

С.-Петербургский государственный университет

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

Учебное пособие

Санкт-Петербург

Издательство С.-Петербургского университета

1995

Рецензенты: д-р с.-х.наук *Б.В.Бабиков* (СПбЛТА), канд.биол.наук
В.С.Зуев (Агрофизич. ин-т)

УДК 631.42

Химический анализ почв: Учеб.пособие/ Растворова О.Г., Андреев Д.П., Гагарина Э.И., Касаткина Г.А., Федорова Н.Н. – СПб., Издательство С.-Петербургского университета. 1995. 264 с.

ISBN 5-288-01019-6

В учебном пособии описываются методы химического анализа почв, приготовления необходимых реактивов, способы интерпретации аналитических данных. Приводятся сведения о формах и количествах главных макрокомпонентов химического состава в почвах разного генезиса. Пособие может служить руководством при проведении валового анализа, определении поглотительной способности и водорастворимых веществ почв.

Для студентов почвенных отделений университетов и сельхозинститутов, а также почвенных кафедр лесохозяйственных, педагогических и других вузов. Может быть полезно работникам почвенно-химических, экологических и других лабораторий природоохранного профиля. Библиогр. 12 назв. Ил.31. Табл.17.

X $\frac{3702040000 - 045}{076(02) - 95}$ 80 – 94

С Издательство С.-Петербургского университета, 1995

ISBN 5-288-01019-6

С О.Г.Растворова,
Д.П.Андреев,
Э.И.Гагарина и др.,
1995

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химический анализ почвы позволяет получить сведения о ее химическом составе и свойствах. Эти сведения необходимы как для решения вопросов генезиса, диагностики, классификации почв, так и для прикладных целей – для агроэкологической оценки почв, установления необходимости, типа и интенсивности химических мелиораций, выбора оптимального режима природопользования.

Химический состав почвы представляет собой относительное (в процентах к ее массе или объему) содержание химических компонентов – химических элементов или их конкретных соединений. Соответственно различают *элементный* (или *валовой*) и *вещественный* состав почвы. Показателями вещественного состава являются, например, содержание тех или иных солей, групп гумусовых веществ, количество диагностически- и агроэкологически значимых химических соединений.

Химические свойства почвы характеризуют ее способность определенным образом взаимодействовать с природными или искусственно внесенными химическими реагентами, в результате чего возрастает кислотность или щелочность почвы, изменяется ее буферность, выделяются или связываются те или иные вещества. Химические свойства почв зависят, с одной стороны, от их химического состава, т.е. от общего резерва вещества, являющегося источником данной реакции, с другой стороны – от условий взаимодействия с внешними агентами. Эти условия, в свою очередь, зависят как от свойств самой почвы (в особенности от степени дисперсности вещества твердой фазы почвы), так и от влажности, температуры, специфики обмена веществ в системе почва – растения – атмосфера – грунт. Например, интенсивность и продолжительность «вскипания» почвы, т.е. выделения пузырьков CO_2 в присутствии

кислоты, определяется не только количеством карбонатов в почве, но и их составом (соотношением CaCO_3 и MgCO_3 , размерами частиц соответствующих минералов), объемом и концентрацией кислоты, наличием или отсутствием подогревания. Иными словами, при одном и том же химическом составе почвы химические свойства могут проявляться по-разному. В случаях менее простых, чем рассмотренный, это может привести к их ошибочной оценке.

Многие химические свойства почв в значительной мере обусловлены взаимодействиями на физической границе (поверхности) раздела между твердой фазой почвы и ее жидкой и газовой фазами. Такие свойства называют физико-химическими. К ним относятся показатели поглотительной (катионообменной) способности почв.

Очень большое значение при химическом анализе почв имеет правильная подготовка образцов к анализу – отбор представительной пробы, отделение включений и новообразований от вмещающей массы, степень измельчения.

Основная цель Пособия – ознакомить студентов с наиболее часто употребляемыми методами изучения валового состава почв, некоторых компонентов вещественного состава, со способами определения ряда физико-химических свойств почв и, наконец, с техникой выполнения главнейших лабораторно-аналитических процедур. Помимо этой основной (методической) функции, оно, по замыслу авторов, должно выполнять и другую: помочь в усвоении курсов почвоведения и химии почв, поскольку в Пособии содержатся сведения о способах интерпретации полученных аналитических данных.

При подготовке Пособия использован ряд известных руководств [2,3,5,7,9–11], а также оригинальные модификации некоторых методов и аналитических процедур, принятые на кафедре почвоведения и географии почв Санкт-Петербургского (Ленинградского) университета.

Основная часть текста и иллюстраций подготовлена О.Г.Растворовой. В соавторстве с Д.П.Андреевым написаны главы 1, 2, с Г.А.Касаткиной и Н.Н.Федоровой – разделы 4.1–4.4, 5.5, с Э.И.Гагариной и Г.А.Касаткиной – глава 6.

Приложения составлены Д.П.Андреевым, Г.А.Касаткиной, Н.Н.Федоровой.

Авторы выражают признательность К.В.Касаткину за помощь в оформлении рисунков, официальным рецензентам – кафедре почвоведения и мелиорации почв Санкт-Петербургской лесотехнической академии (завед. кафедрой д-р с.-х. наук Б.В.Бабилов) и канд.биол. наук В.С.Зуеву, а также неофициальному рецензенту доц., канд. биол. наук И.А.Терешенковой – за внимание и ценные советы.

Глава 1. ПОЧВЕННО-ХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

1.1. СПЕЦИФИКА ПОЧВЕННО-ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Каждый вид химического анализа почв предусматривает по крайней мере два этапа: перевод определяемого компонента в форму, доступную для количественного измерения существующими методами аналитической химии, и собственно измерение. На втором этапе химический анализ почв ничем не отличается от традиционного количественного анализа и не требует специальных почвоведческих знаний. Что же касается первого этапа, то здесь эти знания необходимы, потому что способ извлечения искомого компонента из почвы всегда конкретен. Жесткость подготовительной обработки, соотношение почва:реагент, размер анализируемых проб могут различаться даже для разных горизонтов одного и того же почвенного профиля, так что работать по какому-то одному трафарету здесь нельзя. Почвовед еще до анализа должен иметь приблизительное представление о порядке определяемых величин (целые проценты, десятые или сотые). Для этого надо использовать сведения о генетической принадлежности почв или хотя бы об условиях почвообразования изучаемого объекта (регион, положение в рельефе, почвообразующая порода), о его морфологических признаках.

Специфика почвенной лаборатории определяется свойствами анализируемого материала. Помещения, где хранятся и подготавливаются к работе образцы почв и грунтов, должны хорошо проветриваться и быть свободными от пыли и лабораторных газов (окислы азота, NH_3 , пары HCl и др.). Поглощаясь образцами почв, эти вещества могут исказить результаты последующих химических анализов. Особенно сильно могут измениться величина pH водной суспензии почвы, содержание в ней хлора, общего азота и его аммонийных форм. В последнем случае ошибка будет тем боль-

шей, чем меньше исходное содержание азота в почве. Образцы нижних (безгумусовых) горизонтов могут оказаться испорченными за тот период, пока они во время анализов находятся в лабораторном помещении, где ведутся работы с аммиаком. Поэтому в почвенно-химической лаборатории помимо хранилища для образцов, полностью свободного от лабораторных газов, должна быть еще и отдельная от общего лабораторного помещения комната – аммиачная, где выполняются все анализы с применением аммиака и солей аммония и где хранятся эти реактивы.

Лабораторные измерительные приборы (аналитические весы, электрофотокolorиметры, полярографы и др.) также должны находиться в специальных помещениях, где исключается работа с использованием агрессивных, летучих и едких веществ, присутствие которых может привести приборы в негодность или по крайней мере снизить точность измерений. В этих помещениях нельзя также производить операции с почвенными образцами (растирание, пересыпание), чтобы на приборы не попадала пыль.

1.2. ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОЧЕГО МЕСТА

Рабочим местом в химической лаборатории является лабораторный стол с необходимым для выполнения конкретного анализа или набора анализов комплектом лабораторной посуды, материалов и реактивов. Все полученное для индивидуального пользования следует размещать на поверхности и внутри стола в удобном для работы порядке. Порядок может быть обеспечен лишь в том случае, если стол не загроможден ненужными для данной работы предметами. Следует заботиться не только о чистоте, но и о сохранности стола: под склянки с едкими веществами (кислоты, щелочи) нужно класть стекло или керамические плитки. Лабораторная посуда после работы должна быть очищена от надписей, сделанных восковым карандашом, вымыта и высушена.

Кроме предметов индивидуального пользования в лаборатории имеется оборудование общего пользования: реактивная полка с наиболее часто употребляемыми реактивами

разного назначения, титровальные установки с титрованными растворами, муфельные печи, сушильные шкафы, электроплитки, водяные и песочные бани, вытяжные шкафы, аналитические и технические весы, наборы мерных пипеток и другая мерная посуда. Пользоваться ими нужно так, чтобы причинять минимальные неудобства другим работающим в лаборатории. Не следует задерживать на своем рабочем месте реактивы с общей полки, пипетки из общего набора и другие предметы. Поработав в весовой комнате, в вытяжном шкафу, нужно внимательно осмотреть место своей работы и при необходимости убраться за собой.

Приступая к самостоятельной аналитической работе (при выполнении курсовых, дипломных работ), студенту следует подсчитать количество необходимой посуды, реактивов, материалов. При составлении заявки на посуду нужно указывать не только количество, но и емкость посуды или номер изделия.

Перед выполнением анализа следует внимательно ознакомиться с инструкцией по технике безопасности в почвенно-химической лаборатории (Приложение I).

Далее в этой главе приводятся сведения о главных элементах оборудования почвенно-химической лаборатории.

1.3. ЛАБОРАТОРНАЯ ПОСУДА

1.3.1. Стеклянная посуда

Лабораторная стеклянная посуда, особенно тонкостенная, используемая для проведения различных химических реакций (колбы, химические стаканы), изготавливается из различных сортов стекла, отличающихся химической и термической стойкостью. Химической стойкостью стекла называют его способность противостоять действию различных химических реагентов, термической стойкостью – способность выдерживать резкие колебания температур, что обусловлено малым коэффициентом термического расширения используемого стекла. Мерилом термической стойкости

стекла служит максимальная разность температур, которую стекло выдерживает не растрескиваясь. Отечественная промышленность выпускает термостойкое стекло марок «Пирекс» (265°C), Л-50 (225°C), ТХС1 (250°C). Изделия из этих стекол маркируются перечисленными названиями, а также буквой «Т», матовым кружком или словом «термостойкое». Импортная термостойкая посуда помечается белым квадратом.

Посуда из прозрачного кварцевого стекла называется жаростойкой и применяется для работы с кислотами и нейтральными растворами при температурах до 1000°C.

Толстостенная стеклянная посуда, предназначенная для хранения сухих и жидких реактивов и для работ, требующих механической прочности, не является термостойкой.

Стеклянная посуда устойчива к действию кислот (кроме плавиковой) и органических растворителей, но менее устойчива по отношению к щелочам, которые постепенно разъедают стекло.

Остановимся подробнее на изделиях из стекла, которые применяют в почвенных лабораториях.

Колбы, круглые и конические (рис.1,а), выпускаются вместимостью от 50 мл до 10 л и могут быть широкогорлыми и узкогорлыми. Круглые колбы могут быть круглодонными и плоскодонными. Круглодонные колбы, в частности колбы Вюрца, используют в почвенных лабораториях для очистки веществ перегонкой (например, для очистки фенола при приготовлении реагентов для определения некоторых форм соединений азота в почве); плоскодонные круглые колбы и конические колбы Эрленмейера являются наиболее широко употребляемыми видами лабораторной посуды. В них проводят разнообразные химические реакции, их используют для собирания фильтратов, для титрования (широкогорлые варианты) и других препаративных работ. Колбы из термостойкого стекла можно нагревать на электроплитке с закрытой спиралью, на песочных банях, на асбестовой прокладке над пламенем газовой горелки. Перед нагреванием колбу нужно досуха вытереть снаружи. Колбы из стекла «Пирекс», например колбы Кьельдаля, применяемые

для определения азота, можно нагревать и на открытом огне, но при этом нельзя допускать, чтобы пламя касалось части колбы, не заполненной жидкостью.

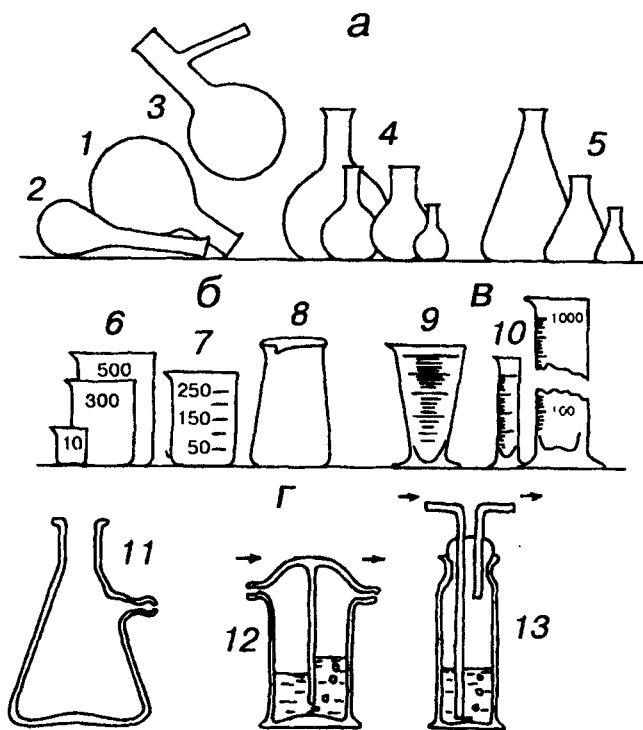


Рис. 1. Стеклянная посуда из тонкостенного стекла (термостойкого или нетермостойкого) (а, б) и толстостенного (нетермостойкого) стекла (в, г)
 а - колбы: 1 - круглодонные, 2 - круглодонные Кьельдаля, 3 - Вюрца, 4 - плоскодонные, 5 - конические (Эрленмейера);

б - стаканы химические: 6 - цилиндрические с отметкой объема, 7 - цилиндрические, 8 - конические (Филлиппа);

в - мерная посуда для грубого измерения объема: 9 - мерный стакан
 10 - мерные цилиндры;

г - лабораторные склянки: 11 - колба Бунзена, 12 и 13 - газоочистительные склянки Тищенко и Дрекселя.

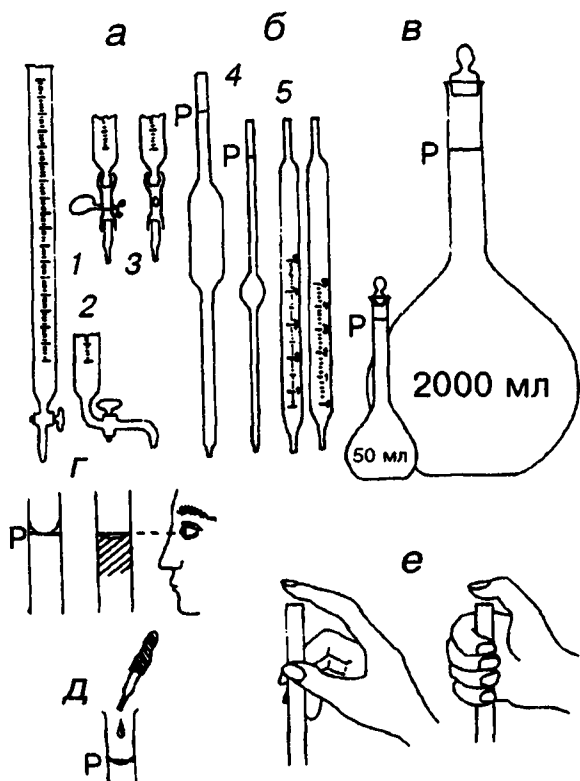
Химические стаканы (рис.1,б) выпускаются вместимостью от 25 до 2000 мл, иногда на их стенках нанесена шкала объемов. Стелянные стаканы используются для тех же видов работ, что и колбы, и, кроме того, их применяют для упаривания растворов и для осаждения. Стаканы из термостойкого стекла можно нагревать так же, как и колбы.

Пробирки бывают цилиндрическими и коническими, разной емкости – от 10 до 40 мл. Используются для проведения качественных реакций, для приготовления цветных шкал при ускоренных колориметрических определениях. В термостойких пробирках можно нагревать малые объемы жидкости на открытом пламени, держа пробирку за верхнюю часть держалкой. Нагревание жидкости начинают с верхнего слоя, нагревание снизу приводит к бурному вскипанию и выбрасыванию жидкости из пробирки.

Мерные колбы (см.рис.2,в), имеющие риску, соответствующую определенному объему (25, 50, 100, 200, 250, 500, 1000 или 2000 мл), используются при приготовлении титрованных и образцовых растворов, при необходимости разбавлять аликвоту анализируемого раствора до строго определенного объема и т.п. Особым видом мерных колб являются пикнометры, применяемые для измерения относительной плотности жидкостей и порошкообразных твердых веществ. В почвенных лабораториях используют пикнометры для жидкостей типа ПМЖ (с меткой на горле, как у мерных колб) и типа ПКЖ (с капиллярным отверстием в пробке) емкостью от 5 до 100 мл.

Бюретки (рис.2,а) применяются для измерения (сливания) точных объемов жидкостей, чаще всего при титровании. Бюретки изготавливаются 1-го и 2-го классов точности в разном исполнении: с шлифованным краном (в такие бюретки щелочь не наливать!) – одноходовым, двухходовым или боковым и бескрановые (2-й класс точности). На нижний конец бескрановых бюреток надевают отрезок резиновой трубки с пипеткой. В такие бюретки нельзя наливать жидкости, разрушающие каучук, например хромовую смесь, используемую при определении углерода в почвах. Существуют также бюретки с автоматически уста-

навливающимся нулем. Номинальная вместимость бюреток от 1–10 мл (микробюретки) до 25–100 мл.



Р и с. 2. Мерная посуда для строгого измерения объемов и некоторые правила пользования ею.

а – бюретки: 1 – со стеклянным краном, 2 – с боковым краном для титрования горячих жидкостей, 3 – бескрановые с зажимом Мора (слева) и со стеклянным шариком (справа);

б – аналитические пипетки: 4 – с одной рисккой (Р), 5 – градуированные на полный или частичный слив (справа);

в – мерные колбы; **г** – положение мениска прозрачной (слева) и непрозрачной (справа) жидкости относительно рискки и глаза аналитика;

д – доливание последних капель жидкости до рискки;

е – положение пальцев при пользовании аналитическими пипетками: правильное (слева) и неправильное (справа).

Мерные пипетки (рис.2,б) предназначены для измерения (сливания) точных объемов жидкостей от 0,1 до 100 мл. Они могут быть без делений, с единственной рисккой (прямые или с расширениями в виде баллончика) и градуированные (прямые). Градуированные пипетки рассчитаны либо на полный слив, когда нижнее деление совпадает с нижним срезом пипетки, либо на частичный, когда нижнее деление расположено выше этого среза.

Проверку точности мерной посуды (пипеток, бюреток, мерных колб) выполняют гравиметрически, используя в качестве стандарта воду.

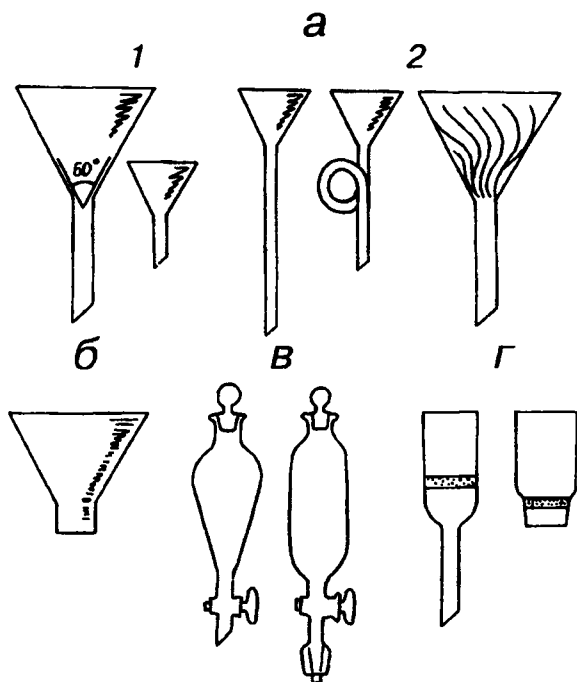
Мерные цилиндры и мензурки (рис.1,в) – это толстостенные цилиндрические или конические сосуды разной вместимости – от 10 до 1000 мл – с носиками и делениями, нанесенными по высоте сосуда. Они служат для грубого измерения объема налитой жидкости и используются для приготовления растворов процентной концентрации, отмеривания определенного объема жидкости и т.д.

Склянки лабораторные представляют собой толстостенные сосуды различных форм и размеров с горлом и одним или более тубусами, выполненными под резиновую пробку или под пришлифованный конус. Применяются в лабораторных установках и для хранения растворов (см.рис.10). Газоочистительные склянки (рис.1,г) используются для промывки газов, для освобождения атмосферного воздуха, поступающего в сосуды с титрованными растворами, от CO_2 , кислорода или других газов. Колбы Бунзена применяются для фильтрования под разрежением.

Лабораторные воронки для фильтрования через бумажный фильтр (рис.3,а) имеют тубус и расширение, куда вкладывается сложенный фильтр. В фильтрующих воронках или нутч-тиглях (рис.3,г) впаяна фильтрующая пластина из пористого стекла. Фильтрующие пластины в зависимости от размеров пор обозначаются номерами (табл.1).

В почвенных лабораториях чаще всего применяют фильтр N 4. Фильтрование через стеклянные пластины проводят, отсасывая жидкость с помощью вакуума. Тигли и воронки с промытыми осадками можно сушить при температуре 110 и

даже 300°С при условии постепенного нагревания. Делительные воронки (рис.3,в) изготавливаются из толстостенного стекла и имеют вместимость от 100 до 2000 мл. Используются при экстракции для разделения несмешивающихся жидкостей с разной плотностью.



Р и с. 3. Лабораторные воронки.

а - для фильтрования через бумажные фильтры: 1 - обычные, 2 - быст-
рофильтрующие;

б - для сыпучих материалов;

в - делительные воронки;

г - воронка (слева) и нутч-тигель (справа) с фильтрующими пластинами
из пористого стекла

Таблица 1. Размеры пор фильтрующих пластин воронок и нутч-тиглей

| № фильтра | Размеры пор, мкм | Характеристика осадков |
|-----------|------------------|--------------------------------------|
| 1 | 90-150 | Крупнозернистые грубые осадки, почвы |
| 2 | 40-90 | Крупнокристаллические осадки |
| 3 | 15-40 | Мелкокристаллические осадки |
| 4 | 5-15 | Самые тонкие осадки |

Сушильные стаканчики (бюксы) (см.рис.5, поз.4) предназначены для взвешивания и хранения веществ в лабораторных условиях. Имеют шлифованную крышку с внешним или внутренним шлифом. Выпускаются разных размеров. В почвенных лабораториях применяются для определения влажности почв, в частности гигроскопической, для хранения гигроскопичных веществ.

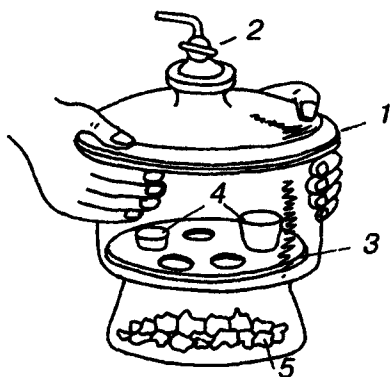


Рис. 4. Эксикатор. Положение рук при переносе.

1 — шлифованная крышка; 2 — кран; 3 — керамический вкладыш с отверстиями для тиглей; 4 — тигли; 5 — гранулы плавленного хлорида кальция.

Эксикаторы (рис.4) — толстостенные сосуды с шлифованной крышкой, служащие для медленного охлаждения и хранения гигроскопичных веществ. На плечиках суженной конусной части устанавливается фарфоровый вкладыш с

отверстиями для тиглей. В нижней части эксикатора помещают высушивающее вещество: безводный хлорид кальция, концентрированную серную кислоту, ангидрон (перхлорат магния $MgClO_4$) или оксид фосфора P_2O_5 . Края крышки эксикатора смазывают для герметичности вазелином или специальной смазкой. Открывая крышку, ее не поднимают, а сдвигают. Снятую крышку кладут на стол пришлифованной частью вверх. При переносе эксикатора его держат так, как показано на рис. 4, надежно прижимая крышку, чтобы она не соскользнула; эксикатор без крышки к использованию не пригоден. Когда в эксикатор помещены горячие тигли (чашка, бюксы) для охлаждения, крышку сначала закрывают неплотно, оставляя щель на 1–5 мин, иначе нагревающийся воздух может сбросить крышку.

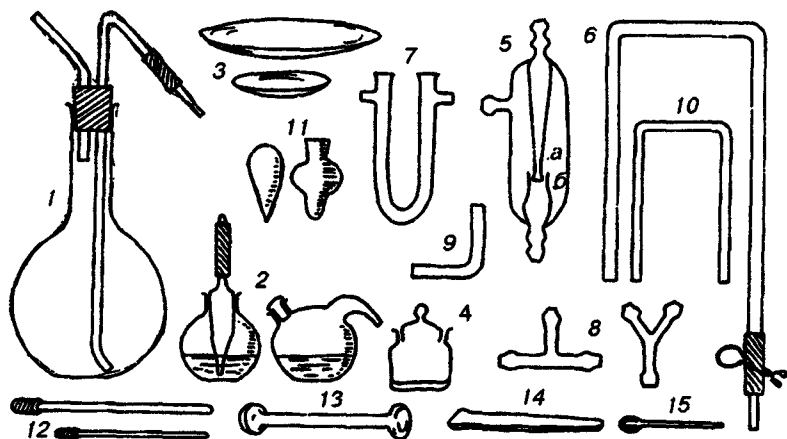


Рис. 5. Лабораторные изделия из стекла.

1 – промывалка; 2 – капельницы; 3 – часовые стекла; 4 – сушильный стаканчик (бюкс); 5 – водоструйный насос; изделия из стеклянных трубок: 6 – сифон для сливания жидкостей, 7 – соединительная трубка U-образная, 8 – T-образная и вилкообразная (тройники), 9 – Г-образная (уголок), 10 – мостик, 11 – обратные холодильники («слезки»), 12 – аналитические палочки с каучуковыми наконечниками, 13 – стеклянный пестик, 14 – стеклянный шпатель, 15 – глазной стеклянный.

Капельницы (рис.5, поз.2) представляют собой специальные склянки вместимостью 20–50 мл с раствором реактива, в горлышко которых вставлена на пробке или шлифе пипетка, или тонкостенные сосуды той же емкости с оттянутым в виде пипетки носиком. Каждая капельница предназначена только для данного реактива.

Промывалки (рис.5, поз.1) служат для ополаскивания посуды, промывания осадков и для других работ. Приобретаются готовыми с пришлифованным горлом, иногда с резиновой грушей, или изготавливаются в лаборатории.

Для изготовления промывки со стеклянным резервуаром используют колбу вместимостью 250–1000 мл и резиновую пробку, в которой просверливают два параллельных отверстия. Изготавливают две изогнутые трубки – короткую и длинную, а также трубку с оттянутым концом (пипетку). Углы сгибов нужно стремиться сделать более пологими, пользуясь плоским пламенем от горелки с насадкой «ласточкин хвост». Концы трубок хорошо оплавляют. Углы сгибов должны быть для длинной трубки $45-60^\circ$, для короткой – $120-135^\circ$. Смочив концы трубок водой или глицерином и обернув руку полотенцем, вставляют трубки в отверстия пробки, при этом пробку слегка вращают, как бы надевая ее на трубку.

Для работ с горячей промывной жидкостью горло промывалки должно быть обернуто теплоизоляционным материалом. Для нагнетания воздуха желательно применять резиновую грушу. Очень удобны промывалки с резервуаром из полиэтиленовой склянки, но они не годятся для горячих жидкостей.

Насосы водоструйные (рис.5, поз.5) предназначены для создания вакуума при различных лабораторных работах: для ускорения фильтрования, при перекачке жидкостей и т.д. Водоструйные насосы работают от водопроводной системы. Основным элементом насоса является сопло (а). Вода, проходя через сопло с большой скоростью, увлекает окружающий воздух в направлении течения струи и выводит его наружу, создавая разрежение. Зазор между соплом и диффузором (б) должен быть не более 0,3 мм, иначе насос не будет работать. Для проверки работы насоса его присоединяют с помощью резинового шланга к водопроводному крану. Медленно пускают воду, а боковое отверстие насоса закрывают смоченным водой пальцем. Если палец присасывается быстро, насос исправен.

Холодильники (см.рис.26) служат для конденсации паров кипящей жидкости в аппаратах для перегонки. Внутренняя грубка холодильника может быть прямой, змеевидной и шариковой. Присоединяют холодильники на шлифах или на пробках.

Каплеуловители (см.рис.26) предназначены для задерживания капель, уносимых парами кипящих жидкостей в перегонных аппаратах. Изготавли-

ваются с разными углами наклона отводной трубки, выполняются под шлиф или под пробку.

Трубки соединительные (рис.5, поз.7–10) служат для сборки различных лабораторных установок, аппаратов и пр. Изготавливаются Т-образной, вилкообразной, U-образной формы и прямые, с разными диаметрами. С помощью резиновых шлангов, надеваемых на расширенные концы (оливки) соединительных трубок, их соединяют с разными узлами изделий.

Палочки и шпатели стеклянные используются для перемешивания анализируемых веществ, сливания жидкости при фильтровании и т.п.

1.3.2. Фарфоровая посуда

Фарфоровые изделия отличаются от стеклянных большей химической и термической стойкостью. Они выдерживают более высокую температуру, не расплавляясь, но из-за большого коэффициента термического расширения более чувствительны к перепадам температур. В состав фарфора входит от 20 до 60% каолина или другой глины, 20–40% кварца и 20–60% полевого шпата. Обжигают изделия при 1200–1400°C. Многие изделия полностью или частично покрыты глазурью.

Тигли (рис.6,б) применяются для сушки, озоления, прокаливания и спекания осадков и почвенных проб. Нагревать и охлаждать тигли надо постепенно. Раскаленные тигли не следует брать холодными щипцами и ставить на металлические или керамические подставки, лучше ставить тигли для остывания на асбест. В фарфоровых тиглях нельзя проводить сплавление со щелочами и содой, а также использовать плавиковую кислоту, так как фарфор и глазурь при этом разрушаются. Тигли выпускаются разных форм и размеров: высокие (5 номеров) и низкие (6 номеров) в зависимости от вместимости. Иногда тигли снабжены фарфоровыми крышками, предохраняющими содержимое тигля от распыления или разбрызгивания.

Стаканы (рис.6,а), цилиндрические сосуды с носиками, применяются для растворения, перемешивания и нагревания на водяной или песочной бане, на газовой горелке через асбестированную сетку. Выпускаются 8 номеров вместимостью от 50 мл до 4 л.

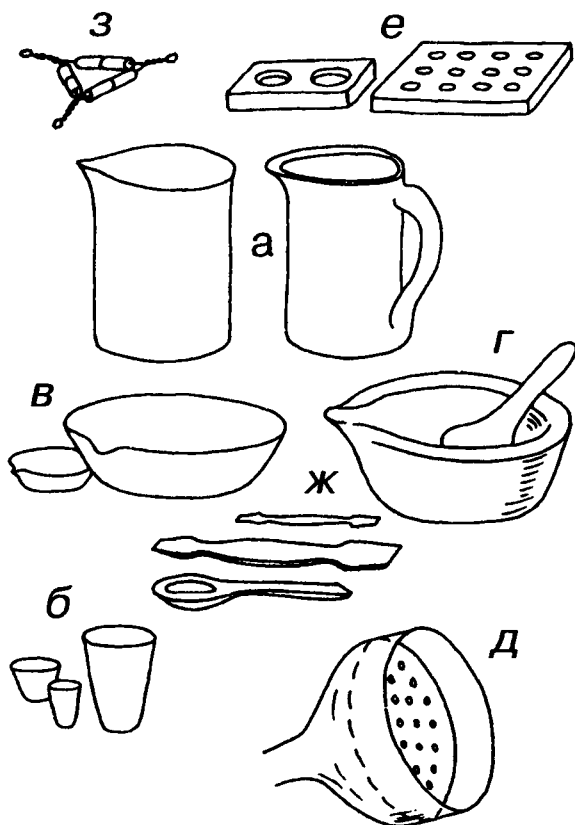


Рис. 6. Фарфоровая посуда.

