

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_м (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 (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.

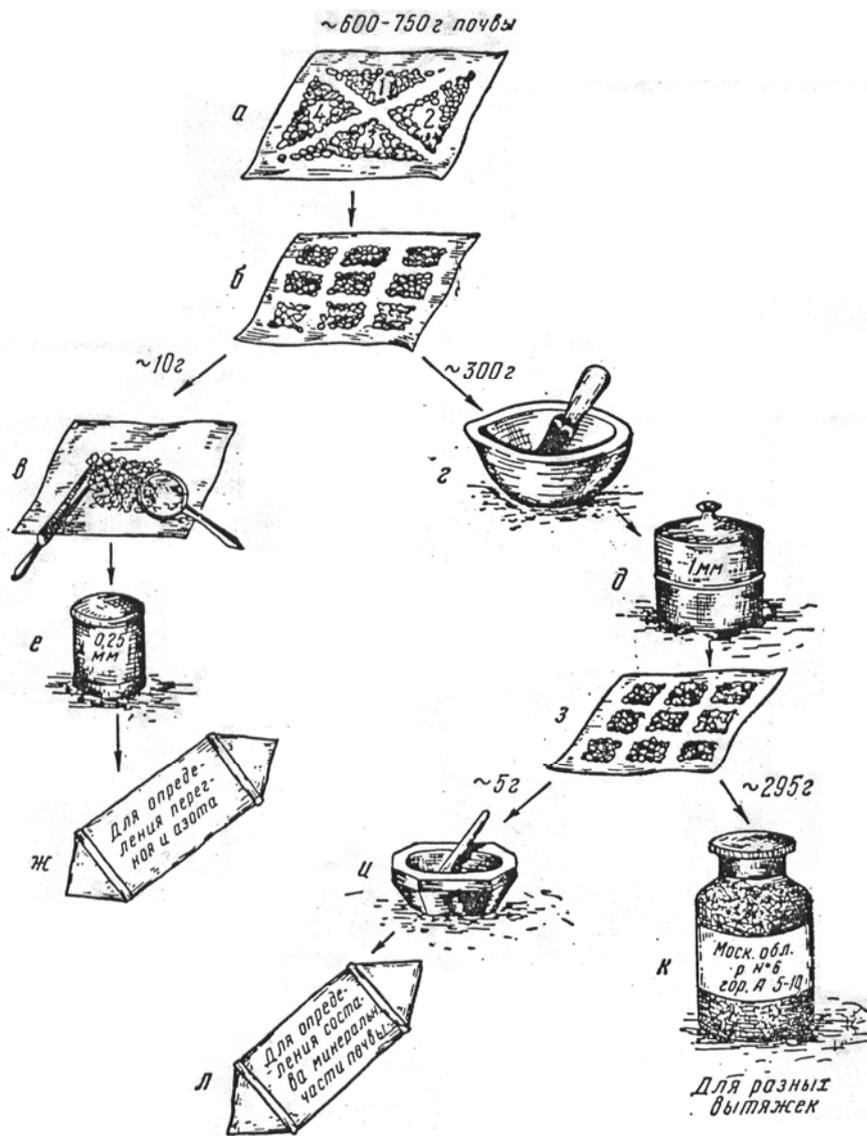


Рис. 1. Схема подготовки почвы к химическому анализу: а) квартование почвенного образца; б) взятие лабораторной пробы для определения углерода и азота; в) отбор корешков; г) измельчение образца почвы в фарфоровой ступке; д) просеивание через сито с отверстиями диаметром 1 мм; е) просеивание через сито 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 H₂SO₄ (конц.) или безводный CaCl₂.

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, СО₂ 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 + % CO₂ карбонатов)

2) для безкарбонатных почв:

% химически связанной воды = % ППП – % гумуса

3) для безгумусовых почв:

% химически связанной воды = % ППП – % CO₂ 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:

$$ОП = W + ППП$$

$$K_{оп} = \frac{100}{100 - ОП},$$

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 CO₂, CH₄ и др.

Все методы определения углерода органических соединений, представленные в табл. 1, основаны на его окислении до диоксида углерода (CO₂). Прямые методы анализа основаны на определении CO₂, образующегося при окислении углерода органических соединений; косвенные – на определении количества окислителя, пошедшего на перевод углерода органических соединений в CO₂ или на определение количества восстановленной формы используемого окислителя, образовавшейся в процессе анализа.

