации никеля в растворе.

4. Рассчитайте содержание никеля в пробе по формуле:

$$C(\text{Ni}^{2+}) = \frac{C \times V}{m},$$

где  $C$  – концентрация катионов никеля в водной вытяжке, мг/л;

$V$  – объем вытяжки, мл;

$m$  – масса образца, г.

## 4.2. Окружающая среда и здоровье

Окружающая среда прямо и косвенно влияет на здоровье человека. Воздухом человек дышит, вода входит в состав пищевых продуктов, на почве произрастают необходимые для нашего питания продукты – вот основные способы воздействия окружающей среды на здоровье человека. Загрязнения воздуха, воды и почвы образуют основные химические факторы среды. Кроме химических факторов загрязнения среды, выделяют еще физические (шум, вибрация, электромагнитные поля и т. п.), микробиологические (загрязнения патогенными микроорганизмами), радиационные.

В каждом случае необходимо рассматривать конкретные факторы воздействия окружающей среды на здоровье человека и соответствующие показатели. Рассмотрим некоторые из них.

Большинство химических элементов входит в состав живых организмов, в том числе и в организм человека. Избыток или недостаток тех или иных элементов в организме приводит к заболеванию, а попадание в живой организм соединений некоторых элементов нередко приводит к тяжелым последствиям. Особое место в этой связи занимают соединения, содержащие тяжелые металлы.

**Свинец и его влияние на живые организмы.** Соединения свинца являются загрязнителями воздуха и почвы, куда они попадают, преимущественно с выбросами некоторых промышленных предприятий. Пыль, содержащая соединения свинца, оседает на растения и вызывает у них замедление процесса фотосинтеза. Ионы свинца вызывают потерю клетками растений тургора, в результате чего листья становятся дряблыми. Загрязнение свинцом объектов окружающей среды приводит к существенному снижению качества сельскохозяйственной продукции.

**Медь и здоровье человека.** Содержание меди в виде различных соединений в человеческом организме составляет около 1 мг на 1 кг веса. Медь для человека является микроэлементом. Недостаток меди приводит к ухудшению состояния кровеносных сосудов, заболеванию костной системы, возникновению опухолей; избыток же меди в различных тканях приводит к тяжелым кожным заболеваниям: красной волчанке артриту и др.

**Железо и здоровье человека.** В организме человека весом 70 кг примерно 3,5 г железа в виде различных соединений. Основная масса железа находится в эритроцитах крови. Именно железо помогает захватывать кислород и отдавать его там, где он необходим. При недостатке железа наступает малокровие (анемия).

Проводимые в данной работе эксперименты позволяют ознакомиться с качественными реакциями на ионы распространенных в почвах тяжелых металлов: свинца, меди, железа – и качественно обнаружить их наличие в реальных и смоделированных пробах почвы.

## **Работа № 6. Обнаружение тяжелых металлов в почвах**

### **Оборудование и материалы**

1. Воронка стеклянная с диаметром 10 см – 1 шт.
2. Колба коническая на 250 мл.
3. Палочка стеклянная – 1 шт.
4. Фильтр бумажный – 2 шт.
5. Стакан 250 мл – 1 шт.
6. Цилиндр мерный на 100 мл – 1 шт.
7. 1,5 н р-р  $\text{HNO}_3$  – 75 мл.
8. Образец почвы – 30 г (почву отвесить заранее в колбу на 100 мл).
9. Пробирки – 6 шт.
10. Штатив для пробирок.
11. Пипетки на 1 и 5 мл.

### **Реактивы**

- 1) 5%-ный раствор роданида калия –  $\text{KCNS}$  (или аммония –  $\text{NH}_4\text{CNS}$ );
- 2) 5%-ный раствор железисто-синеродистого калия –  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ;
- 3) 5%-ный раствор азотнокислого свинца –  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ;
- 4) 5%-ный раствор йодида калия –  $\text{KI}$ ;
- 5) 5%-ный раствор хромата калия –  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ;
- 6) 5%-ный раствор хлорида натрия –  $\text{NaCl}$ ;
- 7) 5%-ный раствор хлорида железа –  $\text{FeCl}_3$ ;
- 8) 5%-ный раствор сульфата меди 5-водный –  $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ ;
- 9) 10%-ный раствор аммиака.