а - стакан и кружка для растворения и нагревания реактивов; б - тигли для прокаливания; в - выпаривательные чашки; г - ступка с пестиком; д - воронка Бюхнера; е - палетки для качественных проб; ж - фарфоровые ложки и шпатели; з - тигельники для тиглей.

Кружки (рис.6,а) – высокие толстостенные цилиндры с носиком и ручкой. Служат для разлива и смешивания кислот, приготовления концентрированных растворов щелочей. Могут применяться для нагревания жидкостей на песочной бане или газовой горелке (через асбестированную сетку) до температуры 300°C. Выпускаются вместимостью от 250 мл до 2 л.

Выпаривательные чашки (рис.6,в) представляют собой круглые низкие тонкостенные сосуды с носиком для выпаривания жидкости. Применяются для выпаривания до сухого остатка кислых, нейтральных и щелочных растворов, которые не разрушают глазурованной поверхности чашки, а также для прокаливания сухих остатков почвенных вытяжек, для озоления растительных материалов. Изготавливаются 8 размеров вместимостью от 20 мл до 4,6 л.

Ступки с пестиками (рис.6,г) – это круглые невысокие толстостенные сосуды с носиком и неглазурованной внутренней поверхностью. Ступки с пестиками, рабочая поверхность которых тоже не покрыта глазурью, применяются для тонкого измельчения сухих реактивов, почв и для смешивания нескольких веществ. Выпускаются вместимостью от 100 мл до 2 л.

Воронки Бюхнера (рис.6,д) имеют между цилиндрической и конусной частями перегородку с большим числом отверстий и применяются для фильтрования под разрежением нейтральных, кислых и слабощелочных растворов через бумажный фильтр в горячем и холодном состоянии. Выпускаются 6 размеров вместимостью от 70 мл до 2,5 л.

Ложки и шпатели (рис.6,ж) используют для набирания сухих веществ при отвешивании. Шпатель представляет собой стержень с расширениями на концах в форме лопаток с чуть заостренными краями, причем одна лопатка немного больше другой. Применяются для отбора сухих веществ, их растирания, снятия осадков с фильтров. Бывают разных размеров.

Треугольники для тиглей (рис.6,з) состоят из трех насаженных на стальную проволоку (согнутую треугольником) фарфоровых трубок одинаковой длины. Предназначены для

закрепления тиглей и чашек над пламенем газовой горелки. Тигель в треугольнике не должен погружаться более чем на $1/3$ высоты. Треугольник кладется на кольцо штатива.

1.3.3. Платиновая посуда

Платина обладает рядом свойств, которые делают ее незаменимым материалом для изготовления лабораторного оборудования. Она отличается высокой температурой плавления (1773°C), большой теплопроводностью, значительной устойчивостью в отношении многих химических реагентов, негигроскопична. Поэтому платиновая посуда быстро нагревается и остывает, хорошо «держит вес» и сравнительно мало изменяется в процессе прокаливания. Недостатком платины является ее мягкость, поэтому для изготовления лабораторной посуды ее применяют в виде сплавов с родием или иридием (температура плавления этих металлов соответственно 1966 и 2440°C), добавка которых делает платину более твердой и прочной.

В химическом анализе почв используют тигли и чашки из платины. В тиглях почву с добавлением специальных плавней сплавляют при изучении ее валового химического состава, в чашках выпаривают растворы, прокаливают или растворяют осадки в тех случаях, когда посуда из стекла и фарфора не пригодна (при малых количествах анализируемых веществ, при использовании плавиковой кислоты, разрушающей силикатные материалы).

Платина – драгоценный металл, поэтому посуду из нее хранят в сейфе и выдают для пользования под расписку и только на время рабочего дня. Чтобы не повредить платиновую посуду, нужно знать и строго выполнять следующие правила пользования платиновой посудой.

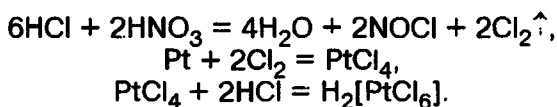
1. Сплавлять почву в платиновых тиглях можно с добавлением карбонатов щелочных металлов (кроме $\text{Li}_2\text{CO}_3!$), а также с гидросульфатом калия KHSO_4 , пиросульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, бурой $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ или борным ангидридом B_2O_3 .

2. Нельзя сплавлять почву в платиновых тиглях с едкими щелочами KOH и NaOH , а также с перекисью натрия Na_2O_2 ,

так как эти вещества разрушают платину. Нельзя прокаливать в платиновой посуде осадки, содержащие фосфор, серу, легкоплавкие металлы (Ag, Pb, Zn, Sn и др.) в присутствии восстановителей, например углерода фильтра.

3. Нельзя употреблять платиновую посуду для сплавления и обработки какими-либо реактивами веществ неизвестного состава.

4. Кислоты HCl и HNO₃ по отдельности на платину не действуют, но их смесь растворяет платину, поскольку в результате происходящих реакций выделяется свободный хлор, с которым платина образует растворимую платинохлористоводородную кислоту:



Растворение платины происходит в присутствии и других свободных галоидов, например Br₂. Поэтому нельзя прокаливать и обрабатывать в платиновой посуде вещества, выделяющие свободные галоиды, в частности нельзя обрабатывать хлориды азотной кислотой и нитраты соляной.

5. Свободный хлор, растворяющий платину, выделяется и при обработке манганатов соляной кислотой. Поэтому полученный из почвы сплав интенсивно зеленого цвета (признак большого содержания марганца) нужно растворять не в соляной, а в азотной кислоте.

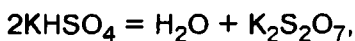
6. Нагревать и прокаливать платиновую посуду следует в электрических муфельных печах. При пользовании же газовыми горелками прокаливание платины можно производить только в окислительной (бесцветной) части пламени (см. рис. 17). При нагревании в восстановительном (голубом) пламени платина взаимодействует с углеродом неокисленных газов, и образуется хрупкая углеродистая платина (карбид платины), в результате чего в тигле появляются мелкие трещины и он выходит из строя. Поэтому нужно внимательно следить, чтобы в течение всего времени прокаливания платиновый тигель находился только в бесцветной (окислительной) части пламени. Надо специально по-

добрать горелку с таким пламенем, чтобы оно имело четко выраженный голубой внутренний конус восстановительных газов. Этот конус не должен соприкоснуться с платиновым тиглем, вершина конуса восстановительных газов должна находиться не ближе 1 см от дна тигля. Необходимо также следить за тем, чтобы пламенем горелки был охвачен не весь тигель, а только та его часть, которая занята расплавленной массой. Поскольку при температуре красного каления и выше платина становится легко проницаемой для газов, особенно для водорода, внутри тигля могут создаваться восстановительные условия. Требуемые окислительные условия будут обеспечиваться лишь в том случае, если добела будет накаляться только занятая расплавленной массой часть тигля. В восстановительной же среде часть железа расплава восстановится до закисной формы. Закисное железо дает сплав с платиной. Этот сплав темным налетом покрывает стенки тигля.

7. Нельзя допускать соприкосновения раскаленной платины с металлическим (особенно заржавленным) железом – щипцами, проволокой фарфорового треугольника – во избежание образования сплава железа с платиной.

8. Очистку платиновой посуды можно проводить горячим 10%-ным раствором HCl, не содержащим примеси азотной кислоты. Для этого тигли помещают в химический стакан, приливают в него раствор HCl так, чтобы тигли были полностью покрыты этим раствором, и кипятят несколько минут, после чего кислоту осторожно сливают, тигли моют водой и высушивают.

Если очистка соляной кислотой не эффективна, нагревают платиновую посуду в вытяжном шкафу с небольшим количеством KHSO_4 или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Выделяющийся кислород окисляет примеси, имеющиеся на стенках посуды, и переводит их в растворимое состояние:



Когда выделение белых паров SO_3 закончится, расплавленную массу выливают в сухую (обязательно сухую!) фарфоровую чашку (ни в коем случае не в раковину!). Охлаждают тигель, отмывают его от остатков солей 10%-ным раствором HCl , а потом хорошо промывают водой и высушивают.

9. Платина – мягкий металл, и посуда из платины легко деформируется. Поэтому тигли и чашки нельзя ронять, сильно сдавливать, нельзя с силой пытаться извлечь шпатель приставшие куски сплава. Все это может привести к образованию трещин, а тем самым к порче тигля и потере анализируемого вещества.

1.3.4. Мытье лабораторной посуды

Стеклянную и фарфоровую лабораторную посуду обычно бывает достаточно многократно промыть водопроводной водой и один раз ополоснуть небольшим количеством дистиллированной воды. Если имеются загрязнения, не удаляемые водой (пятна, налеты, вода не стекает сплошным тонким слоем по стенкам посуды, а образует капли), используют одно из перечисленных ниже моющих средств или очищают посуду пропариванием (рис.7). При очистке лабораторной посуды недопустимо использовать песок, который царапает стекло, в результате чего посуда может потрескаться. Посуду моют волосяным ершом, при этом особенно тщательно нужно протирать верхнюю часть химических стаканов, как наиболее загрязненную.

При выборе моющих средств нужно знать, чем загрязнена посуда.

Триглицерофосфат в виде 10%-ного раствора или сухого порошка используют для обезжиривания посуды. Он хорошо отмывает и посуду, в которой готовились вытяжки из почв, даже если частицы почвы успели присохнуть к стеклу. С этой же целью можно применять синтетические стиральные порошки. После применения порошков посуду многократно промывают водой.

Хромовая смесь (раствор дихромата калия в серной кислоте) – одно из лучших моющих средств для удаления жировых налетов. В почвенных лабораториях для мытья посуды обычно используют хромовую смесь, применяемую при определении углерода в почвах (см.с.93).

Действие хромовой смеси основано на том, что хроматы в кислом растворе являются сильными окислителями. Подогретая до $50-60^\circ\text{C}$, она дей-

ствует гораздо сильнее. Сильно загрязненную или неудобную для мытья посуду заполняют хромовой смесью и оставляют на несколько часов или на ночь (пипетки и бюретки погружают в цилиндр с хромовой смесью). После этого ее осторожно сливают в сосуд, где она хранится, и посуду моют водой. Хромовую смесь можно использовать многократно, до тех пор пока ее оранжевая окраска не перейдет в зеленую, после чего смесь заменяют. Отработанную смесь ни в коем случае нельзя сливать в раковину.

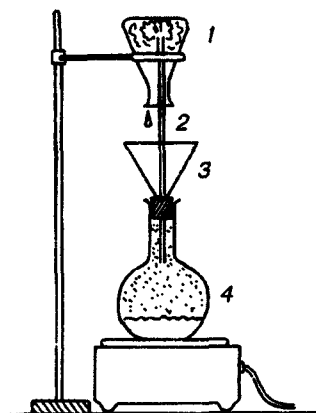


Рис. 7. Очистка посуды пропариванием.

1 – очищаемая колба; 2 – стеклянная трубка; 3 – воронка; 4 – колба с кипящей водой.

Поскольку хромовая смесь содержит сильный окислитель и крепкую кислоту, с ней надо обращаться крайне осторожно. Попадая на кожу, она может вызвать ожоги, если не смыть ее сразу большим количеством воды. Хромовая смесь разрушает ткани одежды. Место на одежде, куда попала смесь, нужно быстро промыть большим количеством воды, затем 5%-ным раствором Na_2CO_3 или слабым (1–3%) раствором аммиака, а потом снова водой.

Хромовой смесью нельзя мыть посуду, загрязненную парафином, керосином и другими нефтепродуктами, а также солями бария, который образует с серной кислотой смеси трудно отмываемый нерастворимый сульфат бария.

Кислоты. Соляной кислотой в соотношениях 1:4 – 1:1 растворяют осадки карбонатов и оксида железа (III), образующиеся, например, при кипячении водопроводной воды. Щавелевой кислотой растворяют железистые налеты, а также очищают посуду после перманганата калия. Концентрированной серной кислотой (обращаться с осторожностью!) отмывают посуду от смолистых веществ.

Щелочи. Концентрированными растворами щелочи (обращаться с осторожностью!) пользуются для отмывания смолистых веществ. Можно употребить тот щелочной раствор, который в почвенных лабораториях применяют при отгонке аммиака (см.с.105).

После пользования моющими средствами посуду необходимо долго и тщательно промывать водопроводной водой! Дистиллированной водой посуду ополаскивают в самом конце всего один раз, используя для этого небольшое ее количество.

Для многих видов анализа требуется сухая посуда. В этом случае ее нужно приготовить накануне, чтобы она успела высохнуть на воздухе. Если посуду высушивают в сушильном шкафу, не следует вынимать ее в горячем состоянии, потому что при охлаждении на внутренних стенках может конденсироваться водяной пар, и посуда снова станет влажной. Лучше дать посуде охладиться в выключенном шкафу.

Работая продолжительное время в лаборатории, студент должен следить за чистотой не только своей аналитической посуды, но и склянок с реактивами. Их надо регулярно протирать чистой влажной тряпкой или полотенцем, чтобы очищать от пыли и налета хлористого аммония, который легко осаждается на стеклянных предметах в лаборатории.

1.4. НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

1.4.1. Газовые горелки

Горелка Бунзена (рис.8,а) состоит из подставки с боковым отводом, на который надевается резиновая трубка для подводки газа от газовой сети. Сверху на подставку навинчена смесительная трубка с двумя боковыми отверстиями, расположенными друг против друга. На смесительной трубке находится подвижная муфта, позволяющая менять сечение отверстий и соответственно подачу воздуха. У горелок последних моделей между подставкой и смесительной трубкой имеется кран, позволяющий регулировать подачу газа в горелку. Пользуясь горелкой Бунзена, можно достигнуть в прокаливаемом тигле температуры 550–600°С.

В горелке Теклю (рис.8,б) смесительная трубка имеет конусообразное расширение, заканчивающееся снизу вра-

щающимся диском, который регулирует поступление воздуха в горелку. Подставка снабжена винтом, регулирующим подачу газа. На горелке Теклю можно получить в прокаливаемом тигле температуру до 800°C .

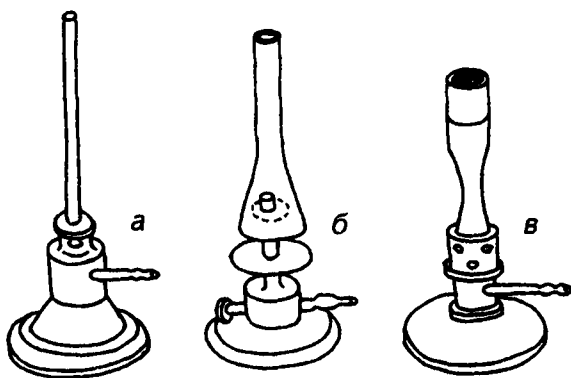


Рис. 8. Газовые горелки.
а - горелка Бунзена, б - Теклю, в - Мекера.

В горелке Мекера (рис.8,в) на верхнем конце смеси-тельной трубки имеется насадка из никелевой сетки. Благодаря сетке внутренний конус пламени расчленяется на ряд мелких конусов, что создает более сильный и равномерный нагрев ($>1000^{\circ}\text{C}$). В модифицированном виде такие горелки применяются в приборах атомно-абсорбционной спектро-фотометрии.

Лабораторные газовые горелки могут иметь сменные насадки, с помощью которых изменяется форма пламени. Так, для простейших стекловудных работ применяют щеле-видные насадки или насадки типа «ласточкин хвост», даю-щие плоское пламя. Для равномерного кипения жидкостей, например в водяных банях, используют грибовидные насад-ки, верхняя поверхность которых пронизана большим ко-личеством отверстий, из-за чего пламя равномерно распре-деляется на относительно большой площади.

Газовыми горелками можно пользоваться только в вы-тяжном шкафу.

1.4.2. Электронагревательные приборы

Сушильные шкафы предназначены для высушивания анализируемых материалов (осадков, почвенных проб, препаратов и др.) и посуды при температуре от 50–60 до 300°C. Чаще всего в почвенных лабораториях применяют сушку при 105°C. Современные сушильные шкафы являются термостатами, т.е. снабжены устройством для автоматического поддержания заданного температурного режима с точностью приблизительно $\pm 5\%$.

Сушильный шкаф В-151 имеет на передней стенке подставки сигнальную лампу, выключатель прибора и ручку терморегулятора со шкалой. Деления шкалы обозначают относительную степень нагрева, и для каждого термостата зависимость между температурой и показаниями шкалы устанавливается эмпирически. Температуру в шкафу измеряют погруженным в него ртутным термометром, шкала которого выведена наружу. На задней стенке сушильного шкафа имеются трехжильный провод в резиновой оболочке со штепсельной вилкой для включения в сеть переменного тока и отдельный провод с наконечником для заземления. Незаземленный шкаф в сеть включать нельзя! Время разогрева шкафа до 200°C составляет около 1,5 ч. Потребляемая мощность 500 Вт. Внутри шкафа расположены три съемные металлические полочки общей площадью около 2000 см², что позволяет при одновременной плотной загрузке разместить в нем до сотни небольших чашек, тиглей или бюксов. Использовать сушильный шкаф для одновременной сушки посуды и анализируемых веществ нельзя.

Муфельные печи предназначены для прокаливания осадков, проведения сплавления, определения зольности и потери при прокаливании и для других аналитических работ, требующих высоких температур (400–1000°C и больше). Современные муфельные печи имеют терморегуляторы, позволяющие поддерживать заданную степень нагрева автоматически. Деления шкалы терморегулятора обозначают относительную степень нагрева. Для определения температуры в муфельной печи пользуются термопарами, а

при слабом нагреве – лабораторными ртутными термометрами, рассчитанными на температуры $\leq 500^{\circ}\text{C}$. Муфельная печь подключается в сеть переменного тока напряжением 220 В с предохранителем на 15 А к клеммам электрического щита с помощью провода сечением не менее $1,5 \text{ мм}^2$. Перед включением в сеть необходимо произвести заземление шкафа. Максимальная температура 1000°C незагруженной печи достигается приблизительно за 2,5 ч.

Правила прокаливания изложены в разд.2.6.

В почвенных лабораториях применяют и другие нагревательные приборы – водяные и песочные бани с газовым или электрическим обогревом.

Водяная баня представляет собой металлический сосуд (ванну) с одним или несколькими гнездами в крышке, закрывающимися набором концентрических колец разного диаметра. В сосуд наливают воду, нагревают ее до кипения, затем убавляют нагрев и поддерживают в состоянии слабого кипения в течение всего необходимого времени. Во время работы надо следить за тем, чтобы в бане всегда находилась вода. Если вода выкипит полностью, может испортиться как нагреваемое вещество, так и сама баня. Пользуясь водяной баней, достигают нагрева жидкостей до 98°C . Для получения более высоких температур в баню наливают не воду, а жидкость с более высокой температурой кипения. Например, насыщенный раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ кипит приблизительно при 120°C , хлористого кальция – при 140°C , глицерина – при 290°C .

Песочная баня обычно представляет собой сварной металлический лоток с невысокими бортами, заполненный песком и обогреваемый закрытой электрической спиралью или газовой горелкой. На песочной бане достигают нагрева до 400°C (в толще песка, а не на его поверхности).

1.5. ЛАБОРАТОРНЫЕ ВЕСЫ

Любой вид химического анализа почвы начинается с взвешивания анализируемой пробы – навески. В зависимо-

сти от величины требуемой навески почв и массы отвешиваемых реактивов пользуются аналитическими или техническими весами.

1.5.1. Лабораторные технические весы

На технических весах берут навески почвы для приготовления различных вытяжек (от 5–10 г и больше), взвешивают реактивы для приготовления растворов процентных концентраций или больших количеств (10 л и более) титрованных растворов.

Простейшие теххимические весы позволяют производить взвешивание с точностью 0,01 или 0,1 г при предельной нагрузке соответственно 200 и 500 г. Демпферные технические весы 1-го класса точности Т1-1 с устройством для механического накладывания миллиграммовых гирь (в форме подвесных колец общей массой от 0,01 до 0,99 г) обеспечивают точность 0,01 г при предельной нагрузке 1 кг. Предельная нагрузка, как правило, обозначена на коромысле весов, свыше этой величины нагружать весы нельзя. В комплект всех двухчашечных весов входит набор гирь в специальном футляре.

Кроме двухчашечных весов в лабораториях используют одночашечные пружинные электрические весы, например ВЛТК-500. Они обеспечивают точность взвешивания 0,01 г и имеют предельную нагрузку 1 кг. Одночашечные весы позволяют взвешивать намного быстрее, что важно при массовых определениях. Взвешивание не требует использования гирь. Вес объекта высвечивается на цифровом индикаторе.

1.5.2. Аналитические весы

Аналитические весы являются самым точным и самым необходимым прибором в почвенном анализе. Они используются при взятии точных малых (от десятков миллиграммов до нескольких граммов) навесок почв для валового анализа, при взвешивании осадков в гравиметрических определени-

ях, отвешивании реактивов для приготовления точных (титрованных и стандартных) растворов. Аналитические весы обеспечивают точность взвешивания 0,0001 г и имеют предельную нагрузку 200 г. В настоящее время в почвенных лабораториях применяются в основном демпферные электрические весы с устройством для механического накладывания миллиграммовых гирь от 0,0001 до 0,9999 г.

На аналитические весы оказывают вредное действие механические колебания, резкие перепады температур, загрязненность воздуха парами и газами, вызывающими коррозию металлов. Поэтому аналитические весы устанавливаются в отдельном помещении – весовой комнате. Для устранения механических колебаний весы устанавливают на специальных столиках, укрепляемых с помощью металлических кронштейнов на капитальных стенах. Весы не должны размещаться вблизи отопительных батарей. На них не должен падать прямой солнечный свет. Весовая комната должна быть свободна от пыли и лабораторных газов.

1.5.3. Чувствительность, устойчивость и точность весов

Если весы не нагружены, совпадение стрелки весов с нулевым делением шкалы после прекращения колебаний называется точкой нуля. В случае нагруженных весов совпадение называется точкой равновесия. При взвешивании обычно добиваются совпадения обеих указанных точек, так как это говорит о равенстве нагрузок на обе чашки весов.

Чувствительность весов определяется по отклонению стрелки от точки нуля при увеличении нагрузки на 1 мг. Чем больше отклоняется стрелка при этом, тем больше чувствительность весов. Обычно нормальная чувствительность аналитических весов равна 0,3 мг на одно деление шкалы при нагрузке 10 г. С увеличением нагрузки чувствительность понижается и при 100 г составляет 0,5 мг на одно деление шкалы.

Под устойчивостью весов понимают способность коромысла весов, выведенного из состояния равновесия, снова возвращаться в состояние равновесия. При повторном

взвешивании одного и того же предмета с неизменной массой весы должны давать одни и те же показания. Для сохранения устойчивости весов центр их тяжести должен находиться ниже точки опоры. Чем он ниже, тем более устойчивыми, но зато менее чувствительными будут весы. Положение центра тяжести можно менять с помощью балансиной гайки, находящейся на стрелке.

Под точностью весов понимают величину расхождений в результатах взвешивания одного и того же предмета. Чем меньше разница в результатах повторных взвешиваний, тем точнее работают весы. Если эта разница составляет, например, не более 0,0002 г, то точность данных аналитических весов равна 0,0002 г.

Правила пользования лабораторными весами изложены в разд. 2.2.

1.6. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ

Приступая к работе в почвенно-химической лаборатории, каждый студент, аспирант и сотрудник должен ознакомиться с Инструкцией по технике безопасности (Приложение I), а также с инструкцией, имеющейся в лаборатории, в частности с теми ее разделами, которые касаются правил безопасной работы с реактивами. Знание правил должно быть проверено ответственным сотрудником лаборатории и зафиксировано в специальном журнале инструктажа.

Приступая к конкретному виду анализа, каждый работающий в лаборатории должен обстоятельно ознакомиться с соответствующей методикой, лежащей в основе метода, с химическими уравнениями, с перечнем применяемых реактивов.

Без усвоения правил техники безопасности и внимательного ознакомления с методикой анализа работа в почвенно-химической лаборатории опасна!

1.6.1. Требования к чистоте реактивов

При химическом анализе почв пользуются реактивами следующих квалификаций: «очищенный» (оч.), «чистый» (ч.), «чистый для анализа» (ч.д.а.) и «химически чистый» (х.ч.). По некоторым препаратам имеются более высокие по чистоте квалификации: «особой чистоты» (о.ч.) и «высшей очистки» (в.оч.), используемые главным образом при выполнении спектрального анализа.

Реактивы квалификации «ч.» и «ч.д.а.» употребляют для приготовления процентных растворов и для извлечения из почвы веществ различными вытяжками. Для приготовления титрованных, буферных и образцовых растворов пользуются реактивами «х.ч.». Технические продукты и реактивы квалификации «оч.» применяют для мытья посуды, приготовления солевых ванн и охлаждающих смесей.

Перед использованием в почвенном анализе реактивы, в том числе и «х.ч.», проверяют на содержание примесей, влияющих на результаты анализа. Например, при вытеснении из почвы обменных кальция и магния раствором NaCl этот раствор должен быть проверен на наличие примесей Ca^{2+} и Mg^{2+} . Употребляемая для растворения почвенного сплава (в котором, в частности, определяют Fe) соляная кислота должна быть проверена на содержание Fe.

Иногда бывает необходима дополнительная очистка реактивов их перекристаллизацией, перегонкой или осаждением примесей. Описание этих процедур приводится в прописях приготовления реактивов для конкретных видов анализа.

При хранении реактивов и пользовании ими нужно соблюдать следующие правила, исключающие загрязнение реактивов и их порчу от соприкосновения с компонентами, содержащимися в воздухе (O_2 , CO_2 , пары H_2O , лабораторные газы), а также от влияния света:

1. Реактивы из сосудов, в которых они хранятся, полагаются брать в таком количестве, которое требуется для разового использования. Остаток неиспользованного реактива возвращать в исходную посуду нельзя.

2. Посуда для взвешивания сухих реактивов (стеклянный бюкс, химический стакан, фарфоровая чашка или часовое стекло) должна быть сухой и чистой. Негигроскопические соли (NaCl , KCl , $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, соль Мора и др.) можно взвешивать на кальке.

3. Отбирать порошкообразные реактивы из банки можно только фарфоровым или стеклянным шпателем. Если содержание банки затвердело, отделять кусочки реактива допускается только стеклянной палочкой. Пользоваться металлическими шпателями, ложками, ножом и т.п. нельзя, так как это может привести к порче реактива, особенно если он имеет кислую или сильнощелочную реакцию.

4. Если требуется взять какое-то количество жидкого реактива из большой емкости, его отливают (наклонив сосуд,) или с помощью сифона, изготовленного из стеклянной трубки) в меньшую посуду, откуда и отмеривают нужное количество. Погружать пипетки в общий сосуд с реактивом нельзя — это приводит к его загрязнению. Летучие вещества (HCl , HNO_3 , NH_4OH) переливают в вытяжном шкафу.

Отмеривание реактива из отлитого количества проводят с помощью мерной пипетки. Если вещество едкое (крепкие кислоты, щелочи), ядовитое или неприятно пахнущее, его нельзя засасывать в пипетку ртом. Пользуются пипеткой с резиновой грушей, бюреткой, либо ограничиваются отмериванием с помощью мерного цилиндра. При открывании бутылей и склянок с реактивами пробки следует помещать на чистое место стола, ставя пробку нижним краем вверх.

5. Банки и склянки с реактивами нельзя оставлять открытыми, так как в них попадает пыль, реактивы поглощают влагу (или теряют ее), поглощают газы из воздуха или загрязняют его своими испарениями.

6. Тара для хранения и материал пробки (крышки) должны соответствовать свойствами реактивов (см. Приложение. II).

Перед этим горлышко сосуда около пробки протирают чистой тканью или фильтром. Сосуд наклоняют так, чтобы надпись на нем оставалась сверху

Концентрированные кислоты* (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4), концентрированный (25%-ный) раствор аммиака, хромовую смесь (раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в серной кислоте) хранят в склянках и бутылках с притертыми пробками. Летучие вещества (HCl , HNO_3 , NH_4OH) поверх притертой пробки накрывают пришлифованным стеклянным колпачком. Притертыми пробками накрывают также склянки с 30%-ной перекисью водорода, но под пробку для неплотного прилегания подкладывают полоску бумаги (при плотной укупорке H_2O_2 возможен взрыв из-за повышения газового давления внутри склянки за счет выделяющегося O_2). т же может произойти и с концентрированным раствором хлорной кислоты HClO_4 .

Притертыми пробками нельзя закрывать склянки с сухими реактивами едких щелочей (KOH , NaOH) и их растворами, так как щелочи разъедают стекло и пробка «прилипает» к горлу склянки. Растворы щелочей закрывают каучуковыми пробками или корковыми пробками, обернутыми фольгой или полиэтиленовой пленкой. Сухие реактивы KOH и NaOH хранят в склянках с корковыми пробками, залитыми парафином, или в плотно закрывающихся полиэтиленовых банках.

Большую часть сухих реактивов хранят в фабричной упаковке — в банках с навинчивающимися пластмассовыми крышками. Если вещество гигроскопично ($\text{KNaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KOH , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.), горло склянки по краю крышки заливают парафином.

Вещества, изменяющие состав на свету (AgNO_3 , KCNS , KI , KMnO_4 , большую часть индикаторов), хранят в склянках из оранжевого стекла.

В Приложении II дается перечень наиболее часто применяемых в почвенном анализе реактивов.

1.6.2. Приготовление растворов

При выполнении химических анализов реактивы используют обычно в виде растворов. Различают разбавленные, на-

* Кроме плавиковой. О хранении плавиковой кислоты H_2F_2 см. в разд. 4 5.2.

сыщенные, процентные и точные растворы, к последним относят титрованные и стандартные образцовые растворы.

Растворы для химического анализа готовят на дистиллированной воде, полученной с помощью приборов-дистилляторов. Качество дистиллированной воды контролируют различными пробами: на присутствие ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , на величину pH. Вода, не содержащая примесей Ca^{2+} и Mg^{2+} , при хранении приобретает $\text{pH} \approx 5,0$ за счет поглощения CO_2 . Получасовым кипячением CO_2 удаляется, и pH такой прокипяченной воды составляет 6,6–6,8.

Разбавленные растворы получают разбавлением концентрированных растворов кислот и аммиака. Например, раствор HCl плотностью 1:2 – это раствор, полученный добавлением одного объема HCl плотностью 1,19 к двум объемам дистиллированной воды. Разбавленные растворы 1:1 – 1:3 применяют для нейтрализации, подкисления, растворения осадков и для других операций, где требуется сильнокислая или сильнощелочная среда. Растворы 1:100 – 1:200 используют для промывания осадков.

Насыщенными называют растворы, содержащие максимальное количество вещества, способное раствориться в данном объеме данного растворителя при данной температуре. Признаком насыщенности является наличие на дне сосуда кристаллов твердой фазы, не исчезающих со временем. Такие растворы используются для очистки реактивов перекристаллизацией, приготовления растворов процентной концентрации, создания определенной влажности воздуха в эксикаторах, иногда как осадители. Так, насыщенный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержащий 4 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в 100 г раствора, является реагентом при осаждении Ca^{2+} из его растворов.

Растворы процентной концентрации. При растворении твердых веществ используют обычно объемно-массовые отношения. Раствором объемно-массовой концентрации называют раствор, определенный объем которого (100 мл) содержит то или иное количество граммов растворенного вещества. Например, для приготовления 50 мл 1%-ного раствора на технических весах берут навеску безводного ве-

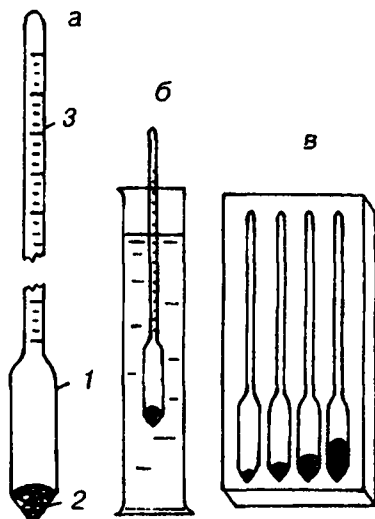
щества 0,5 г, переносят ее в мерный цилиндр, наливают немного воды, растворяют при помешивании и доливают воду до объема 50 мл, после чего раствор при необходимости фильтруют через складчатый бумажный фильтр в реактивную склянку.