Таблица 1

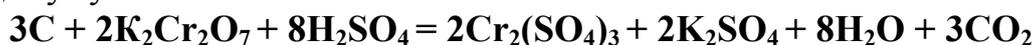
Сравнительная характеристика методов определения органического углерода в почве

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 ₂ (прямые методы)	Присутствие в почве CaCO ₃	Необходимо	Трудоемкие	Неприменимы
Методы мокрого сжигания: прямые	Нагрев; сильно-кислая (серно-кислая) среда; сильные окислители K ₂ Cr ₂ O ₇ , CrO ₃	85 – 90 %	По количеству CO ₂	Присутствие в почве CaCO ₃	Необходимо	Трудоемкие	Неприменимы
	–	85 – 90 %	По расходу окислителя *	Присутствие в почве минеральных восстановителей (Fe ²⁺ , Cl ⁻ и др.)	Не нужна	Оперативные	Применимы

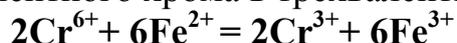
*Определяется объемным методом (титрование избытка окислителя) или колориметрически (по концентрации восстановленной формы хрома, имеющей зеленую окраску).

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 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 H_2SO_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 H_2SO_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 H_2SO_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 Na_2CO_3 . Предварительно навеску кислоты в фарфоровой чашке смачивают небольшим количеством раствора соды, тщательно перемешивают, а затем добавляют остальное количество раствора соды.

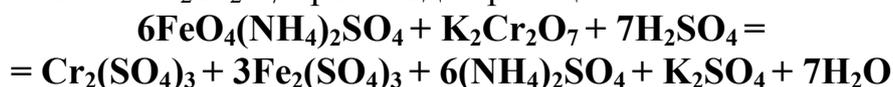
4. **Фиксальный раствор 0,1 н KMnO_4** (или растворяют 3,161 г KMnO_4 в 1 л дистиллированной воды).

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):

NH_4^+ , NO_2^-	250
Фосфор (P_2O_5)	500
Калий (K_2O)	500
Кальций (CaO)	6000
Магний (MgO)	3000
Железо (Fe_2O_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 (NiSO_4) с концентрацией по 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.

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 5×5 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 артрит 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 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 – KCNS (или аммония – NH_4CNS);
- 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 – KI ;
- 5) 5%-ный раствор хромата калия – K_2CrO_4 ;
- 6) 5%-ный раствор хлорида натрия – NaCl ;
- 7) 5%-ный раствор хлорида железа – 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 HNO_3 в количестве 50 мл (2,5 мл 1,5 н раствора 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 (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 (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 (K_2CrO_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 (CuSO_4), прилейте в нее 2–3 мл (избыток) 10%-ного раствора аммиака (NH_4OH), 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 (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 (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 (FeCl_3), прилейте 1 мл 5%-ного раствора роданида калия (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 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 RCO_3 (CaCO_3 – кальцит, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – доломит, MgCO_3 – магнезит, 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 Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , 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 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 HCl (см. табл. 4).

Таблица 4

Определение величины навески почвы для определения CO_2 карбонатов

Вскипание	Содержание 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 CO₂, 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 CO₂ 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 CO₂;

g – воздушно-сухая навеска, г;

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

Так как в 100 г CaCO₃ содержится 44 г CO₂ (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 CO₂)

Принцип метода: карбонатные (вскипающие от кислоты) почвы содержат в большом количестве углекислые кальций и магний (CaCO₃, MgCO₃), 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 CaCO₃. Для этого навеску почвы помещают в замкнутое пространство и разлагают соляной кислотой:



Объем выделившегося углекислого газа учитывается. Зная, что 1 мл CO₂ 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 CaCO₃ содержится 44 г CO₂. Отсюда, если через x обозначить вес (в граммах) отсчитанного объема CO₂, то соответствующее ему количество CaCO₃ 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 CO₂ к нормальным условиям

При нормальных условиях (760 мм давления и 0 °С) 1 мл CO₂ весит 1,9769 мг. Приведя объем CO₂, 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 CO_2 в мл, отсчитанный в кальциметре;

x – вес найденного объема CO_2 в г;

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

273 – абсолютная температура, отвечающая 0 °C;

1,9769 мг – вес 1мл CO_2 при 0° C и давлении 760 мм рт. ст.

Углекислый газ, собирающийся над водой, будет насыщен водяными парами, поэтому отсчитанный объем 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 высыплют 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 CO_2 и 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 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

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

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