### **Приготовление кислотной почвенной вытяжки**

Для определения ионов тяжелых металлов в исследуемой почве необходимо приготовить кислотную почвенную вытяжку.

Приготовление кислотной почвенной вытяжки выполняют аналогично приготовлению водной вытяжки с некоторой разницей. В случае **кислотной вытяжки** к почве добавляют раствор азотной кислоты в концентрации 1,5 г-экв/л.

1. В стакан на 250 мл поместите 20 г высушенной и охлажденной до комнатной температуры почвы.

2. Добавьте к почве 1,5 н раствор  $\text{HNO}_3$  в количестве 50 мл (2,5 мл 1,5 н раствора  $\text{HNO}_3$  на 1 г почвы). *Эту операцию выполняют под тягой.*

3. Перемешайте содержимое стакана в течение 3–5 мин с помощью палочки.

4. Отфильтруйте содержимое стакана через бумажный фильтр, собирая готовую вытяжку в приемной колбе. Первые несколько миллилитров фильтрата необходимо отбросить, т. к. в нем собраны соли и загрязнения с фильтра.

### **Обнаружение тяжелых металлов**

Возьмите 6 пробирок и пронумеруйте их. В первые 3 пробирки наливаем модельные растворы, а в другие 3 пробирки – кислотные вытяжки исследуемого почвенного образца. Проводим качественные реакции по нижеописанной методике.

#### ***1. Обнаружение ионов свинца***

1. В пробирку пипеткой налейте 3–4 мл модельного 5%-ного раствора азотнокислого свинца  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$  и добавьте 1 мл 5%-ного раствора хлорида натрия ( $\text{NaCl}$ ). В присутствии свинца выпадет белый осадок. Напишите полное и сокращенное ионные уравнения реакций, используя таблицу растворимости.

2. В пробирку пипеткой налейте 3–4 мл модельного 5%-ного раствора азотнокислого свинца  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$  и добавьте 1 мл 5%-ного раствора йодида калия ( $\text{KI}$ ). В присутствии свинца выпадет желтый осадок. Напишите полное и сокращенное ионные уравнения реакций, используя таблицу растворимости.

3. В пробирку пипеткой налейте 3–4 мл модельного 5%-ного раствора азотнокислого свинца  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$  и добавьте 1 мл 5%-ного раствора хромата калия ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ). В присутствии свинца выпадает желтый осадок. Напишите полное и сокращенное ионные уравнения реакций, используя таблицу растворимости.

4. Повторите те же реакции, но вместо модельного раствора азотнокислого свинца в пробирку налейте 3–4 мл кислотной вытяжки исследуемого почвенного образца. Если в почве присутствует свинец, то выпадет белый или желтый осадок в зависимости от реакции.

#### ***2. Обнаружение ионов меди***

1. В пробирку пипеткой налейте 3–4 мл 5%-ного раствора сульфата меди ( $\text{CuSO}_4$ ), прилейте в нее 2–3 мл (избыток) 10%-ного раствора аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), перемешайте содержимое пробирки. Образующийся вначале осадок растворяется, и раствор приобретает характерную интенсивную ла-

зурно-синюю окраску. Напишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций, используя таблицу растворимости.

2. В пробирку пипеткой налейте 3–4 мл 5%-ного раствора сульфата меди ( $\text{CuSO}_4$ ), прилейте 1 мл 5%-ного раствора железисто-синеродистого калия (желтой кровяной соли) –  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Выпадает красно-бурый осадок. Напишите полное и сокращенное ионные уравнения реакций, используя таблицу растворимости.