Если исходный сухой реактив содержит кристаллизационную воду, навеска соответственно должна быть увеличена, для чего необходимо выполнить расчет. Например, для приготовления 100 мл 10%-ного раствора BaCl_2 двухводную соль $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ берут в количестве не 10, а 11,9 г, так как мол.масса $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 224$ г, а мол.масса $\text{BaCl}_2 = 188$ г. Навеска равна $10 \cdot (224:188) = 11,9$ г.

Если нужно приготовить несколько литров раствора процентной концентрации, рассчитывают величину навески растворяемого вещества, взвешивают его на технических весах, растворяют в возможно меньшем количестве воды, фильтруют в бутылку, на стенке которой заранее нанесена отметка заданного объема, доливают дистиллированной водой до этой отметки и перемешивают.

Растворы процентной концентрации жидких веществ (кислот, аммиака), готовят в массовом отношении. Раствором массой концентрации (весовым процентным раствором) называют раствор, в определенной массе которого (100 г) содержится то или иное количество граммов растворенного вещества.

Приготавливая такой раствор, проверяют с помощью ареометра (рис. 9) плотность исходного реактива. Эта проверка необходима потому, что при хранении реактивов их плотность может изменяться за счет улетучивания (HCl , HNO_3 , NH_4OH) или гигроскопичности (H_2SO_4). Если плотность раствора изменилась, количество исходных веществ для приготовления раствора пропорционально увеличивают (уменьшают) по сравнению с табличными значениями, приведенными в Приложении V. (Количества концентрированных кислот и аммиака, необходимые для приготовления 1 л процентных растворов, пересчитаны в таблице на миллилитры исходных веществ.)



Р и с. 9. Ареометры для определения плотности жидкостей.

а – общий вид: 1 – стеклянный корпус, 2 – груз, 3 – шкала плотности с ценой деления $0,01 \text{ г/см}^3$; б – измерение плотности жидкости; в – набор ареометров.

Требуемый объем отмеривают измерительным цилиндром и постепенно, при помешивании, вливают в сосуд, имеющий отметку заданного объема, в который предварительно налито какое-то количество воды. Содержимое сосуда перемешивают, а затем доливают дистиллированную воду, обмывая несколько раз туда же цилиндр и доводя объем до заданной отметки.

Растворы процентной концентрации нашли широкое применение в аналитической практике. Их используют в тех же целях, что и разбавленные: для нейтрализации, подкисления, осаждения и промывания осадков.

Более плотную жидкость (кислота) вливают в менее плотную (вода), а не наоборот! В противном случае из-за перегрева поверхностного слоя раствора возможно его разбрызгивание. От локального перегрева может даже лопнуть сосуд.

Титрованные растворы – это основные рабочие растворы в объемном анализе. Обычно их готовят в больших количествах и держат на титровальной полке в виде особых установок (рис. 10).

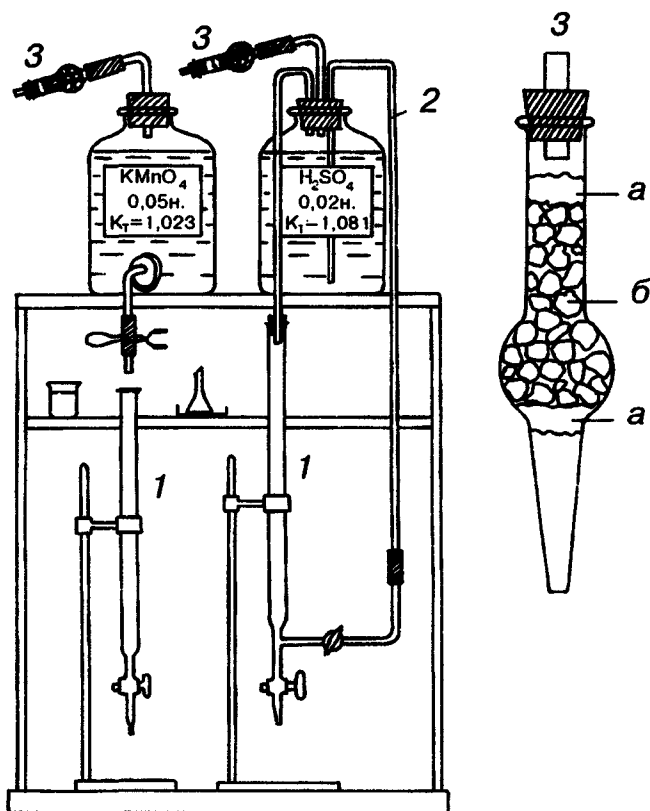


Рис. 10. Титровальная установка.

1 – бюретки; 2 – стеклянные сифоны; 3 – хлоркальциевые трубки с плотителем (а – вата, б – поглотитель).

Растворы с установленным титром должны быть изолированы от компонентов воздуха, которые могут изменить их концентрацию (CO_2 для раствора щелочи, O_2 для раствора

соли Мора и т.п., а также лабораторные газы и пыль). Поэтому воздух должен поступать внутрь бутылки через сосуд с соответствующим поглотителем. Для поглощения CO_2 используют хлоркальциевую трубку (рис. 10) с натронной известью или аскаритом или промывную склянку, например склянку Тищенко, с 5–20%-ным раствором щелочи.

При отсутствии готового препарата аскарит готовят следующим образом: 20 г едкого натра помещают в железный тигель, смачивают 5–6 каплями воды, нагревают до плавления NaOH и осторожно прибавляют небольшими порциями 3 г предварительно прокаленного асбеста. Нагревают до полного сплавления щелочи с асбестом и получения однородного сплава. Раскаленную массу выливают на железный лист, охлаждают в эксикаторе и как можно быстрее разбивают на куски величиной 2–3 см (надеть защитные очки!). Измельченный аскарит хранят в банке, плотно закрытой пробкой, залитой парафином.

Для защиты титрованного раствора от кислорода воздуха склянку заполняют щелочным раствором пирогаллола.

Для приготовления титрованных растворов берут исходные вещества в количествах, указанных в Приложении VI. Объемы жидких веществ отмеривают измерительным цилиндром, навески сухих веществ отвешивают на аналитических (если навеска мала) или технических (при большой навеске) весах. Готовят растворы в больших (5–20 л) бутылках, на стенки которых заранее наносят метки, соответствующие заданному объему. Дистиллированная вода для растворов не должна содержать CO_2 (особенно при приготовлении растворов щелочи). Удаляют из воды CO_2 , как уже упоминалось, получасовым кипячением или прокачкой воздуха с помощью резиновой груши и хранят такую воду особым образом (рис. 11).

Если раствор готовят в большом объеме, его концентрация приближительна. Точная концентрация раствора должна быть установлена по соответствующему исходному веществу. В качестве исходных веществ для проверки титра стараются использовать сухие реактивы, состав которых (в том числе и количество кристаллизационной воды) не изменяется при хранении (или может быть обеспечен при определенных условиях перекристаллизации). К таким веществам относятся щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, щавелевокислый натрий $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (для проверки титра перманганата, по

раствору которого в свою очередь проверяют титр соли Мора, см. разд. 4.3.1.), кристаллическая бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (для проверки титра H_2SO_4 , по которому в свою очередь проверяют титр щелочи). Поправку к титру (K_T) устанавливают не только при приготовлении раствора, но и в процессе его хранения и расходования. На бутылки с раствором помимо нормальности раствора указывают величину поправки к титру и дату, когда она была определена. Например, NaOH 0,02 н., $K_T = 1,022$; 16.01.90 г. При расчетах в последующих анализах количества миллиграмм-эквивалентов щелочи объем щелочи умножают на ее нормальность и на поправку к титру.

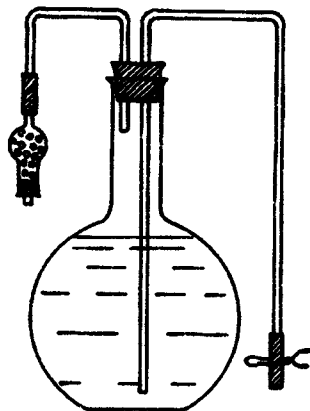


Рис. 11. Установка для хранения воды без CO_2 .

Для приготовления точных титрованных растворов (объемом 1–2 л) пользуются фиксанами. Фиксанами (стандарт-титрами) называют ампулы, содержащие количество вещества, необходимое для приготовления 1 л строго 0,1 н. раствора. Их выпускают в продажу в коробках по 10 ампул вещества одного наименования. Фиксаны HCl , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, MgCl_2 могут храниться долго. Фиксаны NaOH длительному хранению не подлежат из-за образования Na_2SiO_3 , заметного в виде мути.

Титрованный раствор из фиксанала готовят следующим образом (рис. 12). В мерную колбу емкостью 1 л вставляют стеклянную воронку диаметром 7–10 см, в которую помещают крестовидный стеклянный боек, прилагаемый к набору фиксаналов, так чтобы короткий конец был направлен вверх, а длинный — в тубус воронки. Ампулу промывают под краном и ополаскивают дистиллированной водой. Нижней вдавленной частью ампулы резко ударяют по острию бойка. Не отнимая пробитой снизу ампулы от воронки, другим бойком пробивают верхнюю часть ампулы. Дают содержимому ампулы стечь в мерную колбу, а затем внутренние стенки ампулы хорошо обмывают дистиллированной водой с помощью промывалки. Воронку снимают с колбы и доливают до метки дистиллированную воду; последние капли добавляют пипеткой. Колбу закрывают пробкой и хорошо перемешивают раствор многократным перевертыванием колбы. Титр раствора не нуждается в дополнительной проверке.

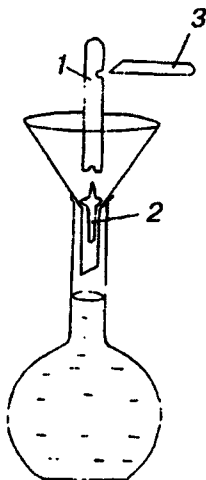


Рис. 12. Приготовление титрованного раствора из фиксанала
1 — ампула с точно известным количеством вещества; 2 — крестовидный боек; 3 — боек для пробивания отверстия в верхней части ампулы.

* К стеклу ампулы могут пристать крошки упаковочного материала

При растворении фиксанала рекомендуется брать мерные колбы с возможно более узкой шейкой. Внутренний диаметр шейки на уровне риски должен соответствовать следующим нормам: у колб емкостью 1000 мл – не более 18 мм; 500 мл – не более 16,5 мм, 250 – не более 15 мм, 200 и 100 мл – не более 10 мм.

Стандартные, или образцовые растворы используют в качестве эталонов при фотометрических определениях – колориметрировании и пламенной фотометрии. Концентрация образцовых растворов обычно составляет 0,1–0,01 мг вещества в 1 мл. Готовят образцовые растворы объемом от 1 л до 100 мл. Поскольку для таких растворов требуются очень малые навески (на пределе точности взвешивания), то первоначально готовят более концентрированные (1–0,1 мг/мл) запасные растворы, которые потом разбавляют в 10 раз, получая рабочие растворы с концентрацией 0,1–0,01 мг/мл.

Исходные (запасные) растворы приходится долго хранить, поэтому к ним иногда добавляют антисептики – от нескольких капель до 1–2 мл толуола или насыщенного раствора сулемы HgCl_2 . Рабочие растворы готовят в день определения.

Дистиллированную воду для приготовления образцовых растворов проверяют на содержание определяемого элемента. Посуда для приготовления образцовых растворов должна быть тщательно вымыта, мерная посуда проверена на точность калибровки и кратность объемов.

Наименование и количества исходных веществ для различных образцовых растворов приведены в перечне реактивов по каждому виду анализа.

Глава 2. ВАЖНЕЙШИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕДУРЫ

2.1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Выполнение анализа в почвенно-химической лаборатории начинается с подготовки к нему. Подготовка включает ознакомление с методикой, которая содержит в себе не только последовательность аналитических операций, но и принцип метода, уравнения химических реакций, возможные источники ошибок.

Ошибки в анализе бывают двух видов – систематические и случайные. *Систематические* ошибки обусловлены постоянными причинами, связанными с качеством измерения или неточностью метода. Такими причинами являются неточность весов и разновесов, недостаточно точные объемы мерной посуды, неправильно установленные титры растворов и т.д. Эти ошибки не устраняются параллельными определениями. Как правило, они постоянны по знаку. Устраняют систематические ошибки регулярной проверкой титров, гравиметрической калибровкой мерной посуды, регулярным метрологическим контролем всей измерительной аппаратуры. Особенно важен для устранения систематических ошибок контрольный опыт на чистоту реактивов, который проводят при всех анализах и результаты которого вычитают из всех результатов определений. Величина систематических ошибок, как правило, не превышает 1–5% от измеряемой величины и в учебных анализах относительно мало отражается на результатах.

Случайные ошибки обусловлены эпизодическими причинами, поэтому результаты повторных определений могут различаться не только по величине, но и по знаку. К случайным ошибкам относятся потеря анализируемого вещества, его загрязнение попавшими примесями, искажение результатов из-за неправильного выполнения аналитических операций и несоблюдения условий опыта. Случайные

ошибки могут быть связаны и с неправильной записью массы, объема, показаний прибора, арифметической ошибкой в расчете. В учебной работе студентов чаще всего наблюдаются именно случайные ошибки, за счет которых результат может оказаться заниженным или завышенным в несколько раз, т.е. на сотни процентов.

Выявлению и устранению случайных ошибок способствует выполнение повторных анализов. При небольшом числе анализов, как правило, ограничиваются двумя определениями, при массовых анализах в двойной повторности анализируется каждый пятый или каждый десятый образец, при специальных же методических исследованиях необходима пяти-десятикратная повторность каждого определения. Впрочем, хорошее совпадение результатов параллельных определений не всегда гарантирует отсутствие случайной ошибки. Например, если при сжигании проб для определения углерода температура превысила температуру саморазложения хромовой смеси, параллельные пробы могут дать одинаковый, но неверный (резко завышенный) результат. Поэтому во избежание случайных ошибок нужно очень внимательно следовать всем указаниям методики, правильно выполнять аналитические операции, аккуратно вести лабораторный журнал.

Журнал лабораторных работ – основной документ, подтверждающий выполнение анализа и правильность произведенных вычислений. В нем должны быть записаны результаты всех измерений массы, объема и т.п., нормальность титрованных растворов и поправки к титрам и другие сведения, имеющие отношение к анализу. Записи в журнале нужно вести последовательно, четко и кратко. Вычислять результаты анализа можно лишь в том случае, когда в лабораторном журнале имеются все необходимые для этого сведения.

Прежде всего следует указать дату работы, наименование определения и название метода (по фамилии автора или по тому реактиву, который является основным в данном определении, например «оксалатный метод определения кальция»). Для записи количественных показателей надо

предварительно составить таблицу, указав в ней наименования или порядковые номера образцов почв, размеры навески, аликвоты и т.п., результаты взвешивания, титрования, колориметрирования и др. В таблице должна быть предусмотрена графа «Примечание», в которую записывают какие-либо особенности выполнения тех или иных процедур, обратившие на себя внимание аналитика: необычный цвет или размер осадка, замедленное или очень быстрое фильтрование, растянутый переход окраски при титровании и т.п. Там же, в журнале, производят и вычисления. Типовые формы записей при гравиметрическом, объемном, колориметрическом анализах приведены в Приложении VII.

Приступая к анализу, нужно подготовить в соответствии с методикой почвенные образцы, реактивы, посуду. Особое внимание следует обратить на свойства реактивов, с которыми придется работать, и на правила техники безопасности, которые отражены в методике и в специальной инструкции (см. Приложение I). Эти правила необходимо знать и четко выполнять.

Конечно же, основная задача студента или почвовед-аналитика при работе в лаборатории – успешно выполнить анализ. Поэтому приводим некоторые правила, которые помогут избежать досадных сбоев при выполнении анализа и в какой-то мере ускорить его проведение.

1. Перед выполнением каждого конкретного анализа нужно составить план, чтобы знать заранее, какие процедуры можно успеть выполнить сегодня, завтра и т.д., какие другие виды работ можно начать выполнять параллельно с данным анализом в «окнах» между операциями.

2. В лаборатории нужно быть собранным и внимательным, не отвлекаться и не отвлекать других шумом, посторонними разговорами. Не спешить!

3. Следует знать, какие анализы выполняют другие работающие в данной лаборатории, поскольку одновременное выполнение разных видов анализов в одном помещении не всегда совместимо. Нельзя, например, в одном и том же вытяжном шкафу выпаривать солянокислые растворы и уда-

лять остаточные количества хлор-иона, если проводится, скажем, определение марганца.

4. Прерывать начатый анализ можно не в любой момент, а лишь на определенном его этапе. Начинающему аналитику каждый раз при необходимости прерывать работу следует посоветоваться с опытным работником.

5. Одна из наиболее частых причин грубых сбоев при выполнении почвенного анализа студентами – «беспризорные» пробы, надолго оставляемые на водяной бане, в сушильном шкафу, муфельной печи. При работе больших студенческих групп такие пробы легко могут быть случайно испорчены. Кроме того, за время отсутствия хозяина пробы может быть изменен режим нагрева муфеля, термостата и т.п., и анализируемое вещество будет испорчено. Наконец, нельзя оставлять анализируемые пробы в сушильном шкафу или муфеле до следующего дня, даже если они еще не до конца прокалены или высушены. В конце рабочего дня нагревательные приборы выключаются, а пробы за ночь поглощают влагу из воздуха. Этого не произойдет, если пробы поместить в эксикатор.

6. Результаты анализа – титрования, взвешивания и др. – нужно немедленно (а не через несколько минут, по памяти) вписывать в журнал (не на случайный клочок бумаги в расчете потом переписать). Все записи должны быть датированы.

Далее в этой главе рассматриваются основные аналитические процедуры, с которыми приходится иметь дело в почвенном анализе: взвешивание, выделение аналитических осадков, фильтрование и промывание осадков, их прокаливание, титрование как основа объемного анализа, процедуры, сопровождающие фотометрические определения.

2.2. ВЗВЕШИВАНИЕ

Лабораторные весы (см. разд. 1.5), в особенности аналитические, требуют бережного обращения. При пользовании весами нужно соблюдать следующие правила:

1. Перед началом взвешивания необходимо проверить состояние весов, мягкой кисточкой обмахнуть чашки и установить точку нуля. Повторно точку нуля устанавливают в конце взвешивания.

2. Взвешиваемый предмет при опущенном арретире (когда концы коромысла весов покоятся на опорах) помещают на левую чашку весов, гирьки с помощью пинцета – на правую. Начинать нужно с больших гирек и постепенно переходить к малым. Класть и снимать гирьки можно только при опущенном арретире. Арретир поднимают (открывают) плавным поворотом ручки. Закрывают его в тот момент, когда стрелка весов проходит через нулевое деление шкалы.

3. Гирьки можно брать только пинцетом. Они должны находиться только на чашке весов или в футляре, каждая в своем гнезде.

4. Нельзя помещать на чашку весов мокрые, грязные, горячие, а также очень холодные предметы. Нельзя насыпать какие-либо вещества прямо на чашку весов, даже простейших теххимических. Взвешивание нужно производить на часовом стекле, в тигле, на аккуратно вырезанном кусочке кальки; гигроскопичные вещества взвешивать в бюксе, закрытом крышкой.

5. При взвешивании на аналитических весах можно пользоваться только боковыми дверцами шкафа весов, передняя стенка шкафа должна быть закрыта.

6. Нельзя допускать перегрузки весов свыше указанного для данных весов предела. В сомнительных случаях нужно взвесить предмет на технических весах и, убедившись, что его масса не превышает предельной, приступить к взвешиванию его на аналитических весах.

7. Все взвешивания для одного анализа следует проводить на одних весах с одним и тем же разновесом.

8. Аналитические весы нельзя сдвигать с места, на котором они установлены.

9. Если по каким-то причинам приходится снять чашки и серьги весов с коромысла, то при их навешивании следует обратить внимание на маркировку парных деталей: цифры 1 и 2 на них соответствуют цифрам на плечах коромысла.

10. В нерабочем состоянии весы должны находиться в арретированном состоянии (арретир опущен, концы коромысла покоятся на опорах). Если оставить весы в неарретированном состоянии, ребра призм быстро притупляются.

11. Окончив взвешивание, нужно проверить, чисты ли чашки, доска весов и стол, на котором они установлены, и в случае необходимости аккуратно убрать все просыпанное или пролитое.

2.3. ВЫПАРИВАНИЕ РАСТВОРОВ

Цель процедуры – уменьшение объема (упаривание) или полное удаление растворителя (выпаривание досуха или до влажных солей).

Упаривание проводят в термостойких химических стаканах, помеченных соответствующим знаком (см. разд. 1.3.1). Перед нагреванием жидкость хорошо перемешивают (так как нижние слои могут иметь ббольшую плотность) стеклянной палочкой с хорошо оплавленным концом, которою при выпаривании не вынимают, а оставляют в стакане. В случае закипания раствора она препятствует внезапному выбросу содержимого. Стакан помещают на слабо нагретую электроплитку с асбестовой прокладкой или на песочную баню. Следует избегать кипения раствора при упаривании, чтобы не было разбрызгивания. Нельзя надолго оставлять стаканы с упариваемым раствором без присмотра.

При снятии упаренных проб с плитки нужно осмотреть стаканы: наличие налетов и солевых брызг на их стенках свидетельствует о том, что процедура выполнена неправильно и результат может быть ошибочным.

Выпаривание вытяжек досуха проводят в фарфоровых чашках на водяной или песочной бане. Начальный уровень выпариваемой жидкости не должен превышать $2/3$ высоты чашки, иначе кристаллизующиеся соли могут «переползть» через край чашки (особенно это свойственно аммонийным солям). При малом же объеме выпариваемой жидкости осадок собирается на небольшой площади в центре чашки, что

облегчает его дальнейшую обработку. Водяная баня должна быть установлена в вытяжном шкафу. Необходимо постоянно следить, чтобы вода в бане не выкипала, и своевременно доливать ее. Если баня нагревается газовой горелкой, вытяжной шкаф включают сразу, как зажгут горелку, если электричеством – с момента нагревания бани.

2.4. ОСАЖДЕНИЕ

При химическом анализе почв приходится иметь дело с кристаллическими ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; BaSO_4 и др.) и аморфными ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{R}(\text{OH})_3$ и др.) осадками, выделяемыми из растворов.

Кристаллические осадки наиболее свободны от примесей, когда осаждение ведется медленно из горячего раствора. Но в этом случае кристаллы получаются мелкими и проходят через фильтр. Для укрупнения кристаллов осадкам дают вызреть, оставляя их на горячей бане, при этом крупные кристаллы растут за счет мелких, которые имеют относительно большую растворимость, чем крупные. Время отстаивания разное для разных осадков. Так, осадок CaC_2O_4 достаточно выдержать на водяной бане 2–3 ч, а осадок BaSO_4 после выдерживания на водяной бане оставляют на 8–12 ч при комнатной температуре. Слишком длительное отстаивание осадков приводит к неточности анализа из-за поглощения ими посторонних веществ. Так, чем дольше отстаивается осадок CaC_2O_4 , тем больше он связывает (окклюдирует) ионы магния.

Аморфные осадки осаждают обычно из слабо нагретых растворов, которые потом доводят до кипения для ускорения осаждения. Укрупнение аморфных осадков происходит в процессе нагревания быстро, и их сразу же можно отфильтровать.

И кристаллические, и аморфные осадки выделяются из растворов полностью только при избытке осадителя, но очень большой избыток последнего может иногда привести к частичному растворению осадка. Избыток осадителя дол-

жен быть не больше 50% для нелетучих и до 200% – для летучих осадителей (например, NH_4OH).

Осадки всегда содержат неудаляемые промыванием примеси тех элементов, которые имеются в растворе. Чтобы удалить примеси, проводят его переосаждение, т.е., отделив от исходного раствора и отмыв от большей части механически удерживаемой жидкости, остаток вновь растворяют и вновь осаждают, но уже в более «чистой» среде. Эту процедуру необходимо проделывать во всех случаях, когда осадка достаточно много. Она позволяет очистить сам осадок, а в последующих анализах полностью учесть связываемые им другие элементы.

2.5. ФИЛЬТРОВАНИЕ И ПРОМЫВАНИЕ ОСАДКОВ

2.5.1. Бумажные фильтры. Подгонка фильтра к воронке

Чаще всего пользуются бумажными фильтрами, вырезанными из беззольной фильтровальной бумаги. Последняя бывает разных сортов.

Быстрофильтрующая бумага имеет поры диаметром 10 мкм. Пачки круглорезанных фильтров из такой бумаги заклеивают красной лентой. Используются для отделения аморфных осадков (SiO_2 , R_2O_3).

Среднефильтрующая бумага с порами 3,5 мкм (белая лента) используется для отделения крупнокристаллических осадков, фильтрования суспензии почв не слишком тяжелого механического состава.

Медленнофильтрующая бумага с порами 1–2,5 мкм (синяя лента) применяется для отделения мелкокристаллических осадков, фильтрования водных вытяжек из почв тяжелого механического состава.

Кроме этих широко употребляемых сортов фильтровальной бумаги в лабораторной практике применяют особо обезжиренные фильтры (желтая лента) и особо очищенные от кремния (черная лента); и те и другие обычно средней плотности. Готовые беззольные фильтры выпускают в пачках по 100 штук. Фильтры бывают диаметром 5,5; 7; 9; 11;

13 и 15 см. На обертке каждой пачки указана средняя масса золы одного листа. (При учебных занятиях этой величиной можно пренебречь).

Не только плотность, но и размер фильтра, т.е. его соответствие объему осадка, и размеры воронки влияют на результаты анализа. Размер фильтра должен быть таким, чтобы осадок занимал не более половины его объема. При маленьком фильтре осадок трудно промывать, возможна его потеря; слишком большой по сравнению с осадком фильтр потребует очень долгого промывания, в процессе которого осадок может частично раствориться.

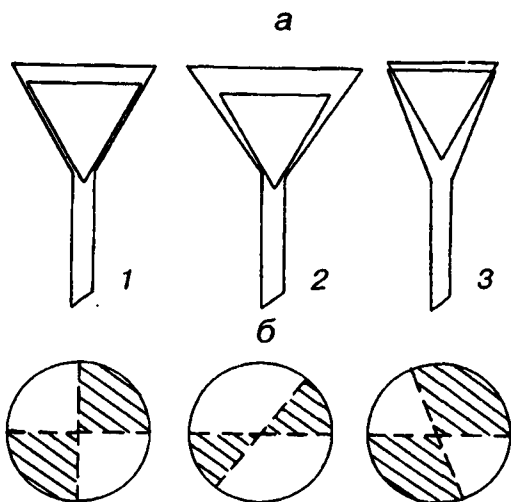


Рис. 13. Складывание простого бумажного фильтра и подгонка его к воронке.

а – сложенный вчетверо фильтр в воронке с правильным (1) и неправильным (2,3) углами; *б* – сгибание фильтра для правильной (1), широкой (2) и узкой (3) воронок.

От размера фильтра в свою очередь зависит выбор воронки: она должна быть такой, чтобы край фильтра был не ниже 1 и не выше 0,5 см от ее верха, при этом ошибки в анализе будут минимальными. Очень важно, чтобы фильтр

плотно прилегал всей своей поверхностью к стенкам воронки. Только в этом случае жидкость удерживается в трубке воронки, и фильтрование проходит быстро (тем быстрее, чем длиннее тубус). Обычно лабораторные воронки имеют у вершины как раз такой угол, что при разворачивании сложенный вчетверо (пополам и еще раз пополам) листок фильтровальной бумаги плотно ложится на воронку. Если угол у воронки меньше или больше (рис. 13), фильтр не закрывает воронку («сквозит») и жидкость в тубусе не удерживается. Это значительно замедляет фильтрование, а иногда приводит к ошибкам анализа. Так, осадки $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{R}(\text{OH})_3$ надо промывать горячим раствором, иначе произойдет их растворение, а при медленной фильтрации охлаждение (и растворение) осадка неизбежно. Чтобы подогнать фильтр к такой воронке, второе складывание фильтра делают немного наискось (случаи 2, 3 на рис.13). Перед началом фильтрования подогнанный сухой фильтр расправляют на воронке и, зажав пальцем тубус, заливают фильтр водой. Немного приподнимают фильтр, чтобы тубус наполнился, а затем опускают, плотно прижимая края фильтра к воронке и выжимая воздух. После этого тубус открывают, давая воде стечь. Фильтр готов к работе (при необходимости ему дают высохнуть).

При фильтровании почвенных вытяжек (водной, солевых, кислотных) используют гофрированные (складчатые) фильтры, приготовленные из простой или беззольной бумаги. Приготовление такого фильтра показано на рис.14.

Необходимо помнить, что фильтровальная бумага сильно поглощает лабораторные газы и пары, в частности HCl . Это может повлиять на величину рН водной вытяжки из почвы. Поэтому, готовя к фильтрованию водную вытяжку, одновременно отмывают дистиллированной водой и партию фильтров. Пробы для определения солевого и водного рН почв вообще не фильтруют, эти показатели принято определять в суспензии. Отчасти это связано и с искажающим влиянием фильтров.

Кроме бумажных фильтров пользуются тонкопористыми стеклянными фильтрами (см. с.13–15).

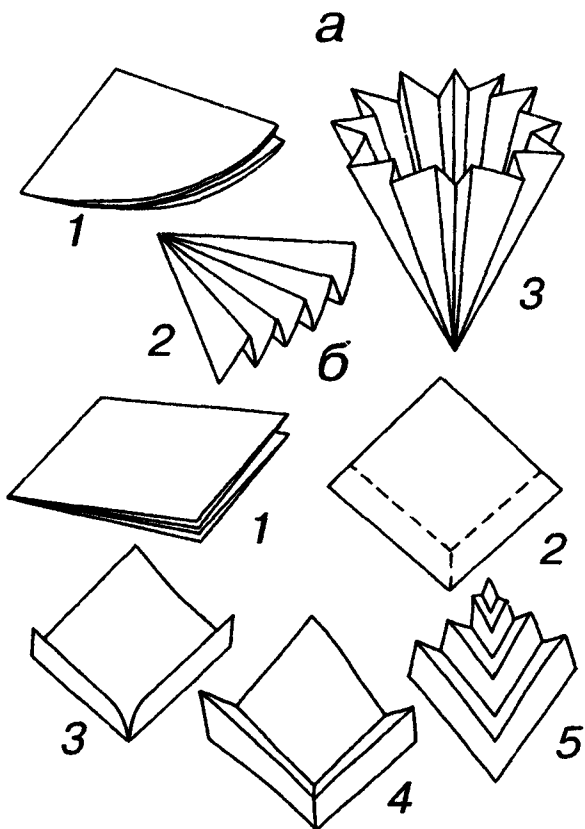


Рис. 14. Приготовление складчатых бумажных фильтров. а – из круглого, б – из квадратного листа; 1–5 – последовательность складывания.

2.5.2. Техника фильтрования и промывки

Фильтрование и особенно последующее промывание осадка – длительная операция, и начинать ее надо, только располагая достаточным временем (не в конце рабочего дня). До начала фильтрования надо подготовить все необходимое (фильтр, воронку, штатив, стакан или колбу для промывных вод, промывную жидкость и т.д.). Начатое фильтрование и промывку нельзя прерывать.

Во избежание потерь осадка и фильтруемой жидкости ее необходимо наливать на фильтр очень осторожно, всегда по стеклянной палочке, направляя струю не в центр фильтра, где он может легко прорваться, а на боковую стенку, где фильтр сложен втрое. По окончании сливания палочку кладут не на стол, а в посуду, где проводилось осаждение. Максимальный уровень жидкости на фильтре должен быть не менее чем на 0,5 см ниже его края (при «ползучих» осадках – еще ниже).

Емкость, куда собирают фильтрат и промывные воды, периодически просматривают на темном (если осадок светлый) фоне. Чем раньше будет обнаружен осадок, тем легче его перефильтровать. В этом случае под воронку подставляют другой стакан, а содержимое первого возвращают на воронку, и пользуясь промывалкой, хорошо обмывают этот первый стакан под воронкой.

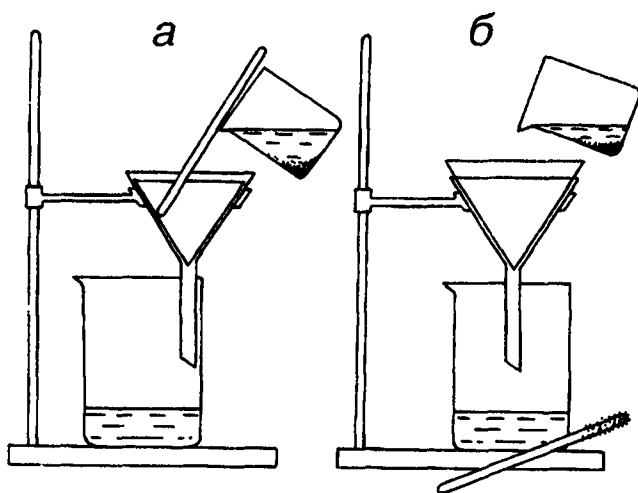


Рис. 15. Фильтрация осадка.
а - фильтрация выполняется правильно; б - допущено 4 ошибки (укажите их).

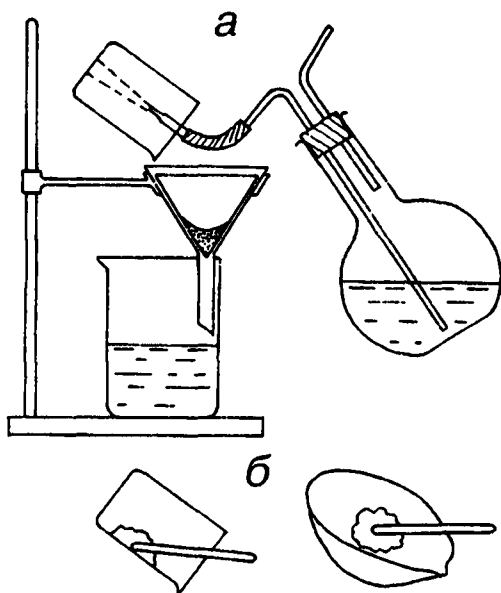
Необходимо обратить внимание на то, чтобы тубус воронки был всегда прижат к стенке стакана (рис.15,а), иначе произойдет разбрызгивание.

Студенты не всегда замечают разницу между собственно фильтрованием, т.е. отделением осадка от первичного (маточного) раствора, где происходило осаждение, и промыванием осадка, т.е. его очисткой от всех компонентов раствора. Между тем эти процедуры нужно выполнять по-разному. При фильтровании уровень жидкости в воронке надо стремиться поддерживать постоянным, поэтому сливание раствора лучше производить за один раз (при этом необязательно сразу переносить осадок на фильтр, см. ниже о декантации). При промывании осадка каждую последующую порцию промывной жидкости наливают на фильтр только после полного стекания предыдущей. Естественно, что в чашку или стакан с осадком жидкость каждый раз наливают в таком количестве, чтобы она целиком поместилась на фильтр. Но этим небольшим количеством каждый раз нужно обмывать стакан полностью до самых краев.

Чем более мелкими порциями промывается осадок, тем быстрее он будет отмыт и тем меньшим будет объем фильтра, что важно в случае помещения его в мерную колбу или при упаривании. Если осадок большой, целесообразно промывать его декантацией, т.е. стараться дольше не переносить на фильтр, сливая туда лишь отстоявшуюся жидкость: на гладких стенках стакана или чашки осадок лучше отмывается, чем на фильтре. Только после нескольких промывок осадок собирают на фильтре. Чтобы собрать его количественно, стакан (чашку) переворачивают над воронкой, как показано на рис.16, и смывают частицы осадка с помощью промывалки. Если частицы осадка пристаю к стенкам, их собирают кусочками чуть влажного беззольного фильтра, которые затем помещают на воронку. В случае осадка SiO_2 эту процедуру проделывают несколько раз, пока белый налет осадка, хорошо заметный на стенках чашки при ее подсыхании, не исчезнет. То же проделывают и со стеклянной палочкой.

Наиболее трудно отмыть от примесей сам фильтр, края которого многократно (обычно десятки раз) приходится обрабатывать струей из промывалки для удаления адсорбированных солей. При этом надо следить, чтобы перед нанесением жидкости на фильтр носик промывалки был заполнен, иначе промывалка «фыркает», разбрызгивая жидкость. Это ведет к потере осадка, частицы которого обнаруживаются на воронке выше краев фильтра.

Об окончании промывания осадка судят по качественным пробам, установленным для каждого вида анализа. Для выполнения такой пробы собирают из-под воронки, предварительно обмыв снаружи тубус, 5–10 мл (не капель!) промывной жидкости в пробирку или фарфоровую чашку. Реагент же приливают в количестве 1–3 капель.



Р и с. 16. Удаление и собиpание частиц осадка.

а — с помощью промывалки. б — кусочками фильтровальной бумаги

2.6. ПРОКАЛИВАНИЕ ОСАДКОВ

Прокаливанием называют нагревание вещества при высокой температуре (от 300 до 1200°C), в отличие от высушивания, проводимого при температуре 100–250°C. Если прокаливанию подвергается органический материал, то этот процесс обычно называют озолением (сухим озолением).

В учебном процессе прокаливание выполняют в фарфоровой посуде (в тиглях, чашках). Перед работой посуду необходимо пронумеровать и довести до постоянной массы в тех же условиях, в каких будет проводиться прокаливание. Для метки фарфоровой посуды чаще всего используют насыщенный водный раствор хлорного железа. Его наносят тонкой палочкой на горячую стенку тигля, чтобы жидкость сразу подсыхала и не стекала, затем тигель нагревают для перевода соли в окись. На шероховатом дне тигля можно ставить номера металлическим железом (гвоздиком, шпилькой), на глазурь такую метку нанести не удастся. При мягком (до 400–500°C) прокаливании неглазурованные поверхности можно пометить простым твердым карандашом. Нельзя пометать фарфоровую посуду восковым карандашом, который стекает со стенок при температуре гораздо ниже 100°C.

Прокаливание осадков проводят в муфельных печах или на газовых горелках. В любом случае сначала обугливают и озоляют фильтр (обязательно в вытяжном шкафу), при этом нельзя допускать воспламенения фильтра, так как при воспламенении теряется вещество осадка.

В пламени газовой горелки различают восстановительную зону (голубую) и окислительную (бесцветную), где температура более высокая (рис.17). Туда и помещают тигель на штативе, используя для этого асбестовую прокладку или сетку с отверстием для дна тигля.

Температуру в муфельной печи можно приблизительно оценить по цвету каления внутренности печи, видимой в глазок на ее дверце:

| | |
|-------------------------------|-----------|
| Начало темно-красного каления | 450°С |
| Красное | 500–700°С |
| Светло-красное | 1000°С |
| Светло-оранжевое | 1200°С |
| Белое | 1300°С |

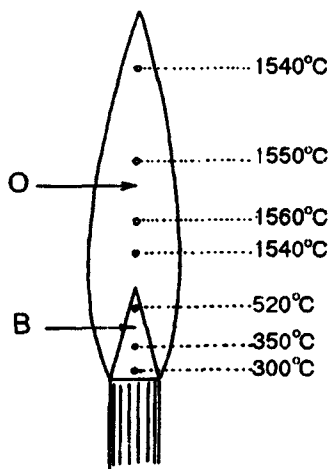


Рис. 17. Распределение температур в пламени газовой горелки.
 О – окислительная (бесцветная), В – восстановительная (голубая) части пламени.

Для объективного измерения температуры используют специальные ртутные термометры (до 500°С) и термопары: хромель-алюмель (ХА) – до 1300°С, железо-копель (ЖК) – 800°С, медь-копель (МК) – до 600°С. Цифры у делений температурных регуляторов на муфельных печах (как и на сушильных шкафах) имеют условное значение, отражая лишь относительную степень нагрева, и нуждаются в термопарной калибровке.

Время первого прокаливания осадков с момента достижения температуры прокаливания должно составлять 40–90 мин, повторных по 20–40 мин. На повторные прокаливания и последующие охлаждения осадков (в эксикаторах с плавным CaCl_2) необходимо затрачивать одинаковое вре-

мя, это улучшит результаты взвешивания и ускорит выполнение анализа.

2.7. ТИТРОВАНИЕ

2.7.1. Общие положения

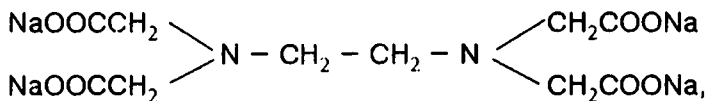
В почвенном анализе встречаются случаи титрования в реакциях нейтрализации, окислительно-восстановительных и комплексообразования (комплексометрические определения).

Реакции нейтрализации используются, например, при определении кислотности и щелочности почвенных вытяжек (прямое титрование), определении суммы обменных оснований (обратное титрование), в ускоренном варианте определения емкости обмена (обратное титрование). Для установления точки эквивалентности применяются кислотно-основные индикаторы, простые и смешанные. Свойства и способы приготовления некоторых из них приводятся в Приложении III.

Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе объемного варианта оксалатного метода определения кальция, кобальтинитритного метода определения калия и других реакций с участием перманганата калия, розовая окраска которого указывает на наличие окислительной среды. Для других окислительно-восстановительных реакций используются окислительно-восстановительные индикаторы, окисленные и восстановленные формы которых имеют разную окраску (дифениламин, фенилантрахинолиновая кислота).

Комплексометрические определения основаны на использовании в качестве титрованных растворов особых органических веществ – комплексонов, способных образовывать с ионами металлов прочные внутрикомплексные соединения. Установление точки эквивалентности производится с помощью специальных индикаторов – органических красителей, образующих с катионами металлов окрашенные комплексные соединения, которые менее прочны, чем соединения этих катионов с комплексоном. Наиболее извест-

ным комплексонем является динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$



называемая трилоном Б или комплексонем III либо хелатон-3.

Перед титрованием трилоном Б к анализируемой пробе, содержащей определяемый катион металла, добавляют индикатор, при этом образуется определенной окраски комплекс катиона с индикатором. По мере титрования раствора трилоном Б индикатор вытесняется из комплекса и в точке эквивалентности катионы металла полностью связываются с трилоном Б, а индикатор полностью высвобождается. Поскольку свободный индикатор имеет иной цвет, чем в комплексе с катионом, в точке эквивалентности происходит изменение окраски.

Наиболее известны следующие комплексометрические индикаторы.

Мурексид (пурпурат аммония, $C_8H_8N_6O_6 \cdot H_2O$) – малорастворимый в воде порошок красного цвета. Употребляется в сухом виде в смеси с хлоридом натрия. Переход окраски от красной к сине-фиолетовой. В почвенном анализе применяется для определения кальция при $pH \geq 12$. Для этой же цели пригоден индикатор **флуорексон** (кальцеин), образующий при $pH 13,2$ желтовато-зеленое флуоресцирующее соединение. В точке эквивалентности окрашивание становится оранжево-розовым.

Эриохром черный Т (хромоген черный, $C_{20}H_{13}O_7N_3S$) применяется в сухом виде (черный порошок) в смеси с хлоридом натрия. Переход окраски от винно-красной к синей. В почвенном анализе используется для определения магния, совместного определения кальция и магния (ионы магния связываются трилоном Б после ионов кальция), определения сульфат-иона (по избытку иона-осадителя бария). Определение ведут при $pH 10$. При том же значении pH и для тех же катионов применяется кислотный хром темно-

синий, окраска которого переходит от розово-красной в синевато-сиреневую.

Комплексонометрическому определению магния, кальция мешает присутствие в растворе ионов меди, марганца, железа, алюминия, а также свинца и цинка. Ионы меди образуют с металлоиндикаторами прочные внутрикмоплексные соединения, которые не разрушаются трилоном Б, сколько бы его ни приливали (окраска индикатора не изменяется). Мешающее действие меди и других тяжелых металлов устраняется внесением в исследуемый раствор сульфида натрия Na_2S , который связывает эти ионы в практически нерастворимые сульфиды. Такое же действие оказывает диэтилдитиокарбаминат натрия ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Ионы марганца в щелочной среде, в которой проводят комплексонометрическое титрование, выделяются из раствора в виде гидроксида $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Этот осадок адсорбирует индикатор, обесцвечивая раствор, и установить эквивалентную точку не удастся. Чтобы удержать марганец в растворе в виде двухвалентного иона, в анализируемую пробу добавляют восстановитель – солянокислый гидроксилламин ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$).

Ионы железа и алюминия в щелочной среде выделяются из раствора в виде гидроксидов и, как и гидроксид марганца, адсорбируют индикатор. При малом содержании этих ионов (водные вытяжки из почв) их действие устраняется сильным разбавлением проб и добавлением Na_2S . При большом содержании железа и алюминия предварительно выделяют из раствора аммиачным методом.

Поскольку комплексонометрическое титрование должно производиться при определенном значении pH, а в процессе добавления трилона Б проба разбавляется и pH ее изменяется, для сохранения постоянного значения pH следует применять соответствующие буферные растворы. Чаще всего в почвенных лабораториях используют хлоридно-аммиачную буферную смесь (1 н. NH_4Cl и 1 н. NH_4OH в соотношении 1:1), обеспечивающую $\text{pH} \approx 10$, и раствор едкого натра (10%), дающий $\text{pH} 11-13$.

2.7.2. Техника титрования

Техника титрования при кислотно-щелочных, окислительно-восстановительных реакциях и реакциях комплексообразования одинакова. Перед титрованием тщательно моют пипетки, титровальные колбы или стаканы (см. разд. 1.3.4).

Титруемую пробу отмеривают в колбу на 100–250 мл пипеткой, которую предварительно ополаскивают небольшим количеством того же раствора. Выливая раствор из пипетки, касаются нижним ее концом стенок колбы, чтобы избежать потерь при разбрызгивании. После стекания раствора, не отнимая пипетку от стенки, выжидают еще 15 с. За это время весь объем раствора, который соответствует объему пипетки, полностью стечет, и только после этого пипетку извлекают из колбы. «Последнюю каплю» выжимать не нужно.

К титруемой пробе прибавляют указанный в прописи метода индикатор. Если бюретка установлена стационарно, т.е. присоединена к бутылки с титрованным раствором (см. рис. 10), старый раствор перед титрованием спускают и заполняют бюретку свежим. Если бюретка установлена отдельно, ее перед заполнением несколько раз промывают титрованным раствором. Нужно следить, чтобы бюретка была в строго вертикальном положении.

Для окислителей, разъедающих каучук ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$), применяют бюретки со стеклянными кранами. Их нельзя использовать для растворов щелочей, так как последние разъедают стекло и кран «заедает». Для смазывания стеклянных кранов употребляют вазелин, но только не для раствора $K_2Cr_2O_7$. В этом случае на шлиф крана можно нанести каплю концентрированной фосфорной кислоты. Для титрования растворами кислот, щелочей, трилона Б и др. удобны бескрановые бюретки (см. рис. 2).

Бюретку, если она не стационарная, заполняют раствором с помощью маленького стаканчика с носиком и маленькой воронки с коротким тубусом, которую по наполнении бюретки снимают и переносят на чистое стекло. Необходимо следить, чтобы кончик бюретки целиком заполнился

жидкостью. Из бюреток с краном пузырек воздуха удаляют, резко открыв кран и выпустив сильную струю раствора, из бескрановых бюреток — направив кончик бюретки вверх и спуская раствор.

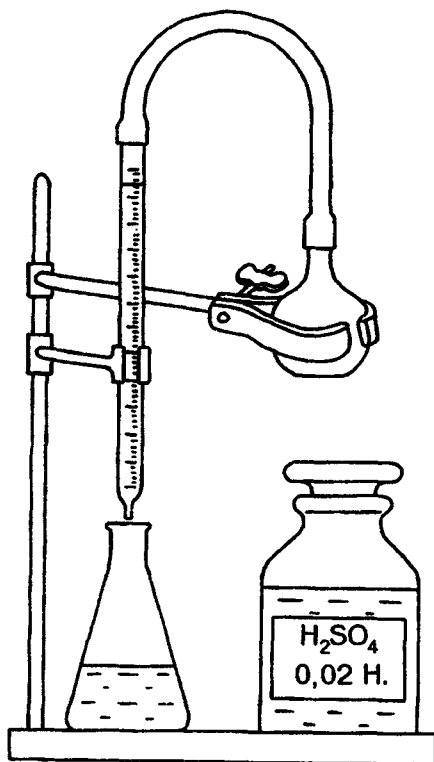


Рис. 18. Простейшая микробюретка.

Титрование каждый раз ведут от нулевого деления бюретки. Раствор из бюретки сливают медленно, по каплям. Даже если исключена опасность перетитровать (например, в случае, когда надо отмерить какое-то количество жидкости), стекание все равно должно быть медленным, чтобы успевал стекать пристенный слой жидкости. Это особенно важно при работе с вязкими жидкостями (хромовая смесь).

При титровании, приливая определенную порцию раствора, пробу перемешивают энергичными круговыми движениями. Чтобы лучше видеть переход окраски, пробу нужно просматривать на белом фоне. Для этого под колбу подкладывают белую бумагу (под стеклом), белый кафель или пластик. В качестве эталона окраски, которая должна установиться после титрования, используют специально перетитрованную пробу. Переход окраски при титровании должен происходить от одной капли раствора.

Отсчет по бюретке снимают не ранее, чем через 30 с после окончания титрования. При этом глаз аналитика должен находиться на уровне мениска жидкости в бюретке: уровень прозрачных жидкостей отсчитывают по нижней точке мениска, непрозрачных – по его верхнему краю (см. рис.2,г). Отсчет стараются вести с точностью до сотых долей миллилитра. Надежность отсчета тем выше, чем меньше диаметр бюретки. Поэтому при малых расходах титрованных растворов используют микробюретки – готовые или выполненные из градуированной пипетки на 1–5 мл (рис.18). Для заполнения такой микробюретки и медленного сливания из нее раствора применяют небольшую резиновую грушу, которую зажимают в лапку штатива. Вращением зажима лапки добиваются плавного изменения объема груши.

2.8. ФОТОМЕТРИЯ

В основе фотометрического метода лежит измерение светопоглощения окрашенных соединений в растворе. Поэтому фотометрический анализ состоит из двух операций: перевода элемента в окрашенное соединение и измерение светопоглощения раствора, в котором это соединение присутствует. В определенном диапазоне концентраций светопоглощение окрашенного раствора пропорционально концентрации. Для измерения светопоглощения при различных длинах волн могут быть использованы спектрофотометры и фотоколориметры.

В настоящем разделе основное внимание уделено принципам и технике работы с электрофотокolorиметрами. Кроме того, в раздел включены и некоторые сведения о фотометрии пламени.

2.8.1. Правила работы с электрофотокolorиметром

Колориметрией называют метод определения малых количеств веществ (10^{-4} – 10^{-8} г) в окрашенном растворе по интенсивности их окраски. Определение проводят путем сравнения окраски исследуемого раствора с окраской эталона, т.е. образцового раствора того же вещества с известной концентрацией. Сравнение окрасок основано на измерении интенсивности прошедшего через окрашенный раствор света. Это измерение можно проводить визуально, например по пробирочной шкале, но чаще для этих целей пользуются электрофотокolorиметрами. Основной частью электрофотокolorиметра (и спектрофотометра) является фотоэлемент, действие которого состоит в превращении световой энергии в электрическую. Интенсивность прошедшего через раствор света учитывается по величине фототока, измеряемого гальванометром.

Компенсационный электрофотокolorиметр (рис. 19) имеет два фотоэлемента Φ_1 и Φ_2 , соединенных с гальванометром Г по дифференциальной схеме, т.е. так, что при равной интенсивности световых потоков, отраженных зеркалами Z_1 и Z_2 от лампы Л и проходящих через светофильтры C_1 и C_2 и через растворы P_1 и P_2 , стрелка гальванометра находится на нулевом делении. При неравенстве потоков стрелка отклоняется. Чтобы вернуть ее в нулевое положение, регулируют интенсивность световых потоков изменением ширины щелевой диафрагмы Д и введением фотометрически нейтрального клина К. Чем больше разница в оптической плотности (n) растворов P_1 и P_2 (например, рабочего раствора и чистого растворителя), тем в большей мере приходится компенсировать эту разницу введением диафрагм и клина, что и учитывается на шкале прибора.

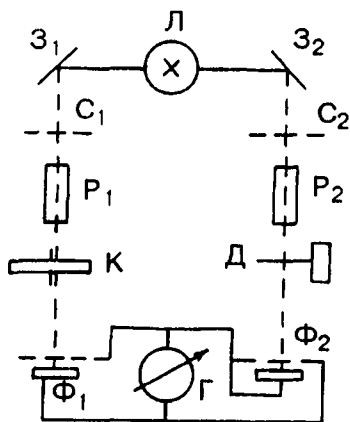


Рис. 19. Схема компенсационного фотоэлектроколориметра.
Пояснения в тексте.

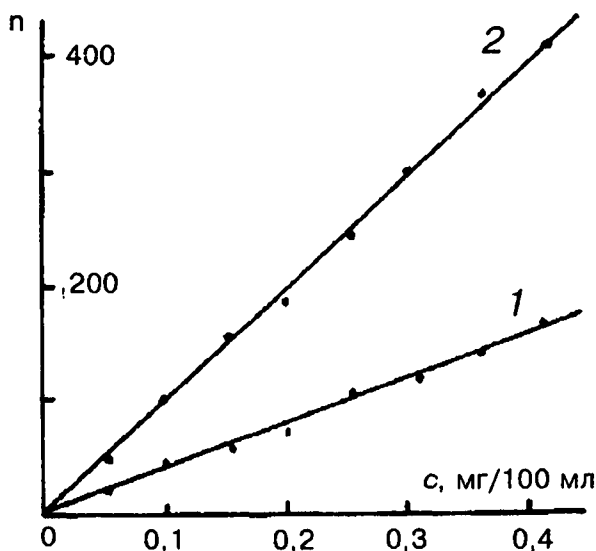
Однолучевые электрофотоколориметры имеют один фотоэлемент и один световой поток, который последовательно направляется на кюветы с раствором и растворителем.

Порядок работы на конкретном приборе описан в прилагаемой к прибору инструкции. Однако существует ряд общих правил работы с электрофотоколориметрами, независимых от их конструкции.

Подбор кювет и обращение с ними. Кюветы электрофотоколориметров изготавливаются из оптически однородного стекла и представляют собой сосуды в форме четырехгранных призм прямоугольного сечения. Кюветы различаются по величине расстояния между рабочими гранями. В наборах бывают обычно пары кювет шириной от 2 д 60 мм. При слабой окраске растворов используют более широкие кюветы, чтобы световой поток проходил через толстый слой окрашенной жидкости, при интенсивной окраске — узкие. Соответственно калибровочные графики строят для нескольких размеров кювет (см.рис.20).

Исследуемый раствор и растворитель наливают в кюветы не ниже риски, нанесенной на одной из рабочих граней в

верхней ее части. При этом держать кювету нужно за стенки, противоположные рабочим граням. Перед тем, как помещать кювету в кюветодержатель прибора, ее стенки тщательно протирают фильтровальной бумагой от пыли и случайных капель раствора. Устанавливают кювету в канавку кюветодержателя так, чтобы рабочие грани были перпендикулярны световому потоку. Поскольку кюветы заполняют не всю длину канавки кюветодержателя, следует устанавливать их вплотную к одному из краев канавки (всегда к одному и тому же). После измерения кюветы тщательно промывают водопроводной, а затем дистиллированной водой, переворачивают и ставят на пачку фильтровальной бумаги, накрыв от пыли стеклянным колпаком. Высохшие кюветы помещают в футляр, входящий в комплект прибора.



Р и с. 20. Пример калибровочных графиков фотоэлектроколориметра для кювет с расстоянием между рабочими гранями 10 мм (1) и 20 мм (2).

Светофильтры. Электрофотокolorиметры укомплектованы набором светофильтров, рассчитанных на разные длины волн. Из набора для каждого случая надо выбрать такой светофильтр, с которым исследуемый раствор дает максимальную оптическую плотность. При ограниченном наборе светофильтров руководствуются правилом: растворы, имеющие синюю окраску, колориметрируют с красным или желтым светофильтром, желтую – с синим, фиолетово-розовую (ион MnO_4^-) – с сине-зеленым. Для серии стандартных растворов используют тот же светофильтр, с которым проводят колориметрирование исследуемого раствора.

Калибровочный график. В мерной посуде готовят серию стандартных растворов с возрастающей концентрацией определяемого компонента. Диапазон концентраций должен обуславливать подчинение закону Бугера–Бэра и быть несколько шире диапазона концентраций анализируемых растворов. Объем мерной посуды для стандартных растворов должен соответствовать объему мерных колб, в которых производят окрашивание анализируемых растворов.

Для построения калибровочного графика готовят эталонный раствор анализируемого вещества по прописи соответствующего анализа и по правилам, описанным на с.43. Из эталонного раствора отбирают градуированной пипеткой такие количества, чтобы они содержали от 0,1–0,2 до 1–2 мг определяемого компонента, и помещают в 6–10 мерных колб объемом 100 мл. Производят окрашивание проб по методике определения искомого элемента. Доливают во все колбы до метки дистиллированную воду, хорошо перемешивают и измеряют оптическую плотность D . Колориметрирование следует начинать с более интенсивно окрашенных растворов.

На миллиметровой бумаге строят график, откладывая по горизонтальной оси концентрацию раствора (c , мг/100 мл), по вертикальной – показание измерительного барабана электрофотокolorиметра D (рис.20).

Теоретически все точки графика должны лежать на одной прямой, но вследствие неизбежных ошибок некоторые точки лежат выше или ниже от прямой линии. Если точки

имеют слишком большой разброс, для построения калибровочного графика готовят серию стандартных растворов с меньшими интервалами концентраций между ними. Неподчинение закону Бугера–Бэра может быть обусловлено большой концентрацией раствора, влиянием примесей, отклонением от заданных значений рН или гидролизом окрашенного соединения.

Во избежание быстрого износа фотоэлементов необходимо соблюдение еще нескольких правил:

1. Шторка прибора, перекрывающая световой поток к фотоэлементам, должна быть открыта только в момент измерений.

2. Фотоэлемент необходимо предохранять от прямого действия наружного света, поэтому крышку полагается открывать в момент установки и съема кювет.

3. При длительной работе прибор нужно выключать через каждый час на 10 мин.

2.8.2. Пламенная фотометрия

Пламеннофотометрический метод основан на измерении интенсивности излучения химических элементов, возбужденных нагреванием вещества в пламени, и считается одним из видов эмиссионного спектрального анализа. Метод относится к экспресс-методам.

При введении содержащего соли раствора в виде аэрозоля в пламя происходят следующие процессы: испарение растворителя, переход твердых частиц соли в газообразное состояние, диссоциация газообразной соли на атомы, ионизация атомов, возбуждение атомов и молекул, вновь образующихся под влиянием столкновения с другими быстро движущимися частицами, и, наконец, излучение квантов света при переходе электронов в атомах и молекулах на более низкий энергетический уровень или при переходе атомов и молекул в нормальное состояние.

При определенных условиях анализа интенсивность возникающего излучения пропорциональна числу атомов излучающего элемента в пламени. Правда, эта пропорцио-

нальность соблюдается лишь в узком интервале концентраций.

Определение калия и натрия методом фотометрии пламени более чувствительно и точно, чем других компонентов химического состава почв, в частности кальция и магния.

Основными частями пламенного фотометра являются: 1) источник возбуждения – распылитель, переводящий раствор в аэрозоль, и горелка, в пламени которой происходит возбуждение атомов; 2) светофильтр для выделения наиболее характерного для данного элемента излучения; 3) фотоэлемент – приемник излучения, преобразующий его в фототок; 4) электроизмерительный прибор – гальванометр или микроамперметр.

Температура пламени горелки зависит от состава используемых газовых смесей и колеблется от 1800 до 3100°C. Для определения калия и натрия допустимо использовать наименее высокотемпературное пламя (светильный газ или пропан в смеси с воздухом).

Прежде чем приступить к измерениям, следует ознакомиться с порядком работы на пламенном фотометре и техникой безопасности.

Вначале производят фотометрические измерения заранее приготовленных эталонных растворов для построения калибровочного графика. Эталонные растворы должны кроме определяемого вещества содержать и другие вещества в тех же количествах, что и в исследуемых растворах. Растворы поочередно вводят в пламя, начиная с раствора меньшей концентрации. По окончании измерений строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс концентрации растворов (мг/л), а по оси ординат – фототок (показания микроамперметра).

При анализе исследуемого раствора вводят его в пламя, измеряют фототок и находят по графику концентрацию определяемого элемента.

Проверку калибровочного графика или его отдельных точек делают тем чаще, чем менее стабильны условия возбуждения пламени (давление воздуха и газа, подсасывание аэрозоля и т.д.), но не реже, чем через 8–10 мин.

Глава 3. ПОДГОТОВКА ПОЧВЫ К ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

3.1. ПЕРВОНАЧАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ОБРАЗЦА

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 фазу почвы, удалением макроскопических включений органического и минерального происхождения, а также новообразований. Включения и новообразования размещены в почвенной массе неравномерно, поэтому их целесообразно отделить от вмещающей их массы и исследовать отдельно.

В некоторых видах анализов подготовка образца предусматривает и существенное измельчение частиц твердой фазы для увеличения поверхности их соприкосновения с химическими реагентами.

Отобранные в поле образцы почв подвергаются предварительному высушиванию до воздушно-сухого состояния с целью прекращения в них микробиологических процессов и связанных с ними биохимических изменений. Высушивание необходимо еще и потому, что воздушно-сухую почву легко просеивать через сито при подготовке ее к анализу и можно хорошо перемешать при взятии средней пробы. Не подвергаются сушке лишь те образцы, которые предназначены для определения быстро изменяющихся показателей, таких как содержание нитратов, биологическая активность почв, которые определяют во влажных образцах.

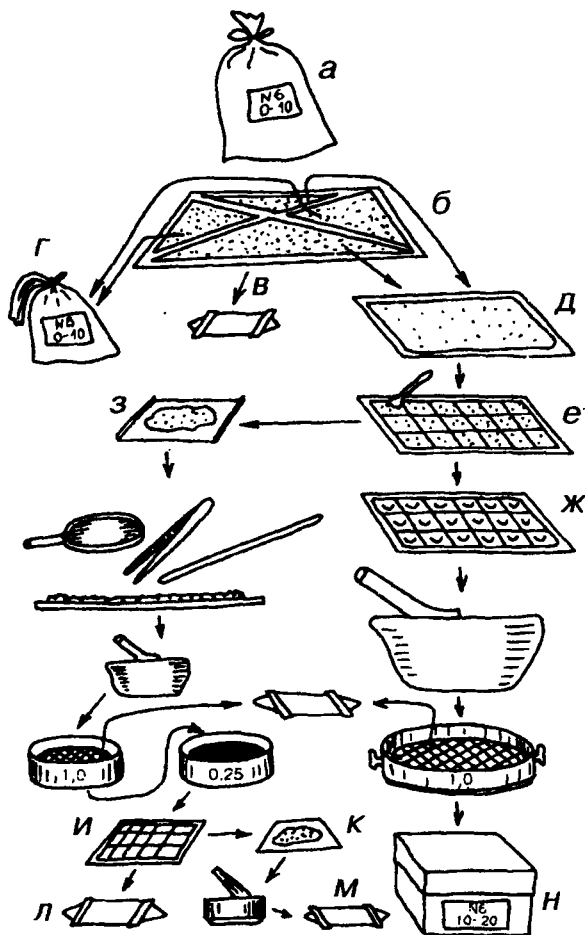
* Техника отбора образцов в поле здесь не рассматривается, так как эта весьма ответственная процедура требует специального освещения

Высушивают образцы почвы в хорошо проветриваемом помещении, свободном от лабораторных газов (HCl , NH_3 и др.). Почву распределяют по листу плотной оберточной бумаги ровным слоем толщиной не более 2 см, измельчая крупные комья до размеров 1,5–2 см и удаляя при этом включения и новообразования. Последние взвешивают и сохраняют для анализа. Очень важно по возможности полнее выбрать корни и другие растительные остатки из свежего образца: высохнув вместе с почвой, эти остатки становятся хрупкими, легко крошатся, и их полное удаление становится невозможным, особенно в случае сильно затвердевающих почв тяжелого гранулометрического состава. Проверив, на месте ли этикетка, образец почвы прикрывают бумагой от пыли и оставляют в таком состоянии на несколько дней, периодически перемешивая почву до тех пор, пока она не высохнет.