3. Повторите те же реакции, но вместо модельного раствора сульфата меди в пробирку налейте 3–4 мл кислотной вытяжки исследуемого почвенного образца. Если в почве присутствует медь, то выпадет лазурно-синий или красно-бурый осадок в зависимости от реакции.

### **3. Обнаружение ионов железа**

1. В пробирку пипеткой налейте 3–4 мл 5%-ного раствора хлорида железа ( $\text{FeCl}_3$ ), прилейте 1 мл 5%-ного раствора железисто-синеродистого калия ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ). Выпадает темно-синий осадок берлинской лазури. Напишите полное и сокращенное ионные уравнения реакции, используя таблицу растворимости.

2. В пробирку пипеткой налейте 3–4 мл 5%-ного раствора хлорида железа ( $\text{FeCl}_3$ ), прилейте 1 мл 5%-ного раствора роданида калия ( $\text{KCNS}$ ) (или аммония). Содержимое пробирки окрашивается в кроваво-красный цвет. Напишите полное и сокращенное ионные уравнения реакций, используя таблицу растворимости.

3. Повторите те же реакции, но вместо модельного раствора хлорида железа в пробирку налейте 3–4 мл кислотной вытяжки исследуемого почвенного образца. Если в почве присутствует железо, то выпадет темно-синий или кроваво-красный осадок в зависимости от реакции.

### **Обработка результатов**

В результате проведенных качественных реакций сделайте вывод о том, обнаружено или нет присутствие тяжелых металлов (свинца, меди, железа) в исследуемом почвенном образце. Полуколичественные определения можно выполнить с помощью тест-систем «Феррум-тест», «Купрум-тест» или тест-комплектов.

## **5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЧВЕННЫХ КАРБОНАТОВ**

Одним из показателей валового состава почвы является содержание в ней  $\text{CO}_2$  карбонатов. Наличие или отсутствие свободных карбонатов является важным диагностическим признаком почв и их отдельных генетических горизонтов. Присутствие в почве заметных количеств карбонатов препятствует развитию кислотности, а иногда приводит к возникновению

щелочности, что оказывает важное влияние на подвижность многих веществ в почве и на агроэкологические особенности почв.

Этот показатель нужен также для различных пересчетов, необходимых при интерпретации данных о содержании других компонентов валового химического состава почв. Из карбонатов почти во всех видах почв преобладают карбонаты щелочно-земельных элементов  $\text{RCO}_3$  ( $\text{CaCO}_3$  – кальцит,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  – доломит,  $\text{MgCO}_3$  – магнезит,  $\text{FeCO}_3$  – сидерит,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$  – сода) и гидрокарбонаты –  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . В жидкой фазе почв содержатся ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ . Эта система имеет важное значение для почв при их естественной влажности, определяя кислотно-щелочное равновесие и подвижность многих компонентов почвы.

Количественное определение карбонатов проводят в тех почвах, где они обнаружены качественно (проба с  $\text{HCl}$ ) хотя бы в некоторых горизонтах. Основанием для определения карбонатов является также значение  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} > 7$ . О примерном содержании карбонатов и соответственно размерах навески для анализа можно судить по характеру вскипания почвы (пробы) от 2–3 капель 10%-ного раствора  $\text{HCl}$  (см. табл. 4).

Таблица 4

Определение величины навески почвы для определения  $\text{CO}_2$  карбонатов

Вскипание	Содержание $\text{CaCO}_3$ , %	Величина навески, г
1. Очень сильное (бурное)	>10	0,5–1,0
2. Сильное, продолжительное	5–10	1,0–1,5
3. Заметное, но кратковременное	4–3	1,5–2,0
4. Слабое и кратковременное	3–2	2,0–3,0
5. Очень слабое и малозаметное	2–1	3,0–5,0
6. Вскипание отсутствует	<1	>5,0

### Работа № 7. Ацидиметрическое определение карбонатов

Метод основан на разрушении карбонатов титрованным раствором соляной кислоты при суточном настаивании (а) и последующем титровании избытка кислоты щелочью (б):



Метод отличается простотой и пригоден для массовых анализов.