Весь высушенный образец почвы (рис.21,а), обычно 600–800 г, размещают на листе чистой бумаги (б), тщательно удаляют из него крупные корни, включения и новообразования, если они остались после разборки свежего образца. Включения и новообразования собирают в пакетик (в) и сохраняют для анализа. Дернину отряхивают от комочков почвы. Комки почвы разламывают руками, а при большой твердости размельчают в фарфоровой ступке до небольших комочков (5–7 мм) с целью получения более однородного образца. Затем разделяют образец на *рабочий* и *запасной*. Для этого, перемешав, располагают его на бумаге ровным слоем в виде квадрата или прямоугольника и делят шпателем по диагоналям на четыре равные части, или, как это принято называть, выполняют *квартование*. Две противоположные части, т.е. половину образца, упаковывают и хранят для последующих дополнительных определений, снабдив дубликатом этикетки (рис.21,г).

Оставшуюся на бумаге вторую половину образца подвергают дальнейшему перемешиванию и измельчению, для чего его вновь распределяют на бумаге ровным тонким слоем (0,5 см) в виде прямоугольника (д), который делят шпателем продольными и поперечными линиями на квадраты

или прямоугольники площадью 3х3 (3х4) см (е). Составляют среднюю пробу (з), т.е. из каждого квадрата ложкой или шпателем отбирают небольшое количество почвы, захватывая ее на всю глубину слоя. Если за один прием не удастся



Р и с. 21. Схема подготовки почвенного образца к химическим анализам.
Пояснения в тексте.

набрать необходимое для анализа количество почвы (5–10 г), образец снова перемешивают, распределяют на листе бумаги, снова делят на квадраты и опять берут из них по-немногу.

Составленную таким способом среднюю пробу подготавливают для валового анализа почв (см.разд.3.2 и 3.3), а из оставшегося на бумаге основного объема образца готовят так называемый **коробочный образец мелкозема** для различных вытяжек (см.разд.3.4).

3.2. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА И АЗОТА

Среднюю пробу почвы (5–10 г) помещают на стекло или лист пергамента (рис.21,з) и под лупой с помощью пинцета тщательно отбирают растительные остатки (в основном мелкие корни). Иногда при этом пользуются наэлектризованной трением о шерстяную ткань стеклянной палочкой. Чтобы вместе с органическими остатками к палочке не притягивались мелкие минеральные частицы, палочку нужно располагать над поверхностью почвы на высоте 2–5 см.

После отбора корешков почву растирают в фарфоровой ступке фарфоровым пестиком и пропускают через сито сначала с ячейками в 1 мм, а затем – 0,25 мм. Следует запомнить, что пропускание почвы через сито в 1 мм и в 0,25 мм при химическом анализе почв преследует разные цели и поэтому в каждом случае необходимо по-разному поступать с остатком почвы на сите.

Пропускание через сито с размером ячеек 1 мм позволяет отделить *скелетную* часть (>1 мм) от *мелкозема* (<1 мм). Все химические анализы для мелкозема и скелетной части выполняются отдельно (в подавляющем большинстве случаев ограничиваются анализом мелкозема). Поэтому нужно следить, чтобы остаток на сите в 1 мм был представлен именно скелетными частицами (гравий, галька) либо новообразованиями, что же касается оставшихся на сите комочков из мелкозема, то их надо растирать при повторном растирании в ступке.

Все оставшееся на сите в 1 мм (гравий, гальку, новообразования) не анализируют или анализируют отдельно от мелкозема. Для этого их собирают в отдельный пакетик, взвешивают и рассчитывают их содержание в % к массе образца; при необходимости эти частицы предварительно отмывают от приставших глинистых частиц, сушат и лишь затем взвешивают.

Пропускание же через сито с размером ячеек 0,25 мм используют для получения более однородного образца мелкозема, поэтому все, что остается на сите в 0,25 мм (минеральные частицы размером 1–0,25 мм), должно быть измельчено в ступке до размеров <0,25 мм. Иными словами, при анализе валового состава почвы вся мелкоземистая часть почвы (<1 мм) должна быть раздроблена так, чтобы на сите 0,25 мм ничего не осталось. Растертую таким способом почву помещают на лист бумаги (*и*) и отбирают среднюю пробу (*к*) (см. разд.3.3). Почву на листе перемешивают и помещают в пакетик из кальки (*л*) или в небольшую баночку с крышкой с обозначением номера разреза и глубины горизонта и используют для определения органического углерода и общего азота. Среднюю пробу (*к*) подготавливают для определения валового состава минеральной части почвы.

3.3. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА ДЛЯ ВАЛОВОГО АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ПОЧВЫ

Отобрав методом квадратов пробу в (1–3 г) (рис.21,к), растирают ее в агатовой, халцедоновой или яшмовой ступке. Можно также использовать ступки из фторопласта-4 (тефлона). С агатовыми и яшмовыми ступками следует обращаться очень бережно, так как эти минералы, отличаясь большой твердостью, в то же время очень хрупки. Почву нужно тщательно растирать круговыми движениями. Ни в коем случае нельзя ронять ступку или пестик, а также очищать пестик постукиванием о края ступки, так как кусочки агата могут откалываться, загрязняют почву и портят ступку. По окончании растирания образца ступку не моют, а только вытирают сухой, чистой тканью.

Количество почвы, растираемое за один раз, зависит от размеров ступки. При излишней загрузке ступки почва вытесняется через край, что замедляет работу.

Растирание почвы проводится до состояния пудры и считается окончанным, если почва, помещенная между кончиками большого и указательного пальцев, на ощупь совершенно однородна и не царапает кожу. Другой показатель полноты измельчения – образование пластинчатых агрегатов, поскольку у частиц диаметром меньше 0,2 мкм силы сцепления значительны. Почву, растертую до состояния пудры, хранят в пакетиках из кальки (рис.22, м) с обозначением номера разреза и глубины горизонта. Из этой пробы берут навески для сплавления или спекания почвы.

3.4. ПОДГОТОВКА ОСНОВНОГО ОБРАЗЦА ПОЧВЫ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ВЫТЯЖЕК

Основную часть почвенного образца (~300 г), оставшуюся на бумаге после отбора средней пробы для валового анализа (см.рис.21,ж), порциями помещают в большую фарфоровую ступку и растирают круговыми движениями фарфоровым пестиком, высыпая каждую порцию на сито с размером ячеек в 1 мм. Сито должно быть снабжено поддоном и крышкой, чтобы из него не разлеталась пыль. Растирание проводят в специально отведенном для этого помещении.

Не прошедшую сквозь сито часть почвы вторично разбирают (не дробят!) в ступке до тех пор, пока на сите не останутся лишь скелетные частицы размером больше 1 мм (галька, гравий) или новообразования, а все комки, состоящие из частиц мелкозема, не окажутся растертыми. Скелетную часть и новообразования собирают (присоединяют к ним и то количество скелетных частиц, которое было выделено при подготовке пробы на органический углерод и азот (см.разд.3.2), при необходимости отмывают от приставших глинистых частиц и в сухом состоянии взвешивают на технических весах. Зная общую массу пробы, находят их процентное содержание в почве.

Образец хранят в картонной коробке или пакете (рис.21,н), снабженных этикеткой. Никогда не следует надписывать сведения об образце на крышке коробки – крышка может быть легко перепутана.

Последовательность подготовки проб (разд. 3.2–3.4) в тех горизонтах почвы, где корни и другие растительные остатки практически отсутствуют, а также в любых горизонтах почв глинистого состава может быть иной: после квартования весь образец растирают в фарфоровой ступке, пропуская через сито в 1 мм, как в разд. 3.3, а из растертого коробочного образца отбирают среднюю пробу для валового анализа, согласно разд. 3.2 и 3.3.

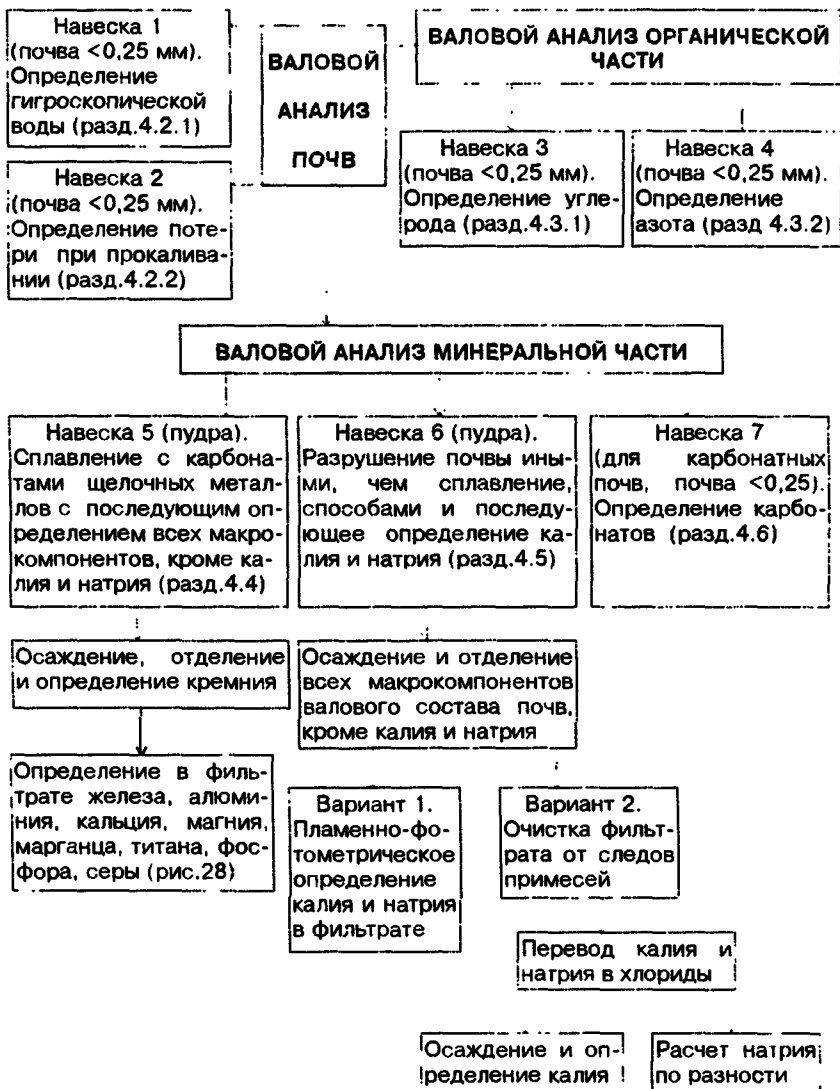
Глава 4. ВАЛОВОЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

4.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Валовой анализ почвы – это комплекс определений, позволяющий установить валовой (элементный) состав почвы, т.е. получить представление об общем содержании в почве химических элементов, независимо от формы их присутствия. Данные валового анализа широко используются в диагностике почв и тем самым служат одним из методов оценки ее потенциального плодородия.

Минеральная часть почвы представлена преимущественно весьма стойкими в химическом отношении компонентами (кварц, алюмосиликаты, силикаты), которые практически не растворяются в воде, органических и минеральных растворителях. Чтобы разрушить прочную кристаллическую решетку минералов и высвободить содержащиеся в ней химические элементы, сделав их доступными для определения методами классической аналитической химии, приходится прибегать к жестким способам воздействия, одним из которых является расплавление минералов при нагревании.

Температура плавления некоторых минералов очень высокая (например, кварц плавится при 1700 °С). Чтобы снизить температуру плавления, применяют разнообразные добавки – *плавни*, например углекислые соли щелочных металлов. В их присутствии почвенные минералы плавятся при температурах 700–900°С, вполне достижимой в лабораторных муфельных печах. Платиновая посуда, в которой проводят сплавление почвы с плавнями, такую температуру выдерживает. Охлажденный сплав обрабатывают водой и растворами кислот, в результате чего химические элементы, составляющие почву, переходят в истинные или коллоидные растворы, из которых их последовательно выделяют для определения.



Общая схема валового анализа почв

Химические элементы, входящие в состав плавней (например, натрий и калий в составе углесолей), добавляются к сплавляемой почве в количестве, во много раз превышающем их исходное содержание в образце, в связи с чем эти элементы при использовании данного плавня не могут быть определены и учитываются в отдельной пробе, где минералы разрушают иным способом, например путем спекания с углекислым кальцием и хлористым аммонием.

По сложившейся традиции все химические элементы, определяемые при валовом анализе минеральной части почвы (кремний, алюминий, железо, кальций, магний, натрий, калий, фосфор, титан, сера, марганец), принято рассчитывать и выражать в форме соответствующих оксидов. Этот условный прием удобен тем, что позволяет контролировать результаты анализа простым суммированием: при правильном определении количества всех макрокомпонентов почвы сумма процентного содержания их оксидов близка к 100 %. Однако такая форма выражения результатов анализа отнюдь не означает, что тот или иной элемент реально присутствует в почве в форме свободного оксида.

В валовом анализе почвы принято определять содержание гигроскопической воды, величину потери при прокаливании, состав минеральной части почвы и некоторые показатели, характеризующие ее органическую часть (схема на с.80).

4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ, УДАЛЯЕМЫХ ПРИ СУШКЕ И ПРОКАЛИВАНИИ

4.2.1. Определение гигроскопической воды

Гигроскопической называют воду, адсорбированную почвой из воздуха и выделяющуюся из нее в процессе высушивания при температуре 105°C. Гигроскопическая вода находится в равновесии с парообразной водой атмосферы и характеризует влажность воздушно-сухой почвы.

Содержание гигроскопической воды в почве колеблется от десятых долей до нескольких процентов и зависит, во-

первых, от длительности и условий хранения образца, во-вторых, от свойств и состава самой почвы. При длительном хранении в сухом отапливаемом помещении образцы почв легкого гранулометрического состава содержат менее 1%, глинистые и сильно гумусированные — более 5% гигроскопической воды.

Величину гигроскопической влажности (ГВ) используют для пересчета результатов анализа воздушно-сухой почвы на абсолютно сухую, т.е. на почву, высушенную при 100–105 °С. Необходимость такого пересчета вызывается тем, что количество гигроскопической воды в разных почвах и даже в разных горизонтах одной почвы неодинаково, и поэтому результаты, вычисленные на воздушно-сухую навеску, не сравнимы между собой. Кроме того, величина ГВ представляет и самостоятельный интерес. Если образцы длительное время хранятся в одном и том же помещении с малоизменяющейся влажностью воздуха, ГВ хорошо выявляет различия в гранулометрическом составе и содержании гумуса различных почвенных объектов и может служить для первой (приблизительной) оценки этих показателей. Величина ГВ четко изменяется по профилю почвы.

При температуре 105°С почва, кроме гигроскопической воды, теряет адсорбированные газы (CO_2 , NH_3 и др.) и часть гидратной (кристаллизационной) воды. Например, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ начинает выделять гидратную воду при $t \approx 100^\circ\text{C}$, поэтому результаты определения гигроскопической воды в гипсоносных горизонтах оказываются несколько завышенными. В заболоченных почвах количество гигроскопической воды может быть заниженным за счет идущего при сушке окисления недоокисленных соединений, содержащих Fe^{2+} , и не полностью окисленных органических соединений торфяных горизонтов.

Ход анализа

В предварительно тарированном стеклянном бюксе на аналитических весах взвешивают 1–2 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с размером ячеек 0,25 или 1 мм.

Бюксы с навесками ставят открытыми в термостат, нагретый до 100–105°C, и выдерживают при этой температуре 3–5 ч. По окончании высушивания бюксы вынимают щипцами с каучуковыми наконечниками, закрывают их крышками и помещают в эксикатор с безводным CaCl_2 для охлаждения. После охлаждения (через 20–30 мин) закрытые бюксы взвешивают на аналитических весах. Затем снова открытые бюксы помещают в термостат, нагретый до 100–105 °С, и выдерживают там в течение 1–2 ч, после чего вынимают из термостата, вновь закрывают крышками, охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают на аналитических весах.

Эту операцию повторяют до тех пор, пока масса образца не станет постоянной, т.е. пока расхождение между результатами двух последовательных взвешиваний станет не более 0,0003–0,0005 г. Высушивание прекращают и в том случае, если масса образца устойчиво возрастает (за счет окисления). Тогда для расчета используют наименьшее показание весов.

Расчет

Разность массы почвы до и после высушивания дает количество гигроскопической воды во взятой навеске. Содержание гигроскопической воды (в % от массы почвы) вычисляют по формуле

$$\% \text{ ГВ} = \frac{(a_1 - a_2) \cdot 100}{a_2 - m},$$

где a_1 – масса почвы до сушки; a_2 – масса высушенной при 100–105 °С почвы; m – масса бюкса (все величины в граммах).

Результаты любого химического анализа (например, процентное содержание углерода), вычисленные на воздушно-сухую навеску, пересчитывают на абсолютно сухую навеску, умножая процентное содержание углерода на коэффициент $K_{\text{ГВ}}$:

$$K_{\text{ГВ}} = 100 / (100 - \text{ГВ}) \quad \text{или} \quad K_{\text{ГВ}} = (100 + \text{ГВ}) / 100.$$

Иногда необходимо вычислить массу абсолютно сухой навески почвы, взятой для анализа. Ее находят, умножая массу воздушно-сухой навески на коэффициент $1/K_{ГВ}$:

$$1/K_{ГВ}=(100-ГВ)/1000, \quad a_2=a_1/K_{ГВ}=a_1(100-ГВ)/100.$$

Это позволяет выражать результаты анализа непосредственно по отношению к сухой почве.

4.2.2. Определение потери при прокаливании

Потерей при прокаливании (ППП) называют изменение (убыль) массы почвы при нагревании ее до температуры 900°C . При прокаливании до 600°C почва теряет адсорбированную и химически связанную (*кристаллизационную*) воду и часть *конституционной* (т.е. входящей в молекулу вещества гидроксильной группой), органическое вещество и адсорбированные газы. Прокаливание при температуре выше 600°C приводит к потере остатка конституционной воды и выделению CO_2 карбонатов, полное разрушение которых происходит при нагревании до 900°C . Так, магнезит MgCO_3 подвергается термической диссоциации при 610°C , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ при 768°C разлагается на CaCO_3 и MgO , кальцит и арагонит (CaCO_3) при температуре 897°C разлагаются на CaO и CO_2 .

При прокаливании почвы, кроме того, происходят окисление закисных форм железа и серы и частичная потеря хлоридов калия и магния.

Величину ППП используют для вычисления содержания химически связанной воды, общего содержания минеральных веществ в почве, для пересчета содержания элементов минеральной части почвы на прокаленную навеску. Потеря при прокаливании суглинистых и глинистых почв в минеральных горизонтах составляет от 2–3 до 10–15%. Большие из этих значений соответствуют гумусовым и карбонатным горизонтам. В органогенных горизонтах (торф, лесная подстилка) ППП может превышать 30%. Величина ППП четко выявляет профильную дифференциацию почв (см. разд. 4.7).

Ход анализа

В предварительно прокаленном и тарированном фарфоровом тигле на аналитических весах взвешивают 1 г почвы, пропущенной через сито 0,25 мм. Тигель с навеской помещают в холодный муфель, постепенно нагревают до 900°C (начало светло-красного каления) и прокаливают при данной температуре 1 ч. Вынимают тигель из муфеля, охлаждают в эксикаторе с CaCl_2 до комнатной температуры и взвешивают. Повторное прокаливание проводят 10–20 мин. Тигель для повторного прокаливания можно ставить в нагретый муфель. Так как прокаленная почва очень гигроскопична, при повторном взвешивании сначала на чашку весов кладут разновесы, приблизительно соответствующие массе тигля с почвой, после этого ставят на весы тигель и устанавливают точное значение массы (миллиграммы и их десятые доли). В случае увеличения массы в конце прокаливания за окончательную принимают наименьшее значение.

Расчет

Величину потери при прокаливании рассчитывают по формуле

$$\% \text{ ППП} = \frac{m \cdot 100}{a} \cdot K_{\text{ГВ}} - \text{ГВ},$$

где m – убыль массы после прокаливания, г; a – навеска воздушно-сухой почвы, $K_{\text{ГВ}}$ – коэффициент пересчета на сухую навеску; ГВ – содержание гигроскопической воды, % от массы почвы.

В засоленных карбонатных почвах в величину ППП вносят поправку на содержание хлора, определяемого в водной вытяжке.

Целесообразно определение ГВ и ППП проводить в одной навеске. Для этого навеску берут во взвешенный небольшой тигель, который помещают во взвешенный стеклянный бюкс. Сначала определяют ГВ, а затем тигель извлекают и прокаливают для определения ППП. Охлажденный в эксикаторе тигель помещают в бюкс и взвешивают вместе с бюксом.

Вычисление содержания химически связанной воды. Химически связанная вода представлена кристаллизационной и конституционной водой. Кристаллизационная вода удаляется из почвы при нагревании до 300°C, конституционная начинает высвобождаться при нагревании выше 300°C и полностью удаляется из почвенных минералов при 800–850°C. Содержание химически связанной воды используют для пересчета данных валового анализа на безводную почву. В почвах с элювиально-иллювиальной дифференциацией профиля максимальное содержание этой воды приурочено к горизонтам накопления полуторных оксидов (обычно гор.В), минимальное – к горизонту накопления кремнезема (гор.А₂).

В бескарбонатных почвах содержание химически связанной воды вычисляют по разности между величиной потери при прокаливании и содержанием гумуса. В карбонатных почвах учитывается еще и содержание СО₂ карбонатов.

Вычисление общего содержания минеральных веществ в почве. Общее содержание минеральных веществ называют также минеральным, или *прокаленным остатком* (ПО). В органогенных горизонтах величину ПО называют *зольностью*:

$$\%ПО = 100 - ППП.$$

Это один из главных показателей при характеристике органогенных горизонтов почв (А₀; А_Т).

Вычисление общей потери при нагревании почвы. В процессе выполнения химического анализа на первых порах часто бывает достаточно рассчитать содержание каждого определяемого компонента непосредственно на воздушно-сухую почву. Лишь после выполнения всего анализа проводят пересчеты всех полученных данных на абсолютно сухую, прокаленную и пр. навески (см.разд. 4.7), последовательно умножая полученные результаты на постоянные множители. При этом удобно рассчитать *общую потерю* почвы (ОП), включающую ГВ и ППП, и найти коэффициент, позволяющий пересчитывать содержание каждого компонента от воздушно-сухой почвы на прокаленную:

$$\text{ОП} = \text{ГВ} + \text{ППП}, \quad K_{\text{ОП}} = 100 / (100 - \text{ОП}),$$

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

Особенно удобен такой расчет, если определение ГВ и ППП выполнено в одной навеске.

4.3. ВАЛОВОЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ ПОЧВЫ

Органическое вещество почвы очень сложно по своему составу; значительная доля его весьма прочно связана с минеральной частью. Не существует метода, который позволил бы полностью отделить органическую часть почвы от минеральной. Поэтому для получения общих представлений о валовом содержании органического вещества определяют содержание в почве главных его элементов – углерода и азота.

Зная количество органического углерода в почве и среднее процентное содержание углерода в гумусе, можно приблизительно судить и о количестве гумуса в почве. Чаще всего для расчета количества гумуса используют коэффициент 1,724, отвечающий среднему содержанию углерода (58%) в гуминовых кислотах. Из-за сложности состава гумуса и неоднородности его в различных почвах вычисление содержания гумуса с использованием этого коэффициента можно рассматривать как условный прием.

4.3.1. Определение органического углерода

$$\text{Ат.м. С} = 12,01. \quad \text{Мол.м. CO}_2 = 44,02$$

Содержание углерода (органического и минерального) в почвах – 2,0%, в литосфере – 0,1%.

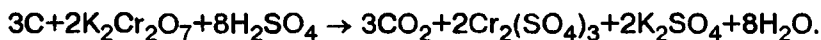
Максимальное количество углерода в почвах приурочено к их органогенным горизонтам (торф, лесная подстилка и т.п.), где общее содержание органического вещества превышает 30%. Из минеральных горизонтов наиболее богат органическим веществом перегнойно-аккумулятивный (гумусовый) горизонт, содержащий от 1,0–1,5 (подзолы. почвы

пустынь) до 10% и более (черноземы, некоторые рендзины, луговые почвы). Вниз по профилю количество органического вещества падает почти до нулевых значений, хотя и не монотонно. В почвах со сложным гумусовым профилем возможен второй максимум содержания гумуса в средней части профиля (иллювиально-гумусовые подзолы, разнообразные почвы со вторым гумусовым горизонтом, содержащим иногда не меньшее количество органического вещества, чем верхний гумусовый горизонт). В некоторых осадочных почвообразующих породах (лёссы) органическое вещество закономерно присутствует во всей толще в количестве 0,2–0,4%.

Для определения углерода органическое вещество почвы окисляют до конечного продукта CO_2 , количество которого находят либо прямыми методами (связывая CO_2 каким-либо поглотителем), либо косвенными (по расходу веществ-окислителей, табл.2). Выбор метода определяется целью работы (массовые анализы или углубленное исследование небольшого числа проб), возможностями аналитика, а также особенностями почвы (наличием или отсутствием карбонатов, хлоридов, закисного железа).

Чаще всего в почвенных лабораториях мира количество углерода в почве определяют косвенными методами мокрого сжигания с объемным учетом окислителя. Ниже описан один из таких методов – метод Тюрина в модификации кафедры почвоведения СПбГУ.

В основе метода лежит окисление углерода органического вещества почвы дихроматом калия в присутствии серной кислоты, сопровождаемое восстановлением $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$:



Избыток дихромата оттитровывают раствором соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

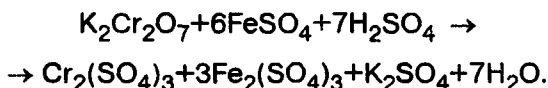


Таблица 2. Сравнительная характеристика методов определения органического углерода в почве

| Типы методов | Условия окисления | Полнота сжигания | Учет количества углерода | Источник ошибок | Необходимость специальной аппаратуры | Трудоемкость (оперативность) | Применимость в массовых анализах |
|------------------------------------|--|------------------|---|---|--------------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| Методы сухого сжигания | Нагрев в токе кислорода | 100% | По количеству CO_2 (прямые методы) | Присутствие в почве CaCO_3 | Необходима | Трудоемкие | Неприменимы |
| Методы мокрого сжигания: прямые | Нагрев: сильноокислая (серноокислая) среда: сильные окислители $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 | 85-90% | По количеству CO_2 | Присутствие в почве CaCO_3 | Необходима | Трудоемкие | Неприменимы |
| косвенные | - - - | 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).

Титрование ведут в присутствии фенолантрапиловой кислоты. Изменение окраски фенолантрапиловой кислоты происходит в интервале потенциалов 1,39–0,91 В. Окисленная форма индикатора – вишнево-красная, восстановленная – бесцветная. В точке эквивалентности ионы Cr^{3+} окрашивают раствор в изумрудно-зеленый цвет, не маскируемый более индикатором.

Метод неприменим при содержании гумуса более 15%, так как в этом случае не достигается полного окисления даже при минимально возможной навеске почвы.

Условностью данного метода является допущение, что весь дихромат калия реагирует только с углеродом органического вещества и весь углерод переходит в CO_2 ; однако в состав органического вещества наряду с углеродом входят водород и другие элементы, содержание которых сказывается на общем балансе окислительных эквивалентов. Следовательно, при расчете процентного количества углерода мы заведомо допускаем некоторую ошибку. Особенно велика она для почв, содержащих хлориды (в количестве $> 0,6\%$), и для переувлажненных почв, содержащих соединения Fe^{2+} .

Ход анализа

Из специально подготовленной пробы, освобожденной от корней и других растительных остатков (см. разд. 3.1), на аналитических или торсионных весах взвешивают на кальке пробу от 0,05 до 0,5 г. Величину навески обычно определяют по цвету почвы: для сильно прокрашенных гумусом образцов (черный, темно-серый, темно-бурый цвет) она составляет 0,05 г; для образцов, где гумусовая прокраска совершенно отсутствует (белесый, желтый, палевый цвет) – 0,2–0,5 г; при умеренной прокраске (серый, бурый цвет) – 0,1–0,2 г.

Навеску с кальки аккуратно, без потерь, переносят в небольшую (50 или 100 мл) сухую термостойкую колбочку, после чего кальку взвешивают повторно и, если необходимо, вводят поправку на массу оставшейся на ней почвы.

Из бюретки с пришлифованным краном медленно (частыми каплями) в колбочку наливают 10 мл хромовой смеси (0,4 н. раствор дихромата калия на серной кислоте 1:1). Это вязкая жидкость, медленно стекающая по стенкам бюретки. Необходимо помнить, что хромовая смесь – сильный окислитель и содержит сильную кислоту. Даже мельчайшие капли разрушают ткань одежды, а попадая на кожу, раздражают ее. Колбу закрывают стеклянной «слезкой», выполняющей роль обратного холодильника. Серию колб (не более 12) помещают в термостат, нагретый до 140–150°C, при этом температура понижается. Дожидаются, пока она вновь повысится до 140°C, и выдерживают при этой температуре 20 мин. Необходимо строго следить за температурой, так как при ее повышении (>156°C) возможно саморазложение дихромата калия, что дает резко завышенный результат анализа.

При взаимодействии органического вещества почвы с дихроматом калия оранжево-красная окраска раствора переходит в бурую или зеленовато-бурую. Если же раствор становится зеленым даже при исключении перегрева, это свидетельствует об отсутствии избытка $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В этом случае анализ повторяют, уменьшая навеску. Если проба приобретает зеленый цвет до нагревания, добавляют еще 10 мл хромовой смеси и нагревают.

Колбе дают охладиться, водой из промывалки обмывают «слезку» над горлышком колбы и само горлышко от возможных брызг дихромата и добавляют 5–6 капель 0,2%-ного раствора фенилантраниловой кислоты. При этом раствор в колбе приобретает лилово-бурую окраску. Титруют 0,2 н. раствором соли Мора из бюретки с тубусом, присоединенным к бутылки, до перехода окраски в зеленую от одной капли.

Соль Мора – нестойкое соединение, окисляющееся на воздухе. Поэтому бутылка должна быть снабжена ловушкой для кислорода: воздух, поступающий в бутылку, должен пройти через склянку со щелочным раствором пирогаллола или другим сильным восстановителем. Но даже при этом условии титр соли Мора не остается постоянным и должен

контролироваться практически при каждой серии определения углерода. Его проверяют по раствору перманганата калия: 10 мл соли Мора приливают из бюретки в колбу на 250 мл, добавляют ~ 50 мл дистиллированной воды, 5–10 капель 10%-ного раствора H_2SO_4 и титруют на холоду 0,1 н. раствором $KMnO_4$ до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Нормальность соли Мора равна произведению нормальности перманганата на его объем, деленному на объем соли Мора, т.е. на 10.

Для расчета содержания углерода выполняют «холостое» титрование дихромата солью Мора, поскольку расчет удобнее вести, когда концентрация дихромата «приведена» к концентрации соли Мора. Кроме того, холодное титрование позволяет проверить правильность условий сжигания. При правильном, исключаящем перегрев, окислении титрование холостых проб на холоду и после нагревания дает одинаковые результаты. Если же на холостую пробу (10 мл дихромата) после нагревания расходуются меньше соли Мора, чем на такую же пробу без нагревания, это свидетельствует о том, что часть дихромата при нагревании разрушилась, а значит, термостат плохо отрегулирован.

Холостой опыт проводят в двойной-тройной повторности.

Расчет

Содержание углерода^{*} вычисляют по формуле

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

где $V_{\text{хол}}$ – объем соли Мора в мл, пошедший на титрование 10 мл дихромата (холостая проба); $V_{\text{раб}}$ – объем соли Мора, пошедший на титрование остатка дихромата после сжигания почвы; N – нормальность соли Мора; 0,003 – масса в граммах 1 мг-экв углерода; a – навеска почвы, г.

^{*} Здесь и далее в валовом анализе приводится расчет на воздушно-сухую навеску. Для пересчета содержания углерода на абсолютно сухую навеску вводят поправку на содержание гигроскопической воды (см. разд. 4.2.1)

Для расчета % гумуса умножают полученное содержание углерода на коэффициент 1,724.

Реактивы. 1. Хромовая смесь. 40 г измельченного в фарфоровой ступке кристаллического $K_2Cr_2O_7$ растворяют в 500 мл дистиллированной воды с подогреванием, фильтруют (если есть необходимость) в мерную колбу на 1 л, доливают до метки дистиллированной водой, перемешивают и переливают в термостойкую колбу емкостью 3–5 л. К этому раствору приливают под тягой небольшими порциями 1 л концентрированной серной кислоты при осторожном и многократном перемешивании. Раствор охлаждают, переливают в бутылку с притертой пробкой, хранят в темном месте.

2. 0,2 н. раствор соли Мора. На технических весах отвешивают 80 г соли $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ (используют только голубые кристаллы), помещают в колбу, заливают на 2/3 объема 1 н. H_2SO_4 , взбалтывают до полного растворения соли. Фильтруют через складчатый фильтр в мерную колбу на 1 л, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Раствор хранят в темной бутылке, изолированной от воздуха (рис.22).

3. Раствор фенилантраниловой кислоты $C_{13}H_{11}O_2N$. 0,2 г фенилантраниловой кислоты растворяют в 100 мл 0,2%-ного раствора Na_2CO_3 . Раствор хранят в посуде из темного стекла.

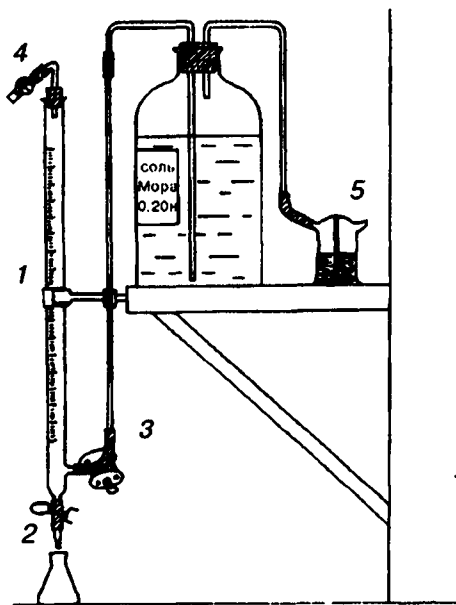


Рис. 22. Титровальная установка для соли Мора.

1 – бюретка; 2 – зажим бюретки; 3 – винтовой зажим; 4 – трубка с кристаллами соли Мора; 5 – склянка Тищенко с раствором пирогаллола.

4. 0,1 н. раствор KMnO_4 . Готовят сразу несколько литров раствора. Поскольку сухой реактив KMnO_4 всегда загрязнен примесью MnO_2 , количество его несколько увеличивают по сравнению с расчетным: на 1 л 1 н раствора отвешивают 3,20 г (вместо 3,16 г), переносят в чистую бутылку темного цвета и приливают дистиллированную воду до заранее нанесенной черты. Раствор должен занимать не более 2/3 объема бутылки, чтобы при перемешивании он не соприкасался с пробкой. Раствору дают отстояться в течение 10–14 дней, за это время выпадает осадок MnO_2 .

Отфильтровывают раствор через стеклянную вату или осторожно сливают отстоявшуюся жидкость с помощью сифона с загнутым вверх концом трубки. Нормальность раствора устанавливают по щавелевокислоте натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или щавелевой кислоте $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

5. 0,1 н. раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Готовят из фиксанала. При отсутствии фиксанала для приготовления раствора отвешивают на аналитических весах 6,70 г «х.ч.» $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (или 6,304 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), помещают в мерную колбу на 1 л и доливают при помешивании дистиллированную воду до метки.

4.3.2. Определение общего азота

Ат.м. N=14,00

Среднее содержание азота в почвах – 0,1, в литосфере – 0,01%.

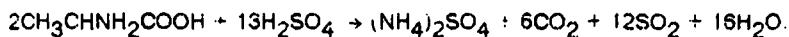
В верхних, гумусовых горизонтах почв общее содержание азота составляет обычно десятые доли процента, редко (в черноземах) – около 1%. В неудобряемых почвах практически весь азот сосредоточен в органическом веществе и составляет в среднем около 5% от общего содержания гумуса. Более обогащен азотом гумус пустынных и сухостепных почв (до 8%). В нижних горизонтах почв содержание азота ничтожно (0,05–0,1%).

Азот – важнейший биофильный элемент, поэтому его общее содержание считается показателем потенциального плодородия почв. По данным о содержании общего углерода и общего азота рассчитывают соотношение C:N – показатель обогащенности гумуса азотом. Как указывают Л.А.Гришина и Д.С.Орлов (1978), величина C:N < 5 соответствует очень высокой обогащенности гумуса азотом, от 5 до 8 – высокой, от 8 до 11 – средней, от 11 до 14 – низкой и > 14 – очень низкой.

Наиболее широко для определения азота в почвах применяют метод Кьельдаля. С помощью этого метода можно определить органический азот, представленный в основном аминным азотом, т.е. азотом аминогрупп, входящих в состав белков, аминокислот, амидов, аминосахаров и т.п., а также минеральный азот, находящийся в аммонийной форме. Азот нитратов и нитритов этим методом не определяется, но в целинных и слабокультуренных почвах, где содержание этих форм азота невелико, метод Кьельдаля можно считать методом определения общего количества азота.

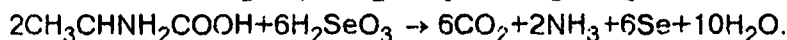
Метод Кьельдаля основан на определении количества аммония, образующегося при сжигании органического вещества почвы в сернокислой среде. Анализ включает три этапа.

1. Окисление (мокрое сжигание) органического вещества почвы кипящей серной кислотой (в качестве примера приведена аминокислота аланин):



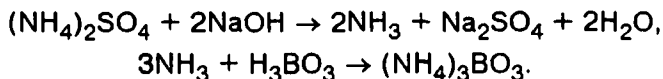
В этой реакции азот аминогрупп превращается в аммонийный азот, связываемый серной кислотой.

Для ускорения реакции используют катализаторную смесь, состоящую из K_2SO_4 , CuSO_4 и селена в соотношении 100:10:1. Первые два компонента повышают температуру кипения H_2SO_4 с 320 до 410°C, что обеспечивает более полное окисление органического вещества почвы. Металлический селен образует при взаимодействии с серной кислотой селенистую кислоту с высокими реакционными свойствами, которая после окисления органического вещества вновь восстанавливается до селена:

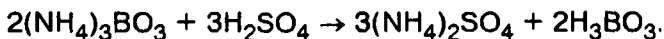


Для почв с высоким содержанием нитратов и нитритов применяют метод Иодльбауэра, предусматривающий сжигание органического вещества почвы серной кислотой в присутствии фенола, с помощью которого азот NO_3^- переходит в органическую форму [Аринушкина, 1970, с. 150].

2. Разрушение образовавшегося сульфата аммония в щелочной среде с выделением газообразного аммиака и его связывание в процессе отгона поглотителем – борной кислотой в борат аммония:



3. Титрование бората аммония серной кислотой:

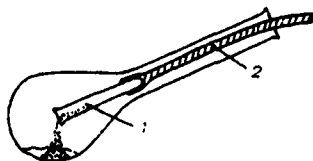


Определение азота почвы можно проводить только в помещениях, воздух которых свободен от паров аммиака. В этом помещении не должны храниться аммиак (даже капельница с раствором NH_4OH) и соли аммония.

Такие же условия должны соблюдаться и при хранении образцов, предназначенных для определения азота, так как почвы энергично поглощают пары NH_3 .

Ход анализа

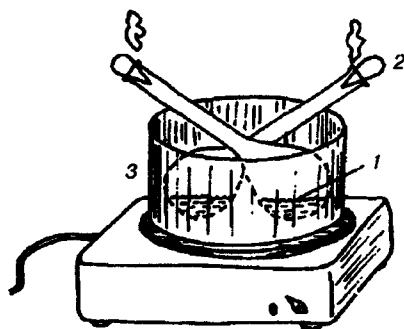
Из специально подготовленной пробы (см.разд.3.2) на аналитических весах берут навеску от 0,5 до 5 г (в зависимости от содержания гумуса) в небольшую пробирку или на узкую полоску глянцевой бумаги, сложенную лодочкой. Навеску из пробирки переносят в длинногорлую колбу Кьельдаля с помощью резиновой трубки, надетой на запаянный конец пробирки (рис.23), или с помощью бумажной лодочки. Держа колбу горизонтально, пробирку с трубкой (или бумажную лодочку) вводят почти до дна колбы, а затем поворачивают колбу вертикально, горлом вверх. При этом почва высыпается на дно колбы.



Р и с. 23. Перенос навески в колбу Кьельдаля.
1 – пробирка с навеской; 2 – резиновая трубка.

Из бюретки приливают в колбу 4 или 5 мл концентрированной H_2SO_4 . Объем кислоты записывают. Содержимое колбы тщательно перемешивают круговыми движениями до тех пор, пока вся почва не будет смочена кислотой, так как участки сухой почвы перегреваются, что может привести к потере азота и растрескиванию колбы. Затем в колбу добавляют на кончике шпателя катализатор. Колбу закрывают стеклянной «слезкой» или небольшой воронкой и помещают на электроплитку или газовую горелку, следя за тем, чтобы пламя не касалось той части колбы, которая не смочена кислотой. Нагревание проводят в вытяжном шкафу, располагая горло колбы в наклонном положении во избежание выброса жидкости при кипении (рис.24). Содержимое колбы часто перемешивают, особенно в начале кипения. При вспенивании, характерном преимущественно для проб из верхних горизонтов, колбу снимают с огня (для этого заранее готовят хомутик из полоски плотной бумаги), охлаждают, помешивая (в наклонном положении, горлом от себя), и снова нагревают, следя за тем, чтобы пена занимала не более половины грушевидного расширения колбы.

Ни в коем случае нельзя оставлять пробы с кипящей кислотой без присмотра!



Р и с. 24. Положение колб с пробами при их нагревании в вытяжном шкафу.

1 — уровень жидкости в колбах; 2 — стеклянные «слезки»; 3 — железный кожух.

Сжигание считается законченным, когда раствор над минеральным остатком обесцветится, а сам остаток станет белым (при большом содержании железа – желтоватым). Следует избегать слишком длительного нагревания, которое в случае бурного кипения содержимого колбы может привести к потере азота за счет термического разложения сульфата аммония при температуре выше 410°C .

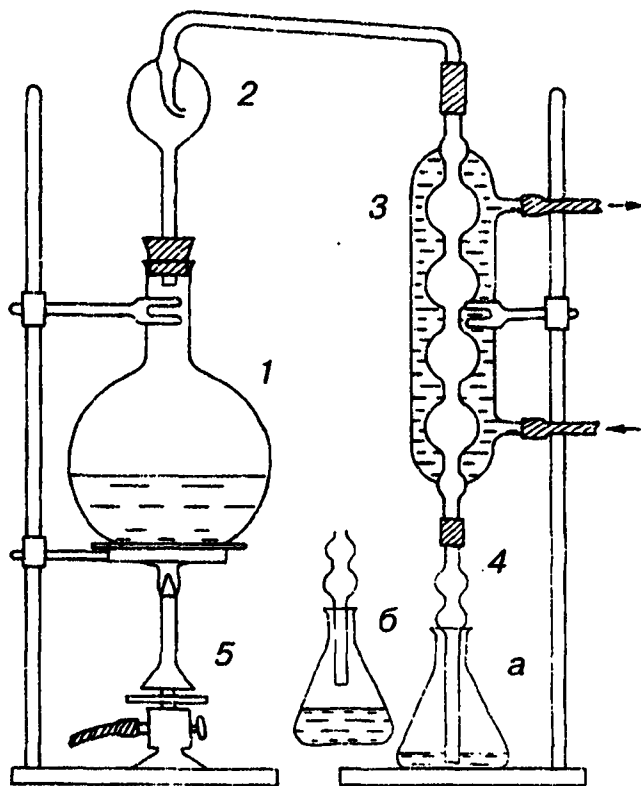


Рис. 25. Аппарат для отгона аммиака.

1 – отгонная колба; 2 – каплеуловитель; 3 – холодильник; 4 – дистилляционная трубка и ее положение относительно уровня поглотителя в начале кипения (а) и через 5–10 мин после начала кипения (б), 5 – нагреватель (газовая горелка, лучше электронагреватель).

Одновременно с почвенными пробами нагревают контрольную (холостую) пробу – в колбу Кьельдаля добавляют те же реактивы и в том же количестве, что и в рабочие колбы. Назначение холодной пробы – учесть азот, присутствующий в виде примесей в реактивах.

По окончании сжигания пробы охлаждают. Небольшими порциями дистиллированной воды из промывалки обмывают слезку и горлышко колбы. Взаимодействие серной кислоты с водой протекает бурно, поэтому работу нужно проводить под тягой в защитных очках, отклонив горлышко колбы от себя.

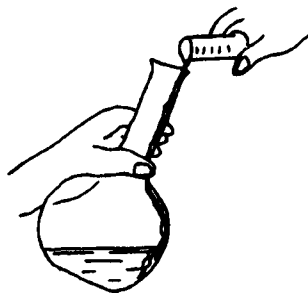
При добавлении воды раствор приобретает голубую окраску за счет гидратации обезвоженной при кипячении соли CuSO_4 , входящей в состав катализатора. Если отгонку аммиака не удалось провести в тот же день, колбу плотно закрывают каучуковой пробкой.

Перед тем как приступить к отгонке аммиака, необходимо хорошо ознакомиться с устройством отгонного аппарата (рис.25).

Раствор из колбы Кьельдаля количественно переносят в отгонную колбу, многократно обмывая колбу Кьельдаля небольшими порциями воды из промывалки. Жидкость в отгонной колбе должна заполнять ее не более, чем наполовину. Наклонив отгонную колбу, осторожно, по стенке опускают в нее 2–3 кусочка металлического цинка для равномерного кипения раствора и дают цинку взаимодействовать с кислотой в колбе 3–5 мин.

За это время подготавливают приемник – колбу с поглотителем аммиака. В широкогорлую колбу емкостью 250 мл приливают из бюретки 5 мл 2%-ной борной кислоты, добавляют несколько капель индикатора Гроака. Приемник присоединяют к аппарату для отгона аммиака таким образом, чтобы конец дистилляционной трубки был погружен в жидкость. Это необходимо для того, чтобы избежать потери первых (газообразных) порций аммиака. Затем, держа отгонную колбу в наклонном положении (рис.26), осторожно по стенке, не перемешивая содержимого, приливают с помощью мерного цилиндра 40%-ный раствор щелочи (NaOH)

или КОН) в количестве, в 4 раза превышающем объем концентрированной серной кислоты, взятой для сжигания. Колбу быстро присоединяют к перегонному аппарату, плотно закрыв пробкой, заранее смоченной дистиллированной водой для лучшей герметичности. Перед тем как установить колбу на штатив, тщательно перемешивают ее содержимое энергичными круговыми движениями. Недостаточно полное перемешивание может привести к локальному перегреву жидкости на дне колбы, бурному вскипанию и даже взрыву.



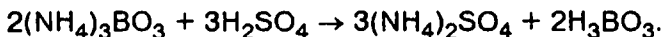
Р и с. 26. Приливание щелочи в колбу с разбавленной кислотой перед отгонкой аммиака.

Открывают водопроводный кран, соединенный с холодильником отгонного аппарата, и только после этого начинают нагревать жидкость в отгонной колбе, доводя ее до кипения. Кипение жидкости в колбе должно быть равномерным и несильным. При кипении раствора помимо аммиака выделяются пары воды, которые, конденсируясь в холодильнике, поглощают газообразный аммиак, в результате этого аммиак поступает в приемник в виде водного раствора NH_4OH . Через 5–10 мин после начала кипения колбу-приемник опускают ниже, так чтобы нижний конец дистилляционной трубки оказался над раствором. Это необходимо сделать для того, чтобы в связи с выкипанием содержимого колбы не происходило засасывания жидкости из приемника

в трубку холодильника, так как перебрасывание холодной жидкости из приемника в отгонную колбу с кипящим содержимым может привести к взрыву. Поэтому кипячение раствора надо вести в защитных очках.

Отгон аммиака продолжают до его полного удаления из анализируемого раствора. Полноту отгона проверяют реактивом Несслера. Для этого дистилляционную трубку ополаскивают над приемником небольшим количеством воды, собирают несколько капель дистиллята в фарфоровую чашечку, добавляют 1–2 капли реактива Несслера и, если не происходит изменения окраски раствора, отгон аммиака прекращают. При этом сначала выключают нагрев и только после этого отключают холодильник. Обмывают дистиллированной водой горлышко приемника. Отсоединяют от аппарата отгонную колбу и моют ее. Кусочки цинка собирают для повторного использования и также отмывают.

Затем приступают к определению количества поглощенного борной кислотой аммония, для этого содержимое колбы-приемника титруют 0,02 н. раствором H_2SO_4 . Идет реакция обмена:



Конец титрования устанавливают по индикатору Гроака (смесь метиленового голубого и метилового красного), резко изменяющему цвет в узком интервале рН (5,2–5,6) из зеленого в красно-фиолетовый.

Раствор в приемнике после отгона аммиака имеет $pH > 5,6$ за счет диссоциации гидролитически щелочной соли $(NH_4)_3BO_3$. В этом диапазоне рН метиловый красный имеет желтую окраску, метиленовый голубой – синюю, и их сочетание обуславливает зеленый цвет раствора до титрования.

Появление избытка водородных ионов при титровании серной кислотой изменяет окраску метилового красного из желтой в розовую, окраска же второго компонента индикатора Гроака не изменяется, но он служит светофильтром, синий цвет которого дополняет окраску метилового красного, что обеспечивает высокую точность определения конца реакции при измерении количества аммонийного азота.

Расчет

Содержание общего азота в почве вычисляют по формуле

$$\% N = \frac{(V_{\text{раб}} - V_{\text{хол}}) N \cdot 0,014 \cdot 100}{a}$$

где $V_{\text{раб}}$ — объем в мл H_2SO_4 , пошедший на титрование пробы; $V_{\text{хол}}$ — объем H_2SO_4 , пошедший на титрование холостой пробы; N — нормальность H_2SO_4 ; 0,014 — масса 1 мг-экв азота; a — навеска почвы, взятая для сжигания, г.

Реактивы. 1. H_2SO_4 (плотность 1,84).

2. Катализатор, смесь K_2SO_4 , CuSO_4 , Se в соотношении 100:10:1. Взвешивают на аналитических весах соли, растирают в фарфоровой ступке, тщательно перемешивают до однородной массы, хранят в банке с притертой пробкой.

3. 40%-ный раствор NaOH или KOH . Взвешивают на технических весах 400 г твердой щелочи, помещают в сухой фарфоровый стакан и приливают под тягой 600 мл дистиллированной воды при помешивании стеклянной палочкой до полного растворения щелочи. Растворение щелочи сопровождается сильным разогреванием. Охлажденный отстоявшийся раствор сливают в стеклянную бутылку и хранят закрытым каучуковой пробкой. Работу нужно вести в защитных очках.

4. 2%-ная борная кислота. На технических весах взвешивают 20 г H_3BO_3 , помещают в мерную колбу на 1 л и доводят до метки дистиллированной водой.

5. Индикатор Гроака. 1 объем 0,4%-ного спиртового раствора метилового красного смешивают с 1 объемом 0,2%-ного спиртового раствора метиленового голубого. Раствор смешанного индикатора хранят в темной склянке.

6. Титрованный 0,02 н раствор H_2SO_4 . Приготавливается при десятикратном разбавлении дистиллированной водой 0,2 н. раствора H_2SO_4 , полученного из фиксаля (1 ампулу с 0,1 мг-экв H_2SO_4 разбавляют в мерную колбу на 500 мл и доводят дистиллированной водой до метки).

7. Реактив Несслера. Используют готовый (продажный) препарат или приготавливают его следующим образом. В мерную колбу емкостью 1 л вносят 45,5 г иодистой (красной) ртути HgI_2 , 35 г иодистого калия KI и примерно 50 мл дистиллированной воды. Растворив эти соли, добавляют 112 г гидроксида калия KOH и еще некоторое количество воды и оставляют стоять для полного растворения щелочи. Затем добавляют воду примерно до 800 мл, раствор хорошо перемешивают, дают охладиться, доливают водой до метки и снова перемешивают. Оставляют раствор на 3–5 дней, после чего слива-

В учебных анализах из-за токсичности селена лучше пользоваться смесью K_2SO_4 и CaSO_4 (без селена)

ют отстоявшийся раствор в темную склянку, плотно закрывают сухой пробкой (не стеклянной!) и хранят в темном помещении, где нет аммиака.

Реактив Несслера имеет желтоватый цвет. Небольшой осадок, выпадающий при хранении, не мешает определению, если его не взмучивать.

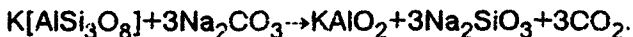
Перед работой следует проверить реактив. к 10 мл воды добавляют 0,5 мл эталонного раствора с содержанием 0,01 мг NH_4^+ /мл и 0,5 мл реактива Несслера. В случае пригодности реактива через минуту появится бурая окраска.

4.4. ВАЛОВОЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ПОЧВЫ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ПОЧВЫ СПЛАВЛЕНИЕМ

4.4.1. Сплавление почвы с углесолями

В качестве плавня чаще всего применяют смесь безводных углесолей калия и натрия в соотношении 1:1. Карбонатные плавни кроме снижения температуры плавления почвы способствуют окислению некоторых элементов (S, Mn, Cr) и тем самым облегчают разложение минералов.

Разрушение алюмосиликатов (на примере минерала ортоклаза и плавня соды) идет по реакции



Образующиеся при сплавлении алюминаты и силикаты щелочных металлов легко разрушаются водой и кислотами. Выделяющийся углекислый газ вспенивает расплав и способствует его перемешиванию, что ускоряет реакцию.

Сплавление ведут в платиновых тиглях. Платина плавится при очень высокой температуре, пластична и инертна по отношению к большинству химических реактивов. Однако она очень редка, дорога и требует исключительно бережного обращения. Во избежание порчи платиновых тиглей необходимо соблюдать ряд правил (см. разд. 1.3.3).

Закладка образца в тигель. На аналитических весах взвешивают на кальке от 1 до 2 г растертой до пудры почвы. Величину навески записывают. На технических весах взвешивают пятикратное по отношению к навеске почвы количество плавня — безводных углесолей калия и натрия — и помещают в небольшую фарфоровую чашечку. Углесоли

должны быть порошкообразными, только в этом случае они хорошо перемешиваются с почвой. Если при длительном пребывании на воздухе соли слипаются в комки, их необходимо растереть в фарфоровой ступке.

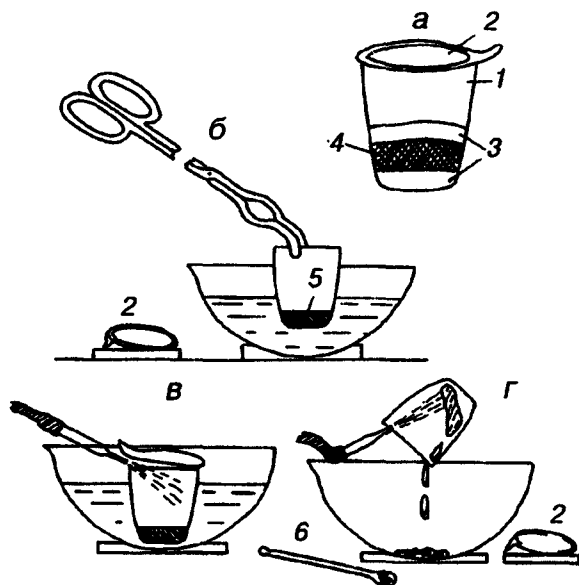


Рис. 27. Подготовка и обработка почвенного сплава.

а – подготовленная к сплавлению почва в тигле; б – охлаждение готового сплава; в – обработка сплава водой; г – извлечение сплава из тигля.

1 – платиновый тигель; 2 – крышка тигля; 3 – углесоли; 4 – смесь почвенной пудры с углесолями; 5 – сплав; 6 – микрошпатель.

Приблизительно $1/4$ отвешенного количества плавня укладывают на дно платинового тигля (рис.27, а), еще столько же отделяют, помещая на кальку или стекло, чтобы затем накрыть этой порцией почву в тигле. Оставшуюся в чашке половину плавня тщательно перемешивают с навеской почвы платиновым или стеклянным шпателем (удобны так называемые глазные микрошпатели, продающиеся в аптеках). Смесь почвы и плавня аккуратно выкладывают в тигель поверх слоя чистого плавня. Оставшейся порцией чистого

плавня очищают чашку и шпатель от следов почвы и тоже переносят в тигель, укладывая поверх смеси почвы с плавнем.

Содержимое тигля уплотняют легким постукиванием по столу. Заполнено должно быть не более половины объема тигля: в процессе плавления в связи с обильным выделением CO_2 сплавляемая масса сильно увеличится в объеме. Тигель накрывают крышкой. Образец готов к сплавлению.

Сплавление. Платиновые тигли с образцами помещают в холодную муфельную печь так, чтобы они не загорали друг друга и каждый можно было легко взять щипцами. Включают муфель и ждут, пока будет достигнута температура светло-красного или светло-оранжевого каления. После этого образцы выдерживают еще около 1 ч.

Если просматривать тигель сразу в муфельной печи (у ее края), то готовый расплав представляет собой почти прозрачную жидкость без пузырьков, быстро мутнеющую и густеющую при охлаждении.

Охлаждение и извлечение сплава из тигля. Убедившись, что сплавление окончено, готовят большую (диаметром 11–13 см) фарфоровую чашку. Ее устанавливают на подставку (кольцо или угольник) и заполняют дистиллированной водой до высоты, соответствующей $2/3$ высоты тигля. Щипцами снимают крышку с тигля и укладывают ее (нижней стороной вверх) на керамическую подставку. Затем, захватив щипцами край тигля, извлекают тигель из печи и погружают в воду (рис.27,б), делая при этом щипцами круговые движения. При быстром охлаждении сплав резко уменьшается в объеме и отстает от стенок тигля. Тигель ставят в чашку и накрывают крышкой. Примерно через 1 мин крышку чуть приподнимают и в щель осторожно наливают из промывалки 15–20 мл дистиллированной воды (рис.27,в). Дают содержимому тигля постоять не менее 15 мин. Затем воду из чашки выливают. Держа тигель над чашкой, осторожно опрокидывают его так, чтобы содержимое по шпателю полностью стекло в чашку. Обычно основная масса сплава при этом выпадает из тигля в виде голубоватой лепешечки. Продолжая держать тигель над чашкой,

тщательно обмывают его изнутри и снаружи водой из промывалки (рис.27,г). Оставшиеся на стенках крупинки сплава осторожно снимают микрошпателем. Также над чашкой обмывают крышку тигля. После этого тигель и чашку переносят в вытяжной шкаф. Тигель заполняют примерно на 1/3 объема (≈ 10 мл) раствором HCl (1:1), тщательно обрабатывают стенки осторожными прикосновениями шпателя и сливают содержимое в чашку по шпателю. Чашка при этом должна быть накрыта большим часовым стеклом (выпуклостью вниз) во избежание разбрызгивания за счет бурного выделения CO_2 . Затем тигель отмывают от HCl небольшим количеством дистиллированной воды, сливая ее в ту же чашку, и возвращают ответственному лицу.

Содержимое чашки хорошо перемешивают и разминают массивным стеклянным пестиком (пестик из чашки не вынимать до окончания анализа!). При обработке сплава водой происходит гидролиз силикатов натрия и калия с выделением геля кремниевой кислоты. Чтобы этот процесс прошел полнее, чашку накрывают стеклом или бумагой и оставляют до следующего дня.

Разрушение карбонатов с помощью HCl . Избыток углесолей в чашке разрушают соляной кислотой (плотность 1,19), добавляя ее из капельницы небольшими порциями в покрытую стеклом чашку. Работу проводят в вытяжном шкафу. После внесения каждой порции содержимое чашки перемешивают стеклянным пестиком. Кислоту добавляют до тех пор, пока не прекратится выделение CO_2 . Содержимое чашки при этом приобретает ярко-желтую окраску за счет образующегося хлорида железа. После этого стекло снимают, обмывают нижнюю его сторону над чашкой, а чашку ставят на водяную баню и выпаривают раствор до образования «влажных солей». В процессе выпаривания необходимо перемешивать содержимое чашки, не допуская пересыхания его по краям.

Реактивы. 1 Смесь углесолей $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$.

2. HCl (плотность 1,19), свободная от примеси железа.

3. HCl 1:1. Готовят сливанием равных объемов HCl (пл. 1,19) и дистиллированной воды.

4.4.2. Определение кремния

Ат.м. Si = 28,09. Мол.м. SiO₂ = 60,06.

Среднее содержание кремния в почвах – 33,0, в литосфере – 27,6% (в пересчете на SiO₂ соответственно 71 и 60%).

Кремний – второй после кислорода элемент по массе в земной коре и в большинстве почв. Содержание SiO₂ в некоторых песчаных почвах и горизонтах достигает 97–99%, а в органогенных горизонтах составляет всего несколько процентов. В минеральных горизонтах большинства бескарбонатных почв суглинистого и глинистого состава содержание SiO₂ составляет 60–80% от массы сухой почвы, в высококарбонатных почвах может быть менее 50%.

Кремний присутствует в почве в составе минералов группы кварца (SiO₂), аморфного кремнезема, содержащего переменное количество воды, а также входит в состав огромного множества силикатов и алюмосиликатов (первичных и вторичных).

Аккумуляция кремнезема в почвах, как правило, вызвана *остаточным* накоплением его инертных форм (главным образом кварца) в процессе выветривания горных пород и выноса более подвижных соединений. Причинами аккумуляции кремнезема может быть также жизнедеятельность некоторых высших и низших растений, а также принос растворимой кремнекислоты щелочными почвенными растворами; в таких случаях говорят о *вторичном* накоплении кремнезема.

Распределение количества кремния специфично для каждого почвенного типа и является важным диагностическим признаком почв (см. разд. 4.7).

В валовом анализе обычно применяют солянокисло-желатиновый метод выделения кремнекислоты из щелочного расплава с последующим гравиметрическим определением осадка SiO₂.

При взаимодействии силикатов щелочных металлов с соляной кислотой образуется свободная метакремниевая

кислота H_2SiO_3 , которая переходит в раствор в виде золя, состоящего из отрицательно заряженных мицелл.

Дальнейшее добавление в раствор соляной кислоты, т.е. увеличение концентрации H^+ ионов в растворе, снижает диссоциацию слабой кремниевой кислоты, что ведет к ее коагуляции и образованию геля $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Более полная коагуляция происходит в присутствии положительно заряженного коллоида – желатины, добавляемой в виде раствора. Взаимодействие желатины с кремнекислотой идет при pH 4–5. Желатина, будучи амфотерным коллоидом, в кислой среде приобретает положительный заряд. При взаимодействии положительно заряженных гидрофильных частиц желатины с отрицательно заряженными гидрофильными частицами кремнекислоты происходит нейтрализация зарядов, что ведет к взаимной коагуляции и полному выделению геля кремнекислоты из раствора. Этот процесс идет быстрее при температуре 60–70°C, но при дальнейшем нагревании желатина разрушается.

Ход анализа

К выпаренному в фарфоровой чашке до состояния влажных солей солянокислому раствору сплава приливают 25–30 мл HCl (плотность 1,19) для выделения золя свободной метакремниевой кислоты. Тщательно размешивают содержимое чашки стеклянным пестиком, прикрывают чашку часовым стеклом, ставят на горячую водяную баню (не кипящую) на 10 мин для подогревания раствора до 60–70°C.