### Реактивы

1. **0,02 н раствор HCl:** 1,64 мл HCl (пл.1,19) растворить в воде в мерной колбе емкостью 1 л, довести водой до метки и перемешать.

2. **0,02 н раствор NaOH:** 0,8 г NaOH растворяют в воде без CO<sub>2</sub>, доводят в мерной колбе емкостью 1л такой же водой до метки и перемешивают. Оба титрованных раствора (HCl и NaOH) удобно готовить для этих целей из фиксанала.

3. **Лакмусовая бумага.**

4. **Раствор метилроta (метилового красного):** 0,02 г тонко растертого индикатора растворить в 100 мл горячей воды и по охлаждении отфильтровать.

### Ход определения

Навеску почвы, равную 0,5–5 г (в зависимости от содержания карбонатов в соответствии с табл. 4), помещают в склянку или плоскодонную колбу емкостью 750–1500 мл, приливают 500–1000 мл 0,02 н HCl и оставляют стоять в течение суток при периодическом взбалтывании. В процессе реакции склянки или колбы закрывать пробками не следует.

Через сутки после настаивания проверяют реакцию вытяжек лакмусовой бумагой: если реакция кислая, вытяжку отфильтровывают через складчатый фильтр.

Если лакмусовая бумага кислой реакции не показывает, к раствору добавляют ещё 100–200 мл 0,02 н HCl и при периодическом взбалтывании снова оставляют стоять на сутки.

Из отфильтрованной вытяжки берут 25 мл раствора, прибавляют 2–3 капли раствора метилового красного и титруют 0,02 н NaOH до перехода красной окраски в бледно-жёлтую.

Титрование можно вести сначала до избытка щёлочи, а затем провести обратное титрование соляной кислотой до перехода жёлтой окраски в красную.

Содержание CO<sub>2</sub> карбонатов вычисляют по формуле:

$$\frac{(a \times N_1 - b \times N_2) \times V \times 0,022 \times 100}{g \times a} \times K = CO_2 \%,$$

где  $a$  – объем аликвотной части раствора, взятый на титрование, мл;

$N_1$  – нормальность раствора HCl;

$b$  – количество мл щёлочи, пошедшей на титрование аликвотной части;

$N_2$  – нормальность раствора щёлочи;

$V$  – объем всего раствора кислоты, мл;

0,022 – величина мг-экв CO<sub>2</sub>;

$g$  – воздушно-сухая навеска, г;

$K$  – коэффициент пересчета воздушно-сухой почвы на высушенную при 105 °С.

Так как в 100 г CaCO<sub>3</sub> содержится 44 г CO<sub>2</sub> (коэффициент пересчета составляет 2,274), то можно сделать пересчет на содержание карбонатов в исследуемой почвенной пробе по следующей формуле:

$$\text{CaCO}_3(\%) = \text{CO}_2(\%) \times 2,274$$

### **Работа № 8. Газоволюметрическое определение углекислот карбонатов ( по объему CO<sub>2</sub> )**

Принцип метода: карбонатные (вскипающие от кислоты) почвы содержат в большом количестве углекислые кальций и магний (CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>), причем преобладают соли кальция. Гораздо меньшую долю составляет доломит – углекислый магний. Ввиду того, что между кальцием, с одной стороны, и анионом угольной кислоты – с другой, в карбонате существует определенное соотношение, можно установить количество углекислого газа в почве и вычислить содержание в ней CaCO<sub>3</sub>. Для этого навеску почвы помещают в замкнутое пространство и разлагают соляной кислотой:



Объем выделившегося углекислого газа учитывается. Зная, что 1 мл CO<sub>2</sub> при 0 °С и 760 мм атмосферного давления весит 1,9769 мг, легко вычислить вес всего выделившегося в процессе реакции углекислого газа, внося поправки на температуру и давление, отсчитанные во время анализа. Из химической формулы известно, что в 100 мл CaCO<sub>3</sub> содержится 44 г CO<sub>2</sub>. Отсюда, если через  $x$  обозначить вес (в граммах) отсчитанного объема CO<sub>2</sub>, то соответствующее ему количество CaCO<sub>3</sub> в воздушно-сухой навеске почвы ( $n$ ) составит:

$$\text{CaCO}_3 = \frac{x \times 100 \times 100 \times 100}{n \times 44 \times (100 - W)} \quad (\%)$$

Чтобы результат анализа отнести в процентах к сухому веществу почвы, полученное число умножают на  $\frac{100}{(100 - W)}$ , где  $W$  – процент влаги, определяемой параллельно.