Выливают в чашку из пипетки по каплям 5 мл 1%-ного свежеприготовленного раствора желатины, тщательно размешивая стеклянным пестиком содержимое чашки после каждой прилитой капли, и выдерживают на горячей бане 5–10 мин. Для снижения кислотности в чашку добавляют 20–30 мл дистиллированной воды. Содержимое чашки тщательно перемешивают пестиком, накрывают стеклом и оставляют на бане на 5–8 мин для осаждения геля $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Поскольку последующий процесс отделения и промывания осадка должен быть непрерывным и идти в горячей

среде*, нужно, пока чашка выдерживается на бане, приготовить все необходимое: мерную колбу на 250 мл; рыхлый беззольный фильтр (красная лента) диаметром 11–13 см; воронку такого размера, чтобы сложенный фильтр не доходил примерно на 1 см до её края, и чтобы тубус воронки был не менее чем на 2 мм тоньше горла колбы; штатив с кольцом для воронки; промывалку с 1%-ным раствором HCl, нагретым до 70°C (в этом растворе гель кремнекислоты наименее растворим).

Только после этого чашку снимают с бани. Отстоявшуюся горячую жидкость сливают из чашки по пестикку на воронку с фильтром, подвешенную на штативе над колбой. Жидкость надо сливать быстро, за один прием, по возможности оставляя осадок на дне чашки. Пестик возвращают в чашку.

Затем из промывалки многократно обрабатывают осадок – сначала в чашке, а потом на фильтре – малыми порциями промывной жидкости (горячей 1%-ной HCl). Каждую последующую порцию приливают в чашку и на фильтр после полного отделения предыдущей. Чтобы осадок не охлаждался, воронку прикрывают стеклом, а промывалку по мере надобности подогревают. После того как осадок утратил желтую окраску, обусловленную присутствием $FeCl_3$, его целиком переносят на фильтр, тщательно обмывая чашку над воронкой. Оставшиеся на чашке следы кремнекислоты в виде белого налета, хорошо заметного при подсыхании чашки, снимают с ее стенок кусочками беззольного фильтра, которые впоследствии присоединяют к основному осадку.

Промывание считается законченным, когда из осадка на фильтре полностью удаляются ионы Fe^{3+} , удерживаемого прочнее других примесей. Пробу на ион железа выполняют

* Чашка и воронка с осадком должны быть постоянно настолько горячими, чтобы их трудно было держать в руке. Охлаждение повышает растворимость осадка SiO_2 в связи с частичным переходом его в золь и одновременно уменьшает фильтрационную способность осадка. Это удлиняет промывание, а главное приводит к ошибкам в определении SiO_2 и загрязнению фильтра та кремнекислотой. Поэтому, начав фильтрование, работу нельзя прерывать до тех пор, пока осадок не будет полностью отмыт от примесей. В нормальных условиях фильтрование и промывание занимают 1,5–3 ч.

с роданидом калия или аммония: в фарфоровую чашечку или на палетку собирают 1–2 мл фильтрата из-под воронки и добавляют 1–2 капли 10%-ного раствора KCNС или NH_4CNS . Появление красной или розовой окраски говорит о наличии железа и необходимости дальнейшего промывания, отсутствие окраски – о чистоте межмицеллярной жидкости и самого осадка. Первую пробу на Fe^{3+} выполняют не ранее, чем после заполнения мерной колбы фильтратом на 2/3 или 3/4 объема.

Отмытый от железа осадок промывают 1–2 раза горячей дистиллированной водой для удаления избытка соляной кислоты.

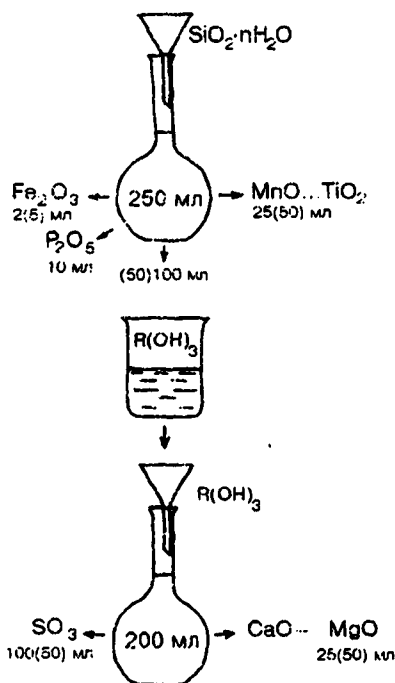


Рис. 28. Схема последовательного определения макрокомпонентов валового состава почвы из солянокислого фильтрата после отделения кремниевой кислоты.

Осадок с фильтром подсушивают на воронке в термостате или на воздухе до слабовлажного состояния и помещают в тарированный фарфоровый тигель. Тигель ставят на электроплитку, находящуюся в вытяжном шкафу, и нагревают для озоления фильтра при доступе кислорода воздуха во избежание образования карбида кремния (SiC). После разрушения фильтра тигель помещают в холодный муфель, доводят до температуры 1000–1200°C и прокаливают до постоянной массы. Такая высокая температура уменьшает поверхность осадка и понижает его гигроскопичность, что немаловажно при последующем взвешивании.

Фильтрат после отделения кремнекислоты, находящийся в мерной колбе на 250 мл, используют для дальнейших анализов (рис.28).

Если объем фильтрата превышает 250 мл, его необходимо упарить в термостойком стакане до нужного объема. Упаривать лучше не весь раствор, а лишь последние, более разбавленные, порции промывной жидкости. После упаривания содержимое стакана вновь переливают в колбу и туда же обмывают стакан.

Расчет

Содержание SiO_2 вычисляют по формуле

$$\% \text{SiO}_2 = m \cdot 100 / a,$$

где m – масса прокаленного осадка кремнекислоты, г; a – навеска почвы, взятая для сплавления, г.

Реактивы. 1. HCl (плотность 1.19), не содержащая железа.

2. Свежеприготовленный 1%-ный раствор желатины. В стакан на 200 мл пипеткой наливают 100 мл дистиллированной воды, прибавляют 1 г мелко-нарезанной желатины, нагревают на бане до 70°C, полностью растворяя желатину при перемешивании. По охлаждении переливают содержимое стакана в колбочку и закрывают пробкой. Раствор может применяться 2–3 дня. Перед работой колбочку с желатиной держат в теплом месте (на водяной бане, нагретой, но не кипящей).

3. 1%-ный раствор HCl. 22,6 мл концентрированной HCl, не содержащей железа, помещают в мерную колбу на 1 л, доводят до метки дистиллированной водой.

4. 10%-ный раствор KCNS или NH_4CNS . 10 г KCNS или NH_4CNS растворяют примерно в 50 мл дистиллированной воды, затем объем раствора доводят водой до 100 мл. Раствор хранят в темной склянке.

4.4.3. Определение смешанного осадка оксидов

Часто этот вид анализа не совсем точно называют «определением суммы полуторных оксидов» (R_2O_3), поскольку в составе осадка преобладают оксиды алюминия и железа (Al_2O_3 и Fe_2O_3), в которых на один атом Al или Fe приходится 1,5 атома кислорода. Однако в составе осадка, выделяемого из солянокислого раствора сплава, присутствуют также TiO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 и другие оксиды. Поэтому для определения суммы собственно R_2O_3 (назовем их $R_2O_3^ч$ — чистые) из массы смешанного аналитического осадка ($R_2O_3^a$) вычитают массы оксидов-примесей, найденные соответствующими методами (см. ниже).

Диагностическое значение содержания $R_2O_3^ч$ для почв очень велико. Распределение их по профилю выявляет характер почвообразования (наличие или отсутствие элювиально-иллювиальной дифференциации профиля). Соотношение $SiO_2:R_2O_3^ч$ так же, как соотношение $Al_2O_3:Fe_2O_3$, косвенно характеризует минералогический состав почв, в частности при валовом анализе ила выявляет преобладающие в илистой фракции глинистые минералы.

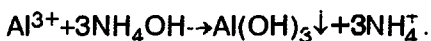
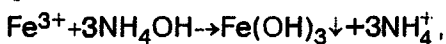
Учитывая, что определение в почве алюминия не всегда дает надежные результаты, сумма $R_2O_3^ч$ важна в том отношении, что позволяет найти алюминий по разности.

Сумма $R_2O_3^ч$ по содержанию в почве занимает второе место после SiO_2 , составляя обычно 10–20% и более от массы сухой почвы. Это обусловлено большой распространенностью алюмо-, ферри- и алюмоферрисиликатов в земной коре и почве, а также присутствием в некоторых почвах значительных количеств минералов, обогащенных железом или алюминием. Из железистых минералов это гематит Fe_2O_3 , гидрогематит (турьит) $2Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, гидрогётит $FeOOH$, лимонит $HFeO_2 \cdot nH_2O$, сидерит $FeCO_3$, пирит (марказит) FeS_2 , вивианит $Fe_3^{2+}(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и др. Минералы с высоким содержанием алюминия — это гиббсит (гидраргиллит) $Al(OH)_3$, бёмит и диаспор $AlOOH$, характерные для бокситов и древнетропических почв; неокристалли-

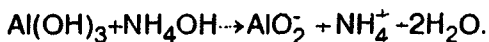
зованные формы гидроксидов алюминия и кремния – аллофаны $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с содержанием алюминия 24–42%.

Но все-таки преобладающая часть алюминия в большинстве почв находится в составе силикатов и алюмосиликатов, являющихся и наиболее устойчивой формой его соединений. Безводными формами силикатов алюминия являются силлиманит и дистен (кианит) Al_2SiO_5 . В крупных гранулометрических фракциях алюминий представлен различными орто- и полисиликатами. Это мусковит, $\text{KAl}_2(\text{OH}, \text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$, микроклин и ортоклаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, плагиоклазы (альбит $\text{Na}[\text{Al}_3\text{O}_8]$, анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$). В тонкодисперсных фракциях кроме оксидов и гидроксидов алюминий представлен и слоистыми силикатами (глинистыми минералами). Это каолинит $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, монтмориллонит, состав которого приблизительно соответствует формуле $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, хлорит $\text{Al, Mg, Fe}_3^{2+}(\text{OH})_2[(\text{Al, Si})_4\text{O}_{10}] \cdot \text{Mg}_3(\text{OH})_6$ и др. В кислых почвах алюминий может в заметном количестве присутствовать в поглощенном состоянии, обуславливая обменную кислотность почв.

В валовом анализе почв R_2O_3^a определяют в солянокислом растворе сплава после отделения SiO_2 . В тех почвах, где содержание R_2O_3^c во много раз превышает содержание RO (т.е. во всех почвах, за исключением высококарбонатных)^{*}, выделение железа и алюминия из раствора проводят в форме $\text{R}(\text{OH})_3$, осаждая их раствором аммиака:



Поскольку осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ начинается при pH 3, а $\text{Al}(\text{OH})_3$ – при pH 5 и заканчивается при pH ≈ 6,5, осадок $\text{R}(\text{OH})_3^a$ выделяют при pH > 6,5. Однако сильно щелочная реакция нежелательна по двум причинам. Во-первых, в аммиачной среде часть $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется с образованием алюмината:



^{*} В высококарбонатных почвах, а также в образцах железисто-марганцевых конкреций, содержащих более 1% MnO , R_2O_3 выделяют не аммиачным, а азотатным методом [Е.В. Аринушкина, 1961 с 184].

Правда, алюминат аммония — непрочное соединение (в отличие от алюминатов калия и натрия) и легко разрушается при кипячении. Во-вторых, в щелочной среде выпадает осадок гидроксид магния (рН 11), а также гидроксиды металлов, присутствующих в почвах в микроколичествах: Мп(рН 9), Ni, Со (рН 8).

Если осаждение $R(OH)_3$ идет при рН 6,5–7,5, осадок загрязняется меньше, но и в этом случае он не свободен от примесей, так как в тех же условиях выпадают фосфор (в виде PO_4) и титан, а также микроэлементы: хром, ванадий, олово, медь и др.

Чтобы от суммы смешанного осадка оксидов ($R_2O_3^a$) перейти к сумме $R_2O_3^c$, необходимо из массы осадка вычсть хотя бы содержание макропримесей P_2O_5 , TiO_2 , определяемых в отдельных пробах солянокислого раствора (разд. 4.4.8 и 4.4.9).

Ход анализа

Из мерной колбы с фильтратом от кремнекислоты, предварительно тщательно перемешанным, пипеткой отбирают 50 или 100 мл и помещают в химический стакан на 100 мл. Нагревают стакан до появления первого пузырька, снимают с огня и добавляют по каплям 25%-ный (концентрированный) аммиак, перемешивая раствор после каждой капли, до тех пор, пока внешний вид раствора не изменится (содержимое стакана слегка мутнеет и приобретает буроватый цвет за счет образования гидроксида железа). Добавляют 3–5 капель индикатора метилового красного, который в кислой среде имеет красную окраску, а при $pH \approx 6,2$ — желтую. Дальнейшую нейтрализацию ведут более разбавленным (10%-ным) раствором аммиака, добавляя его также по каплям до перехода окраски из розовой в желтую от одной капли NH_4OH , после чего прибавляют еще 1–2 капли NH_4OH до очень слабого запаха аммиака. В стакане образуется хлопьевидный осадок, цвет которого в зависимости от соотношения Fe и Al может быть от бурого до почти белого. Критериями правильного осаждения $R(OH)_3^a$ являются, таким

образом, три признака: желтая окраска индикатора^{*}, слабый запах аммиака и «зрелость» осадка (если образуются не хлопья, а равномерная муть, значит, pH раствора выше или ниже требуемого значения).

Когда осаждение закончено, раствор с осадком ставят на водяную баню и готовят все необходимое для фильтрования и промывания осадка: химический стакан на 500 мл для сбора фильтрата и промывных вод; воронку с рыхлым фильтром (красная лента, диаметр 9 см), закрепленную на штативе; промывалку с горячей промывной жидкостью – 1%-ным раствором NH_4NO_3 (pH≈6,2).

Еще раз убедившись, что осаждение выполнено правильно (цвет, запах, вид осадка), раствор в стакане нагревают до кипения, снимают с огня, прикрывают стеклом и дают осадку опуститься на дно. Затем сливают (за один прием) отстоявшуюся горячую жидкость по стеклянной палочке на фильтр, а осадок в стакане 2–3 раза промывают горячим (≈70–80°C) раствором NH_4NO_3 , стараясь каждый раз сливать на фильтр только жидкость. При очередных промываниях переносят осадок полностью на фильтр и на фильтре промывают тем же горячим раствором до отрицательной реакции на ион Cl^- : в пробирку помещают ≈5 мл фильтрата из-под воронки, 1–2 капли 1%-ного раствора AgNO_3 , 2–3 капли концентрированной HNO_3 . Допустима слабая опалесценция жидкости в пробирке, помещенной на темный фон; более заметный осадок AgCl (хлопья или муть) свидетельствует о необходимости дальнейшего промывания.

Отсутствие Cl^- в промывных водах служит показателем чистоты осадка $\text{R}(\text{OH})_3^a$, так как этот ион удаляется последним из всех примесей. Удаление Cl^- из осадка необходимо еще и потому, что при последующем прокаливании в присутствии Cl^- возможна частичная потеря Fe^{3+} за счет образования FeCl_3 .

* При большом содержании железа бурый цвет осадка маскирует окраску индикатора: в этом случае надо подождать, пока верхний слой жидкости осветлится.

Если осадок полуторных оксидов большой, то проводят их переосаждение, так как осадок поглощает в этом случае значительное количество ионов, имеющих в растворе. Осадок вместе с фильтром переносят в тот стакан, в котором проводилось первое осаждение, приливают 5–10 мл (в зависимости от величины осадка) 10%-ного раствора HCl и растворяют осадок, а фильтр размельчают до кашеобразной массы. Прибавляют 50–100 мл дистиллированной воды, нейтрализуют большую часть кислоты (до слабокислой среды) крепким аммиаком. Раствор нагревают до кипения и проводят вторичное осаждение 10%-ным раствором NH₄OH, как и в первый раз.

Фильтраты и промывные воды от первого и второго осадений R(OH)₃ соединяют и выпаривают на электроплитке с закрытой спиралью или на песчаной бане до объема 150–200 мл для последующего определения кальция. Во избежание разбрызгивания раствора (в случае его закипания) в стакан опускают стеклянную палочку с каучуковым наконечником.

В процессе упаривания по мере улетучивания аммиака окраска индикатора из желтой вновь переходит в розовую. В это время необходимо внимательно просмотреть содержимое стакана: в нем могут появиться отдельные хлопья – осадок Al(OH)₃. Это происходит, как правило, в том случае, когда промывная жидкость была подготовлена неправильно (содержала избыток аммиака). При обнаружении хлопьев основной объем раствора переливают в другой стакан, а остаток раствора с хлопьями отфильтровывают, промывая фильтр, как и ранее, т.е. при отделении осадка R(OH)₃. Промытые хлопья присоединяют к основному осадку, а отлитую жидкость соединяют с фильтратом.

Промытый и высушенный осадок помещают вместе с фильтром во взвешенный фарфоровый тигель и озоляют на электроплитке в вытяжном шкафу, а затем переносят в муфельную печь.

При прокаливании гидроксидов алюминия и железа они теряют воду:



Продолжительность и температура прокаливания зависят от соотношения Fe:Al. При большой доле железа (осадок интенсивно окрашен) температура должна быть не выше 850–950°C, поскольку при более высокой температуре и недостаточном доступе воздуха часть Fe₂O₃ может восстановиться в закись-окись Fe₃O₄, и масса осадка скажется заниженной. При малом содержании железа (осадок светлый) целесообразно прокалывать тигли при t > 1000°C, так как осадок Al₂O₃ в этом случае получается не гигроскопичным.

Прокалывание ведут до постоянной массы осадка.

Расчет

Кроме оксидов Fe и Al полученный осадок содержит титан и фосфор, а также оксиды некоторых металлов-микроэлементов. Состав осадка приблизительно выражается формулой R₂O₃+TiO₂+P₂O₅. Вычисляют количество осадка по формуле

$$\%R_2O_3^a = m \cdot 100 / a,$$

где *m* – масса прокаленного осадка, г; *a* – навеска почвы, соответствующая взятой аликвоте (50 или 100 мл), г. Суммарное содержание Al₂O₃ и Fe₂O₃ в нем находят по формуле

$$\%R_2O_3^b = m \cdot 100 / a - \%TiO_2 - \%P_2O_5.$$

Количество TiO₂ и P₂O₅ определяют в отдельных пробах (см. разд. 4.4.8 и 4.4.9).

Реактивы. HCl (плотность 1,19), не содержащая железа.

2. 1%-ный раствор NH₄NO₃ (pH≈6,2), не содержащий следов Cl⁻. В промывалку (250–300 мл) с раствором NH₄NO₃ добавляют 5–8 капель метилового красного. Если раствор приобретает розоватую окраску, в него по каплям добавляют 10%-ный NH₃OH до перехода окраски в желтую. Если исходная окраска NH₄NO₃ с индикатором желтая, добавляют 1–2 капли 10%-ной HNO₃ до порозовения, а затем по каплям NH₃OH до перехода окраски в желтый цвет. Пробу на Cl⁻ выполняют с AgNO₃.

3. 25%-ный и 10%-ный растворы NH₃OH, не содержащие CO₂.

4. 1%-ный раствор AgNO₃.

5. HNO₃ (плотность 1,51).

6. Метиловый красный · 0,1%-ный спиртовой раствор.

4.4.4. Определение кальция

Ат.м. Ca = 40.08. Мол.м. CaO = 56,08

В почвах, не содержащих свободных карбонатов кальция, валовое содержание CaO обычно составляет от нескольких десятых до 1–2%, в высококарбонатных может превышать 10%. Распределение Ca по профилю зависит от содержания карбонатов в породе и характера почвообразования. Нарастающее с глубиной содержание Ca характерно для почв на карбонатных породах. В остальных случаях хорошо заметна биологическая аккумуляция кальция в гумусовых горизонтах. В текстурно-дифференцированных почвах выделяется и второй, иллювиальный, максимум в средней части профиля.

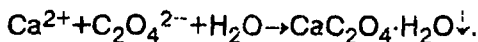
Кальций входит в состав кальциевых полевых шпатов: анортита $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ и плагиоклазов, а также в другие первичные алюмосиликаты: авгит $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_2[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$, роговую обманку $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg}_2, \text{Fe}^{2+})_4(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ и многие другие минералы. В составе этих минералов и некоторых вторичных (глинистых) минералов кальций встречается во всех почвах. В почвах же на карбонатных породах он присутствует, кроме того, и в составе кальцита CaCO_3 , доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, железистого доломита $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{CO}_3)_2$. В засоленных почвах он встречается в виде гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и хлорида кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Довольно значительная часть общего содержания кальция может быть представлена его обменной формой. Так, в почвенном поглощающем комплексе (ППК) гумусового горизонта типичного чернозема содержится около половины валового кальция этого горизонта.

Определяют валовое содержание кальция с помощью объемного оксалатного метода (реже гравиметрического) или комплексонометрически. Оксалатный метод считается классическим, поскольку дает стабильные результаты, однако является достаточно трудоемким. Комплексонометрическое определение кальция относится к экспресс-методам, отличается более высокой производительностью,

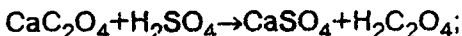
но из-за сложности устранения примесей, затрудняющих комплексонометрическое титрование, не всегда дает стабильные результаты.

Объемный оксалатный метод. Определение CaO проводят в фильтрате после отделения R_2O_3 . Кальций осаждают в виде соли CaC_2O_4 , имеющей очень малую растворимость:

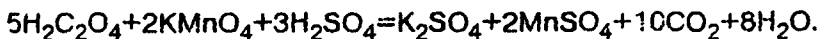


Осаждение проводят в кислой среде (рН 4,0) во избежание выпадения осадка карбоната кальция, образующегося в нейтральной и щелочной средах. В то же время среда не должна быть слишком кислой, так как кристаллы CaC_2O_4 растворяются в сильных кислотах с образованием иона Ca^{2+} и свободной щавелевой кислоты. Уксусная кислота создает оптимальные значения рН для выделения осадка CaC_2O_4 , поскольку не дает большого количества водородных ионов и к тому же в ее присутствии оксалат кальция отделяется от растворимого в уксусной кислоте оксалата магния.

Содержание кальция в осадке CaC_2O_4 определяют косвенно, по количеству связанного с ним иона $C_2O_4^{2-}$, которое, в свою очередь, определяют по количеству перманганата, затраченного на его окисление. Предварительно осадок растворяют в серной кислоте:



образующую свободную щавелевую кислоту титруют перманганатом калия:



Поскольку о количестве кальция судят косвенно, по расходу окислителя, то чрезвычайную важность имеет чистота отмывки осадка CaC_2O_4 : ни осадок, ни фильтр не должны содержать следов восстановителей – иона хлора, находящегося в большом количестве в исходном растворе (так как сплав был растворен в HCl), а также иона оксалата из раствора осадителя (обычно щавелевокислого аммония), добавляемого в большом избытке.

Ход анализа

К упаренному до объема 150–200 мл и нагретому до кипения фильтрату после осаждения $R(OH)_3$ добавляют небольшими порциями (лучше из пипетки, по каплям) при тщательном перемешивании горячий осадитель, 5–10 мл 4%-ного (насыщенного) раствора $(NH_4)_2C_2O_4$. Розовая окраска раствора сменяется при этом на оранжево-розовую или желтую, так как осадитель представляет собой гидролитически щелочную соль. (Образование осадка обычно бывает заметно не сразу, а лишь после отстаивания.) Добавляют по каплям такое количество 10%-ного раствора уксусной кислоты, чтобы раствор стал ярко-розовым и ощущался сильный запах CH_3COOH .

Стакан накрывают стеклом и ставят на 2–3 ч на водяную баню для дозревания осадка или (лучше) оставляют в теплом месте до следующего дня. После отстаивания раствор должен сохранить розовую окраску и сильный запах уксусной кислоты.

Убедившись в том, что раствор содержит избыток оксалат-иона⁴, свидетельствующий о полноте осаждения кальция, приступают к фильтрованию осадка.

Небольшой (9 см) плотный фильтр (синяя или белая лента), хорошо пригнанный к воронке, 1–2 раза обрабатывают кипящей дистиллированной водой, чтобы в связи с набуханием целлюлозы уменьшить поры фильтра.

Стараясь сохранить осадок в стакане (там его легче промывать, чем на фильтре), осторожно сливают отстой по стеклянной палочке на фильтр, ни в коем случае не заполняя его до краев, так как осадок CaC_2O_4 имеет способность «выползть» на края фильтра.

Закончив фильтрование отстоя, промывают осадок в стакане дистиллированной водой, в которую добавлен окса-

⁴ Проба на ион $C_2O_4^{2-}$ в присутствии иона Cl^- : 1–2 капли прозрачного отстоя над осадком с помощью стеклянной палочки наносят на часовое стекло. Туда же пипеткой наносят каплю 10%-ного раствора $BaCl_2$. Появление кристалликов BaC_2O_4 (видны через несколько минут при хорошем освещении) говорит о наличии избытка $C_2O_4^{2-}$ и, следовательно, о полном осаждении Ca^{2+} .

лат аммония (5–10 капель на промывалку), чтобы исключить растворение осадка при длительной промывке. Каждый раз тщательно обрабатывают водой из промывалки стенки стакана, чтобы удалить с них остатки осадителя, а из стакана каждую порцию жидкости сливают на воронку только после полного стекания предыдущей. Особенно долго и тщательно обрабатывают края фильтра. Промывание ведут до отрицательной реакции на Cl^- (проба с AgNO_3 в присутствии HNO_3).

После удаления хлора 1–2 раза промывают фильтр дистиллированной водой без добавления оксалата (чтобы отмыть следы оксалата, внесенного с промывной жидкостью). Фильтрат от осадка CaC_2O_4 используют для определения магния. Осадок CaC_2O_4 , находящийся частично в стакане, частично на фильтре, растворяют серной кислотой. Для этого под воронку с фильтром, предварительно обмытую снизу водой от возможных брызг фильтрата, подставляют стакан, в котором проводилось осаждение кальция, и 3–4 раза наполняют воронку горячим 5%-ным раствором серной кислоты, свободной от восстанавливающих примесей.

Стакан подогревают до 70–80°C (не до кипения! При кипении $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ разрушается!) и титруют 0,05 н. раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин, после чего в стакан бросают фильтр и, если окраска исчезла, продолжают титрование до нового появления окраски.

Расчет

Содержание CaO вычисляют по формуле

$$\% \text{CaO} = \frac{V \cdot n \cdot 0,028 \cdot 100}{a},$$

где V – объем в мл KMnO_4 ; n – нормальность KMnO_4 ; 0,028 – масса в граммах 1 мг-экв CaO ; a – навеска, соответствующая аликовте (та же, что и для R_2O_3).

Если раствор приобретает буроватый оттенок добавляют несколько капель крепкой серной кислоты

Реактивы. 1. 10%-ный раствор CH_3COOH . Готовят десятикратным разбавлением в воде концентрированной уксусной кислоты.

2. 4%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Сливают прозрачный отстой из склянки с насыщенным раствором.

3. 5%-ный раствор H_2SO_4 (29 мл концентрированной H_2SO_4 на 1 л раствора), не содержащий восстанавливающих примесей. Проверяется по раствору перманганата калия: от одной капли KMnO_4 раствор H_2SO_4 должен приобретать бледно-розовую окраску.

4. 0,05 н. титрованный раствор KMnO_4 (может быть приготовлен из фиксанала 0,1 г-экв, разбитого в мерную колбу на 2 л). Другой способ приготовления растворов KMnO_4 описан в разд. 4.3.1.

Комплексонометрическое определение Са. Метод основан на принципе, описанном на с. 60.

При определении кальция чаще всего используют индикатор мурексид $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — аммонийную соль пурпуровой кислоты. Комплекс кальций-мурексид окрашен в розовый цвет, а свободный индикатор — в фиолетовый:



Соединение CaИнд образуется при $\text{pH} \geq 12,5$. Оно легко разрушается при подкислении и нагревании.

Для определения Са пригоден также индикатор флуорексон (кальцеин), образующий при $\text{pH} \geq 13,2$ желтовато-зеленое флуоресцирующее соединение; в точке эквивалентности окрашивание становится оранжево-розовым.

Комплексонометрическому определению кальция мешают ионы меди, марганца, железа и алюминия. Два последних в случае использования фильтрата после R_2O_3 уже удалены, что же касается меди и некоторых других тяжелых металлов (Zn, Ni и др.), то они не выпадают в осадок при осаждении $\text{R}(\text{OH})_3$ аммиаком, а образуют с ним растворимые комплексные соединения — аммиакаты. Присутствие следов меди мешает комплексонометрическому титрованию, так как медь образует с металлоиндикаторами соединения, не разрушаемые комплексоном, сколько бы его ни приливали. Ионы марганца в щелочной среде выпадают в осадок в виде гидроксида $\text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow$, который адсорбирует индикатор, обесцвечивая раствор и мешая установить точку

эквивалентности. Так же проявляется мешающее действие иона магния, гидроксид которого при большом содержании Mg (больше 3 мг на 100 мл) тоже образует заметный осадок.

Для устранения указанных помех раствор перед титрованием сильно (в 2–3 раза и более) разбавляют водой, чтобы уменьшить концентрацию мешающих ионов, добавляют гидроксиламин – восстановитель, удерживающий марганец в растворе в виде Mn^{2+} , а также сульфид или диэтилдитиокарбаминат натрия для связывания Cu^{2+} . В отсутствие мешающих примесей вводить гидроксиламин и сульфид натрия (диэтилдитиокарбаминат) нет необходимости, однако, если окраска при титровании не меняется, следует повторить титрование в присутствии указанных реактивов.

Ход анализа

Упаренный фильтрат от R_2O_3 переносят из стакана в мерную колбу на 200 мл, туда же обмывают стакан, доливают воду до метки и перемешивают.

Отбирают пипеткой 2–3 аликвоты по 25 или 50 мл в колбы для титрования емкостью 250 мл и разбавляют дистиллированной водой в 2–3 раза.

К пробам прибавляют, каждый раз перемешивая: 1) сульфид натрия (2–3 капли) или диэтилдитиокарбаминат натрия – сухой реактив на кончике шпателя; 2) 1–2 мл 5%-ного раствора гидроксилamina; 3) 10–15 мл 20%-ного раствора NaOH или KOH; 4) 30–50 мг (на кончике шпателя) сухого порошка мурексида. Медленно, при постоянном и энергичном перемешивании, титруют 0,05 н. раствором комплексона III (трилона Б) до перехода окраски из розовой в фиолетовую. В качестве «свидетеля» – эталона окраски – используют перетитрованную пробу. Окончание титрования улавливается лучше, если смотреть через зеленое стекло.

Параллельно с рабочим титрованием выполняют титрование холостой пробы, чтобы ввести поправку на чистоту реактивов и дистиллированной воды.

Расчет

Содержание CaO рассчитывают по формуле

$$\%CaO = V \cdot T_{CaO} \cdot 100 / a,$$

где V — объем в мл раствора трилона (среднее из 2–3 повторностей) за вычетом результата холостого титрования; T_{CaO} — комплексометрический титр по CaO, равный для 0,02 н. раствора 0,00056 г CaO на 1 мл; a — навеска, соответствующая аликвоте. Например, при исходной навеске 1,0000 г, объеме фильтрата от SiO_2 250 мл, объеме фильтрата на осаждение R_2O_3 50 мл (1/5 от общего объема), его последующем разведении до 200 мл и объеме титруемой пробы 25 мл (1/8 от 200 мл), величина a составляет $1,0 : (5 \times 8) = 1,0 : 40 = 0,025$ г.

Реактивы. 1. Дистиллированная вода, свободная от примесей кальция и магния (способ проверки воды см. в разд. 4.4.5).

2. $Na_2S \cdot 9H_2O$ (1%-ный раствор) или сухая соль диэтилдитиокарбамината натрия.

3. Гидроксиламин солянокислый, 1%-ный раствор.

4. 20%-ный раствор KOH или NaOH. Твердую щелочь отвешивают в фарфоровой чашке на технических весах в количестве 200 г. Предварительно куски щелочи дважды обмывают малым количеством дистиллированной воды, чтобы смыть с поверхности карбонат натрия. При необходимости размельчения твердой щелочи делают это в защитных очках и резиновых перчатках. Растворяют щелочь в фарфоровом или термостойком стеклянном стакане, добавляя 800 мл воды (порциями). После охлаждения переливают в бутыл с каучуковой пробкой. Если раствор непрозрачный, фильтруют его через стеклянный фильтр (бумажный фильтр щелочь разъедает).