#### ***Приведение CO<sub>2</sub> к нормальным условиям***

При нормальных условиях (760 мм давления и 0 °С) 1 мл CO<sub>2</sub> весит 1,9769 мг. Приведя объем CO<sub>2</sub>, измеренного в результате анализа, к нормальным условиям, мы легко вычислим его вес по формуле:

$$x = \frac{(P - P_1) \times 273 \times V \times 1,9769}{760(273 + T)} \times 10^{-3}, (\text{г})$$

где  $T$  – температура воздуха в лаборатории во время анализа, °C;

$P$  – давление атмосферы по барометру в лаборатории в это время, мм рт. ст.;

$P_1$  – упругость водяных паров при данной температуре, мм рт. ст. (см. табл. 5);

$V$  – объем  $\text{CO}_2$  в мл, отсчитанный в кальциметре;

$x$  – вес найденного объема  $\text{CO}_2$  в г;

760 – нормальное давление атмосферы в мм рт. ст.;

273 – абсолютная температура, отвечающая 0 °C;

1,9769 мг – вес 1мл  $\text{CO}_2$  при 0° C и давлении 760 мм рт. ст.

Углекислый газ, собирающийся над водой, будет насыщен водяными парами, поэтому отсчитанный объем  $\text{CO}_2$  находился не под давлением, показанным барометром в лаборатории, а несколько меньшим. Это уменьшение равно упругости водяных паров при температуре во время анализа. Следовательно, из показания барометра ( $P$ ) необходимо вычесть величину упругости водяных паров ( $P_1$ ) при данной температуре. Величину  $P_1$  находят по табл. 5.

Таблица 5

Давление паров воды при различных температурах (в мм рт. ст.)

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

25	23,55	23,69	23,83	23,98	24,12	24,26	24,41	24,55	24,70	24,84
26	24,99	25,14	25,29	25,44	25,59	25,74	25,89	26,05	26,20	26,35
27	26,51	26,66	26,82	26,98	27,14	27,29	27,46	27,62	27,78	27,94
28	28,10	28,27	28,43	28,60	28,77	28,93	29,10	29,27	29,44	29,61
29	29,78	29,96	30,13	30,31	30,48	30,65	30,83	31,01	31,19	31,37
30	31,55	31,73	31,91	32,09	32,28	32,46	32,65	32,84	33,03	33,22
31	33,41	33,60	33,79	33,98	34,17	34,37	34,56	34,76	34,96	35,16
32	35,36	35,56	35,76	35,96	36,17	36,37	36,58	36,78	36,99	37,20
33	37,41	37,62	37,83	38,05	38,26	38,47	38,69	38,91	39,12	39,34
34	39,57	39,79	40,01	40,23	40,46	40,68	40,91	41,14	41,36	41,60

### Работа № 9. Гравиметрическое определение карбонатов

Метод основан на измерении уменьшения массы образца карбонатной почвы при взаимодействии с кислотой по реакции:



#### Материалы и реактивы

1. Аналитические весы.
2. Стаканчик на 25 мл.
3. Часовое стекло.
4. Калька.

5. **5 н раствор HCl:** 410 мл HCl (плотность 1,19 г/мл) под тягой выливают в мерный сосуд емкостью 1 л, в который предварительно налито около 300 мл дистиллированной воды, перемешивают, охлаждают и доливают водой до метки. Допустимо вместо 5 н раствора HCl использовать раствор 1:1.

#### Ход определения

На узкой полоске кальки отвешивают на аналитических весах 1–3 г почвы. В маленький стаканчик (25 мл) наливают 7 мл 5 н раствора HCl, закрывают часовым стеклом и снова взвешивают. Согнув кальку лодочкой и слегка приподняв стекло, осторожно и постепенно высыпают навеску почвы в образовавшуюся щель, стараясь избежать разбрызгивания. Содержимое стаканчика перемешивают круговыми движениями и оставляют на 30 мин, а затем снова взвешивают.

По завершении анализа содержимое стаканчика в раковину не выливать!

Содержание  $\text{CO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  рассчитывают по формулам:

$$\text{CO}_2 (\%) = \frac{(m_1 + a) - m_2}{a} \times 100,$$

$$\text{CaCO}_3 (\%) = \text{CO}_2 (\%) \times 2,274,$$

где  $m_1$  – масса стаканчика со стеклом и кислотой, г;

$a$  – навеска почвы, г;

$m_2$  – масса стаканчика со стеклом, кислотой и почвой после удаления  $\text{CO}_2$ , г.

## ЛИТЕРАТУРА

### *Основная*

1. Воробьева Л.А. Химический анализ почв / Л.А. Воробьева. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1998. – 324 с.
2. Химический анализ почв / под ред. О.Г. Растворова, Д.П. Андреева. – СПб. : Изд-во С.-петерб. ун-та, 1995. – 295 с.
3. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому составу почв / Е.В. Аринушкина. – М. : Химия, 1992. – 425 с.

### *Дополнительная*

1. Современные физические и химические методы исследований почв / под ред. А.Д. Воронина, Д.С. Орлова. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1987. – 202 с.
2. Практикум по агрохимии / под ред. В.Т. Минеева. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1989. – 303 с.
3. Муравьев А.Г. Оценка экологического состояния почвы / А.Г. Муравьев, Б.Б. Каррыев, А.Р. Ляндзберг. – СПб. : Крисмас + , 2000. – 115 с.

## Содержание

<b>Предисловие</b> .....	3
<b>1. Особенности почвы как объекта исследования</b> .....	3
<b>2. Подготовка почвенных проб к анализу</b> .....	5
Работа № 1. Подготовка образца почвы к химическому анализу.....	5
Работа № 2. Определение гигроскопической влаги.....	7
Работа № 3. Определение потери при прокаливании.....	9
<b>3. Углерод в почвах и методы определения углерода органических соединений</b> .....	10
Работа № 4. Определение содержания углерода органических соединений по методу И.В. Тюрина.....	12
<b>4. Загрязнение почв тяжелыми металлами</b> .....	14
Работа № 5. Контроль содержания тяжелых металлов в почве.....	16
Работа № 6. Обнаружение тяжелых металлов в почвах.....	21
<b>5. Определение почвенных карбонатов</b> .....	23
Работа № 7. Ацидиметрическое определение карбонатов.....	24
Работа № 8. Газовольметрическое определение углекислоты карбонатов (по объему CO <sub>2</sub> ).....	26
Работа № 9. Гравиметрическое определение карбонатов.....	28
<b>Литература</b> .....	29

*Учебное издание*

**ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ**  
Часть 1

Лабораторный практикум

Составители:

**Прожорина** Татьяна Ивановна,  
**Затулей** Елена Дмитриевна

Редактор О.А. Исаева

Подписано в печать 08.04.08. Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1,8.  
Тираж 50 экз. Заказ 545.

Издательско-полиграфический центр  
Воронежского государственного университета.  
394000, г. Воронеж, пл. им. Ленина, 10. Тел. 208-298, 598-026 (факс)  
<http://www.ppc.vsu.ru>; e-mail: [pp\\_center@ppc.vsu.ru](mailto:pp_center@ppc.vsu.ru)

Отпечатано в типографии Издательско-полиграфического центра  
Воронежского государственного университета.  
394000, г. Воронеж, ул. Пушкинская, 3. Тел. 204-133.