5. Мурексид. Смесь 1 части сухого индикатора с 40 частями «х.ч.» NaCl или KCl, перетертая в ступке до однородного тонкого порошка. Хранят в темной склянке.

6. Титрованный раствор трилона Б. Для получения 1 л 0,01 М (0,02 н.) раствора отвешивают 3,72 г трилона и растворяют в воде, не содержащей Ca. Проверку титра проводят по углекислому кальцию. Для приготовления 0,01М раствора $CaCO_3$ отвешивают 1,009 г этой соли («х.ч.») из порции, предварительно высушенной до постоянной массы при 105°C, переносят в мерную колбу емкостью 1 л. приливают 5 мл HCl (1:1) По окончании растворения $CaCO_3$ доливают до метки воду, не содержащую кальция, и хорошо перемешивают. Три аликвоты полученного раствора по 25 мл разбавляют до 100 мл водой, добавляют последовательно те же реактивы, что и в исследуемые пробы, и титруют трилоном. За значение титра принимают среднее из трех проб. Хранить раствор трилона Б рекомендуется в полиэтиленовой посуде.

4.4.5. Определение магния

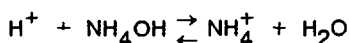
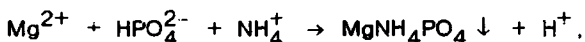
Ат.м. Mg=24,31. Мол.м. Mg=40,32.

Валовое содержание магния в большинстве бескарбонатных почв составляет от нескольких десятых до 2%.

Магний входит в состав силикатов: оливина $(Mg,Fe)_2SiO_4$, биотита $K(Mg,Fe)_3[Si_3AlO_{10}](OH,F)_2$, талька $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, хлорита и других первичных минералов. Из вторичных минералов Mg входит в состав монтмориллонита, нонтронита, гидрослюд. В карбонатных почвах он накапливается в виде магнезита $MgCO_3$, доломита $Ca,Mg(CO_3)_2$, анкерита $Ca(Fe^{2+},Mg)(CO_3)_2$. В засоленных почвах присутствует в виде растворимых солей кизерита $MgSO_4 \cdot H_2O$, полигалита $K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, эпсомита $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Кроме того, магний, как и кальций, присутствует в почвах в виде обменного иона в составе почвенного поглощающего комплекса.

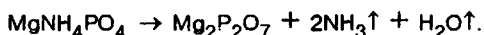
Для определения валового содержания магния используют пирофосфатный метод (гравиметрический или объемный вариант) или комплексонометрический.

Пирофосфатный метод определения магния (гравиметрический). Метод основан на осаждении магния в форме фосфорнокислой двойной соли магния и аммония $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Эта соль - наименее растворимое соединение магния. Осаждают магний раствором двузамещенного фосфата аммония



в присутствии NH_4Cl , чтобы подавить диссоциацию NH_4OH на NH_4^+ и OH^- и тем самым предотвратить появление осадка $Mg(OH)_2$. Во избежание растворения $MgNH_4PO_4$ вследствие гидролиза осаждение и промывание осадка проводят при высокой концентрации NH_4OH , подавляющего гидролиз.

При прокаливании осадок теряет аммиак и воду, превращаясь в пирофосфат магния:



Ход анализа

Фильтрат и промывные воды от кальция упаривают в стакане (желательно широком и низком) до объема ~200 мл. Осаждение проводят в специальной комнате (аммиачной). Уксуснокислую среду переводят в солянокислую, для чего добавляют несколько капель 10%-ного раствора NH_4OH до желтой окраски метилового красного, а затем несколько капель 10%-ного раствора HCl до розовой окраски. Медленно, при помешивании, приливают 5–10 мл. Свежеприготовленного 10%-ного раствора Na_2HPO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Раствор нагревают до 70–80°C (до появления первого пузырька) и дают охладиться.

Медленно добавляют из капельницы 10%-ный раствор аммиака. После каждой капли раствор тщательно перемешивают стеклянной палочкой, чтобы спровоцировать кристаллизацию осадка в ограниченном числе точек и тем самым сделать его более крупным. При этом не следует касаться палочкой дна и стенок стакана, так как в этих местах осадок «прирастает» к стеклу. Приливают аммиак по каплям до появления слабого запаха.

После этого вводят сразу много NH_4OH (20–30 мл 25%-ного раствора или 10%-ный раствор из расчета 1/3 объема жидкости в стакане). Слегка перемешивают и оставляют, накрыв стеклом, не менее чем на 12 ч, в вытяжном шкафу. Палочку из стакана не вынимают.

Осадок MgNH_4PO_4 выделяется на дне, стенках стакана и на палочке в виде прозрачных бесцветных кристаллов.

Фильтрация и промывание осадка занимает 2–3 ч. Фильтруют раствор через плотный фильтр (синяя лента) диаметром 9 см, предварительно обработанный на воронке кипящей дистиллированной водой для уменьшения размера пор. Раствор наливают на фильтр так, чтобы он наполнил его не больше, чем на половину. Поскольку фильтрат от осадка магния не нужен, его отбрасывают небольшими порциями, тщательно просматривая каждую порцию при хорошем освещении на присутствие частиц осадка.

Осадок в стакане декантируют 2,5%-ным раствором NH_4OH , проверенным на отсутствие ионов Cl^- , перенося осадок на фильтр по мере промывания последнего. Чтобы хорошо отмыть от осадка MgNH_4PO_4 стакан, его переворачивают над воронкой и тонкую струю промывной жидкости из промывалки (или из напорной склянки с длинной каучуковой трубкой и хорошо оплавленным кончиком стеклянной трубки) направляют снизу вверх, на дно и стенки стакана. Однако и после этого отдельные частицы осадка остаются на стенках стакана, они заметны при хорошем освещении. Эти частицы из стакана, а также со стеклянной палочки собирают кусочками влажного беззольного фильтра (поэтому стакан для осаждения и не должен быть слишком высоким и узким). Кусочки фильтра присоединяют к осадку. Промывание ведут до отрицательной реакции на ион Cl^- : около 5 мл фильтрата из-под воронки помещают в пробирку, добавляют 1–2 капли 1%-ного раствора AgNO_3 и 1–2 капли концентрированной HNO_3 . Отсутствие мути свидетельствует о чистоте осадка.

* При быстрой нейтрализации выпадает аморфный осадок $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

Фильтр с осадком оставляют в выгяжном шкафу для подсыхания, а затем помещают во взвешенный фарфоровый тигель и смачивают несколькими каплями концентрированной HNO_3 или 5%-ного раствора NH_4NO_3 . При нагревании выделяется закись азота N_2O , которая полностью окисляет углерод фильтра, и осадок получается белым. Тигель с осадком озоляют на плитке под тягой, а потом переносят в муфельную печь и прокаливают при $850-900^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Вместе с магнием осаждается некоторое (хотя и не все) количество марганца, особенно заметное при его высоком содержании. Поэтому после взвешивания осадок $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ не выбрасывают, а сохраняют до тех пор, пока в растворе после отделения кремнекислоты не будет определено содержание марганца. При большом содержании MnO есть опасность, что масса осадка $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ завышена за счет $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Тогда осадок смачивают каплей дистиллированной воды, растворяют в горячей 5%-ной H_2SO_4 и определяют марганец, как указано в разд. 4 4.7. Найденное количество MnO умножают на 2,0 (коэффициент пересчета из MnO в $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) и вычитают из массы осадка $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Расчет

Содержание MgO находят по формуле

$$\% \text{MgO} = m \cdot 0,362 \cdot 100/a,$$

где m — масса осадка $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (за вычетом $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$); 0,362 — коэффициент пересчета $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в MgO ; a — навеска, соответствующая аликвоте, взятой на определение R_2O_3 .

Реактивы. 1. HCl , 10%-ный раствор.

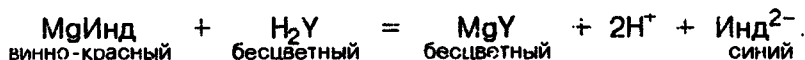
2. NH_4OH ; а) 10%-ный раствор; б) 25%-ный раствор; в) 2%-ный раствор.

3. AgNO_3 , 1%-ный раствор.

4. HNO_3 (плотность 1,4)

5. NH_4NO_3 , 5%-ный раствор.

Комплексонометрическое определение магния. Содержание магния легко может быть определено комплексонометрически в фильтрате после осаждения кальция. Принцип метода описан на с.60. При титровании трилоном Б комплекс магния с металлоиндикатором хромогеном черным разрушается, и соответственно изменяется окраска, указывая на окончание реакции:



Реакция идет при pH 10, поэтому в раствор вводят буферную смесь $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$, обеспечивающую эту величину pH.

Определению Mg мешают некоторые примеси. Это ионы железа и алюминия, выпадающие в щелочной среде в виде гидроксидов (в данном случае они уже удалены), ионы марганца, также дающие в щелочной среде осадок гидроксида, который адсорбирует индикатор, мешая установлению точки эквивалентности. Мешают определению следы меди, которая дает комплексы с металлоиндикаторами, более прочные, чем с трилоном Б, не разрушаемые при титровании. Для устранения мешающего действия примесей раствор сильно разбавляют водой, что снижает их концентрацию; добавляют гидросиламин – восстановитель, удерживающий марганец в растворе в виде иона Mn^{2+} , и диэтилдитиокарбаминат или сульфид натрия для связывания меди.

Ход анализа

Фильтрат после отделения осадка оксалата кальция доводят в мерной колбе до определенного объема, например до 500 мл (если нужно, фильтрат упаривают), и, хорошо перемешав, отбирают две-три аликвоты по 50–100 мл в колбы для титрования. Пробы разбавляют дистиллированной водой приблизительно вдвое и добавляют хлоридно-аммиачный буфер из расчета 5 мл буфера на каждые 50 мл раствора, а затем индикатор – сухой хромоген черный или хром темно-синий – до ярко-розовой окраски. Если раствор за счет примесей приобретает иную (не розовую) окраску, добавляют 5–10 капель гидросиламина и 3–5 капель раствора Na_2S .

Титруют пробы 0,02–0,05 н. раствором трилона Б до перехода окраски в ярко-голубую при постоянном и энергичном перемешивании содержимого колбы после каждой капли. Параллельно выполняют холостое титрование, чтобы ввести поправку на чистоту реактивов и воды.

Расчет

Содержание MgO вычисляют по формуле

$$\%MgO = V \cdot N \cdot 0,020 \cdot 100/a.$$

где V – объем трилона Б в мл за вычетом холостой пробы; N – нормальность трилона Б; 0,020 – масса в граммах 1 мг-экв MgO; a – навеска, соответствующая аликвоте.

Комплексометрическое определение магния может быть проведено и в фильтрате от R_2O_3 (без осаждения кальция). Фильтрат вместе с промывными водами собирают в мерную колбу на 200 мл. В одной серии аликвот раствора в присутствии хромогена черного определяют сумму кальция и магния, титруя с трилоном Б, как описано выше. В другой серии аликвотных проб в присутствии мурексида с помощью трилона оттитровывают кальций (см. разд. 4.4.4.). Содержание магния рассчитывают по разности.

Реактивы. 1. Дистиллированная вода, свободная от примесей кальция и магния (проба: 150 мл воды + 10 мл хлоридно-аммиачного буфера + хромоген черный; если для установления синей окраски потребуется не более 2–4 капель 0,002 н. раствора трилона, вода считается свободной от Ca и Mg; 0,002 н. раствор трилона готовят разбавлением 0,02 н. раствора в 10 раз).

2. $Na_2S \cdot 9H_2O$ (1%-ный раствор) или сухая соль диэтилдитиокарбамина-та натрия.

3. Гидроксиламин солянокислый, 1%-ный раствор.

4. Хлоридно-аммиачный буфер. 20 г «х.ч.» NH_4Cl растворяют в 100 мл дистиллированной воды, приливают 100 мл 25%-ного NH_4OH , свободного от карбонатов, разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

5. Хромоген черный. Смесь 1 части сухого индикатора с 40 частями «х.ч.» KCl или NaCl, перетертая в ступке до однородного тонкого порошка. Хранят в темной склянке.

6. Хром темно-синий (применяется при низких концентрациях магния). Готовится аналогично хромогену черному.

7. Тигрованный раствор трилона Б. Для получения 1 л 0,01 М (0,02 н.) раствора растворяют в воде 3,722 г трилона. Проверку титра проводят по раствору $MgCl_2$ из фиксанала. Хранить раствор трилона лучше в полиэтиленовой посуде.

4.4.6. Определение железа

Ат.м. Fe=55,85. Мол.м. Fe_2O_3 =159,70.

Валовое содержание железа в почвах составляет обычно несколько процентов. Его количество минимально в горизонте A_2 песчаных подзолов (десятые доли процента), максимум – в бурых лесных почвах и красноземах (>10%).

Формы присутствия железа в почвах рассматривались в разд. 4.4.3. Железо определяют колориметрически в виде окрашенного комплекса с сульфосалициловой кислотой $C_7H_6O_6 \cdot 2H_2O$. При различных значениях pH комплексы образуются разными ионами железа: в кислой среде (красное

окрашивание) — только окисным, в щелочной (желтое окрашивание) — и окисным, и закисным.

В щелочной (аммиачной) среде окраска комплексов железа с сульфосалициловой кислотой (желтая) очень устойчива.

Ход анализа

Из фильтрата от SiO_2 отбирают пипеткой от 2 до 5 мл (в зависимости от окраски фильтрата) и помещают в мерную колбу на 100 мл. Добавляют в колбу 5–10 мл сульфосалициловой кислоты (избыток ее необходим для связывания в бесцветные комплексы алюминия, кальция, магния и предотвращает выделение осадка их гидроксидов в щелочной среде). Приливают 25%-ный раствор NH_4OH до перехода красно-фиолетовой окраски через буровато-оранжевую в желтую. При этом должен ощущаться сильный запах аммиака (но не со стенок колбы, на которых могут оставаться капли NH_4OH).

Если окраска не становится желтой, а сохраняет буроватый оттенок, обусловленный выпадением осадка гидроксида марганца, определение повторяют с новой порцией раствора, в которую вносят до 1 г солянокислого гидроксиламина, и лишь после этого — сульфосалициловую кислоту и аммиак. Доливают дистиллированную воду до метки, хорошо перемешивают и колориметрируют с синим светофильтром. Содержание железа в пробе находят по калибровочному графику, построенному по серии эталонных растворов.

Расчет

Количество Fe_2O_3 вычисляют по формуле

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = c \cdot k \cdot 100 / a,$$

где c — содержание Fe_2O_3 во взятой для окрашивания пробе, мг/100 мл; a — навеска почвы, взятой для сплавления, мг; k — коэффициент пересчета на весь объем анализируемого раствора (при аликвоте, равной 5 мл, $k = 50$).

Реактивы. 1. 25%-ный раствор сульфосалициловой кислоты. Хранят в темной склянке.

2. 25%-ный раствор аммиака, не содержащий CO_2 .

3. Эталонный раствор железа. 0,6040 г «х.ч.» железо-аммонийных квасцов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л 5%-ного раствора H_2SO_4 , добавляют две капли HNO_3 (плотность 1,4) для окисления закисного железа в окисное и перемешивают (1 мл раствора содержит 0,1 мг Fe_2O_3). Проверку титра проводят гравиметрическим (аммиачным) методом (см. разд. 4.4.3), осаждая $\text{Fe}(\text{OH})_3$ из трех проб по 100 мл.

4. Серия эталонных растворов. В каждую из 5 мерных колб на 100 мл приливают из бюретки такое количество эталонного раствора, чтобы в колбах содержалось от 0,2 до 1,0 мг Fe_2O_3 , добавляют сульфосалициловую кислоту и аммиак. После доведения до метки колориметрируют с синим светофильтром. Строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс количество миллиграммов Fe_2O_3 , соответствующее взятому объему эталонного раствора, по оси ординат – оптическую плотность (показания фотоколориметра).

4.4.7. Определение марганца

Ат.м. Mn = 54,94. Мол.м. $\text{MnO} = 70,94$.

Валовое содержание MnO в почвах составляет от нескольких сотых до 0,2–0,3%, при этом в верхних горизонтах оно обычно выше за счет биогенного накопления.

Очень высокое содержание марганца в почвенных новообразованиях – конкрециях, примазках, ортзандовых прослоях, где оно может достигать 10%. Из минералов, представляющих соединения марганца, наиболее известны пиролюзит MnO_2 , браунит Mn_2O_3 , гаусманит Mn_3O_4 . Встречаются также родонит $(\text{Mn}, \text{Ca})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и родохрозит (марганцовый шпат) MnCO_3 . В новообразованиях гидроксид марганца может находиться в аморфном состоянии.

Определение марганца в почвах чаще всего проводят персульфатным колориметрическим методом.

Определение проводят в аликвоте фильтрата от кремниевой кислоты, где марганец находится в виде Mn^{2+} . В серноокислой или азотноокислой среде при нагревании в присутствии иона Ag^+ как катализатора происходит окисление Mn^{2+} в MnO_4^- (т.е. до Mn^{7+}) персульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или аммония. Концентрацию иона MnO_4^- определяют колориметрически. Ион Cl^- , присутствующий в фильтрате от кремниевой кислоты, восстанавливает Mn^{7+} в Mn^{2+} , поэтому его необходимо удалить.

Ход анализа

20 мл фильтрата от кремнекислоты помещают в фарфоровую чашечку, добавляют 4 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают на водяной бане досуха. Затем стенки чашечки и сухие соли на дне смачивают из капельницы той же кислотой и снова выпаривают досуха. Такую обработку проводят до тех пор, пока сухой остаток в чашечке, первоначально желтый от FeCl_3 , не станет почти белым, т.е. ион Cl^- будет в основном удален. При этом окислятся и другие присутствующие в растворе восстановители, например Fe^{2+} .

К сухому остатку в фарфоровой чашечке приливают 25 мл 5%-ного раствора H_2SO_4 , добавляют 1 мл концентрированной H_3PO_4 для связывания в бесцветный комплекс трехвалентного железа $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ и стабилизации окраски MnO_4^- (чтобы воспрепятствовать образованию диоксида марганца), после чего вносят 2 мл 1%-ного раствора AgNO_3 . Чашечку закрывают часовым стеклом и ставят на кипящую водяную баню на 30 мин для полного растворения солей и осаждения следов хлор-иона.

Затем через маленький плотный фильтр (синяя лента), предварительно отмытый от следов иона Cl^- горячим 5%-ным раствором H_2SO_4 , раствор фильтруют в термостойкий стакан на 100 мл, добиваясь прозрачности фильтрата. Чашечку и фильтр промывают 2–3 раза небольшими порциями той же H_2SO_4 . Общий объем фильтрата не должен превышать 40 мл.

К фильтрату добавляют около 2 г сухого персульфата калия или аммония, перемешивают, помещают стаканчик на электроплитку и нагревают до кипения. Снимают, охлаждают и малыми порциями добавляют еще некоторое количество персульфата до тех пор, пока интенсивность фиолетовой окраски образовавшегося иона MnO_4^- не перестанет увеличиваться.

Окрашенный раствор кипятят 2–3 мин для разложения избытка персульфата, охлаждают до комнатной температуры, количественно переносят в мерную колбу на 50 или 100 мл, доводят до метки 5%-ной H_2SO_4 . Интенсивность ок-

раски раствора определяют на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром.

Количество марганца определяют по калибровочному графику, построенному по серии эталонных растворов.

Раствор в мерной колбе после определения марганца используют для определения титана.

Расчет

Содержание MnO вычисляют по формуле

$$\%MnO = c \cdot k \cdot 100 / a,$$

где c – содержание MnO , найденное по калибровочному графику колориметра, мг/100 мл; a – навеска почвы, взятой для сплавления, мг; k – коэффициент пересчета на весь объем анализируемого раствора (при объеме аликвоты 20 мл $k=12,5$).

Реактивы. 1. HNO_3 (плотность 1,4), не содержащая примеси хлора.

2. 5%-ный раствор H_2SO_4 . В мерную колбу на 1 л приливают 500 мл дистиллированной воды, прибавляют 30 мл концентрированной H_2SO_4 , проверенной на содержание восстанавливающих примесей, доводят до метки дистиллированной водой.

3. H_3PO_4 (плотность 1,7), проверенная на содержание Cl^-

4. 1%-ный раствор $AgNO_3$.

5. Персульфат калия $K_2S_2O_8$ или аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ «ч.д.а.», кристаллический. Реактив разлагается от действия влаги воздуха, поэтому его следует хранить в банке с притертой пробкой.

6. Эталонный раствор MnO . 0,2228 г «х.ч.» $KMnO_4$ помещают в химический стакан, растворяют в 200 мл 5%-ного раствора H_2SO_4 , приливают по каплям 3%-ный раствор перекиси водорода H_2O_2 до обесцвечивания раствора, кипятят 2–3 мин для разрушения избытка H_2O_2 . Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 1 л, доливая до метки 5%-ным раствором H_2SO_4 и перемешивают. Раствор содержит 0,1 мг MnO в 1 мл.

7. Серия эталонных растворов для построения калибровочного графика фотоэлектроколориметра. В пять термостойких стаканчиков на 100 мл наливают из бюретки разное количество миллилитров (от 1,0 до 10,0) эталонного раствора. Приливают в каждый стаканчик 30–40 мл 5%-ного раствора H_2SO_4 , 1 мл H_3PO_4 , 1 мл 1%-ного раствора $AgNO_3$ и проводят окисление марганца персульфатом тем же способом, как и в случае анализируемого раствора. Охлажденные окрашенные растворы переносят в мерные колбы на 100 мл, доводят до метки 5%-ным раствором H_2SO_4 , перемешивают, колориметрируют с зеленым светофильтром. Строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс количество миллиграммов MnO , соответствующее взятому объему эталонного раствора $KMnO_4$, по оси ординат – показания фотоколориметра.

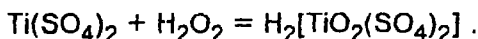
4.4.8. Определение титана

Ат.м. Ti=47,90. Мол.м. TiO₂=79,90.

Валовое содержание TiO₂ в почвах составляет десятые доли процента.

Наиболее распространенная форма присутствия Ti в почвах – диоксид титана TiO₂ (минералы рутил, брукит, анатаз), а также ильменит FeTiO₃, сфен (титанит) CaTi[SiO₄]O, маггемит (Fe,Ti)₂O₃ и др.

Определение титана основано на образовании надтитановой кислоты (желтого цвета) при взаимодействии сернокислого титана с перекисью водорода:



Окраска устойчива при кислотности, создаваемой 5%-ным раствором H₂SO₄, и при избытке перекиси водорода.

Определение TiO₂ можно проводить в одной пробе с марганцем, поскольку в ней уже обеспечена необходимая сернокислая среда.

Ход анализа

В мерную колбу с раствором после определения марганца прибавляют по каплям, тщательно перемешивая, 5%-ный раствор H₂O₂ до обесцвечивания раствора и последующего развития желтой окраски, обусловленной образованием надтитановой кислоты. Перекись добавляют до тех пор, пока интенсивность окраски не перестанет усиливаться. Некоторый избыток H₂O₂ необходим для понижения диссоциации окрашенного комплекса, однако большого избытка следует избегать из-за образования пузырьков кислорода на стенках кюветы при колориметрировании. Окрашенный раствор колориметрируют с синим светофильтром.

Содержание титана в пробе определяют по калибровочному графику, построенному по серии эталонных растворов.

Расчет

Количество TiO_2 вычисляют по формуле

$$\%TiO_2 = c \cdot k \cdot 100 / a,$$

где c — содержание TiO_2 , определенное по калибровочному графику, мг/100 мл; a — навеска почвы, взятой для сплавления, мг; k — коэффициент пересчета на весь объем анализируемого раствора (при объеме аликвоты 20 мл $k=12,5$).

Реактивы 1. 5%-ный раствор H_2SO_4

2. 30%-ный раствор H_2O_2 . Раствор хранят в темной бутылки с неплотно закрытой пробкой.

3. Эталонный раствор TiO_2 . На аналитических весах отвешивают 0,1000 г TiO_2 , помещают в колбу Кьельдаля, прибавляют 3 г $(NH_4)_2SO_4$ и 30–40 мл концентрированной H_2SO_4 нагревают на электроплитке до растворения двуокси титана (50 мин). Раствор охлаждают, осторожно разбавляют дистиллированной водой, снова охлаждают, количественно переносят в мерную колбу на 1 л, перемешивают, доводят до метки 5%-ным раствором H_2SO_4 . Полученный раствор содержит 0,1 мг TiO_2 в 1 мл. Используя разные количества этого раствора, строят калибровочный график (как при определении Fe и Mn).

4.4.9. Определение фосфора

Ат.м. P=30,97. Мол.м. $P_2O_5=141,94$.

Среднее содержание фосфора в метровом слое почв, осадочных породах и литосфере одинаково (0,08%), но в верхних горизонтах почв оно примерно в 1,5–2 раза больше в связи с биогенной аккумуляцией.

Значительная часть фосфора почвы (от 10–20 до 70–80% от валового содержания) приходится на его органические соединения. Из минеральных соединений фосфора (преимущественно ортофосфатов) в почве чаще других встречаются апатиты: фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$, гидроксил-apatит $Ca_5(PO_4)_3OH$. Из простых фосфатов известны варисцит $AlPO_4 \cdot 2H_2O$, бераунит $Fe_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 2,5H_2O$ и вавеллит $Al_3(PO_4)_2(OH)_3$. В болотных почвах встречается вивианит $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, обнаруживаемый по ярко-синей окраске при высыхании почвы. Минеральный фосфор почв, особенно удобряемых, может частично находиться в адсорбиро-

ванном состоянии, будучи связан с аморфными гидроксидами алюминия и железа, аллофанами, глинистыми минералами.

Все методы определения фосфора в почве основаны на его способности давать соединения с молибденовой кислотой. В настоящее время чаще всего применяют фотометрические (колориметрические) методы определения фосфора. Но наиболее точным, хотя и трудоемким, является один из гравиметрических методов – метод двойного осаждения. Сначала фосфат-ион осаждают в форме фосфорномолибденового аммония. В связи с тем, что состав этого осадка непостоянен и зависит от условий осаждения, промытый от примесей осадок растворяют в аммиаке и осаждают фосфат-ион уже в форме $Mg(NH_4)PO_4$, используя для осаждения раствор, содержащий $MgCl_2$, NH_4OH и NH_4Cl . Этот метод, как наиболее точный, можно использовать для оценки надежности других методов.

В основе колориметрического метода определения фосфора лежит способность фосфора образовывать окрашенную в желтый цвет фосфорномолибденовую гетерополикислоту $H_3[P(Mo_3O_{10})]_4 \cdot xH_2O$. Однако в видимой области спектра интенсивность окраски этой гетерополикислоты очень слаба, поэтому для определения фосфора используют ее восстановленную форму, окрашенную в синий цвет.

При введении в раствор восстановителя (например, $SnCl_2$ в аскорбиновой кислоте) Mo^{6+} , входящий в состав фосфорномолибденовой гетерополикислоты, переходит в Mo^{5+} . Образование окрашенного в синий цвет комплекса происходит в узком интервале pH (среда кислая – слабокислая). Окраска мало устойчива во времени, интенсивность окраски снижается в азотнокислой среде и в присутствии иона Fe^{3+} , окисляющего восстановитель.

Ход анализа

Аликвотную часть фильтрата после кремнекислоты (5–10 мл) помещают в термостойкий стакан на 100 мл, нагревают до кипения, снимают, прикрывают стеклом, прибавляют по крупинкам порошок алюминия до обесцвечивания ра-

створа, т.е. до полного восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} . Стакан охлаждают, обмывают стекло небольшим количеством воды, переносят содержимое стакана через маленький плотный фильтр в мерную колбу на 100 мл и несколько раз промывают фильтр водой.

К раствору в колбе прибавляют 2–3 капли индикатора α -динитрофенола и 10%-ный раствор NH_4OH (или 10%-ный раствор NaOH) до появления желтой окраски, которую снимают 1–2 каплями 10%-ного раствора H_2SO_4 , разбавляют дистиллированной водой до $2/3$ объема колбы, добавляют 4 мл 2,5%-ного раствора $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, приготовленного на 1 н.растворе H_2SO_4 . Доводят дистиллированной водой почти до метки и прибавляют 6 капель раствора SnCl_2 в аскорбиновой кислоте. Затем доливают воду до метки, перемешивают и оставляют на 10 мин. Измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром. Учтите, что интенсивность окраски быстро изменяется!

Расчет

Количество P_2O_5 рассчитывают по формуле

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = c \cdot k \cdot 100 / a,$$

где c – содержание P_2O_5 , найденное по калибровочному графику, мг/100мл; a – навеска почвы, взятой для сплавления, мг; k – коэффициент пересчета на весь объем раствора (при объеме аликвоты 10 мл $k=20$).

Реактивы. 1. Порошок металлического алюминия.

2. α -Динитрофенол, насыщенный водный раствор. 0,25 г растворяют в 100 мл дистиллированной воды при нагревании.

3. 10%-ный раствор NH_4OH или NaOH .

4. 10%-ный раствор H_2SO_4 .

5. Раствор молибденовокислого аммония в 10 н. H_2SO_4 . Приготавливают 10 н.раствор H_2SO_4 : к 500 мл дистиллированной воды осторожно, при помешивании, приливают 280 мл H_2SO_4 (плотность 1,84), охлаждают. Приготавливают водный раствор молибденовокислого аммония: 25 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 200 мл воды при нагревании, охлаждают. Вливают раствор молибденовокислого аммония в раствор серной кислоты небольшими порциями. После охлаждения доводят общий объем раствора дистиллированной водой до 1 л. Раствор устойчив. Хранят в бутылки из темного стекла.

6. Свежеприготовленный раствор двуххлористого олова. 0,25 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 10 мл 10%-ного раствора HCl при нагревании (на водяной бане), охлаждают, добавляют 0,8 г аскорбиновой кислоты.

7. Эталонный раствор P_2O_5 . 0,1917 г «х.ч.» KH_2PO_4 растворяют в 1 л дистиллированной воды. Раствор содержит 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл.

4.4.10. Определение алюминия (по разности)

Ат.м. $\text{Al}=26,98$. Мол.м. $\text{Al}_2\text{O}_3=101,96$.

Зная содержание Fe_2O_3 , P_2O_5 и TiO_2 , а также общее количество смешанного осадка оксидов (см.разд. 4.4.3), по разности находят содержание алюминия.

4.4.11. Определение серы

Ат.м. $\text{S}=32,06$. Мол.м. $\text{SO}_3=80,06$.

Валовое содержание серы в почвах, не содержащих свободных сульфатов, составляет обычно менее 0,1%, в засоленных же почвах может достигать нескольких процентов.

В засоленных почвах сера может присутствовать в составе мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, эпсомита $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, тенардита Na_2SO_4 , гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и других минералов. Заметное количество серы находится в органическом веществе почв, поэтому органогенные (торфяные) горизонты почв содержат 0,2–0,3% SO_3 .

Определение серы чаще всего проводят гравиметрически, осаждая ион SO_4^{2-} хлористым барием в виде нерастворимого BaSO_4 .

Осадок выделяют из солянокислого раствора. Присутствие HCl исключает образование других труднорастворимых солей бария (BaCO_3 , BaHPO_4) и способствует образованию более крупнокристаллического осадка. Из нейтральных растворов осадок выделяется в виде мелких кристаллов, проходящих через фильтр. Осаждение ведут в нагретом растворе, что также способствует образованию более крупных кристаллов осадка. Избыток BaCl_2 , напротив, ведет к образованию мелких кристаллов.

Определению SO_3 мешают ионы Al^{3+} и Fe^{3+} , соосаждающиеся вместе с BaSO_4 , поэтому до осаждения SO_4^{2-} их надо осадить аммиачным методом. В карбонатных образцах, содержащих много кальция, последний также необходимо выделить из раствора до осаждения серы, так как иначе часть ее связывается в форме гипса.

Ход анализа

Аликвоту фильтрата после осаждения $\text{R}(\text{OH})_3$ помещают в термостойкий химический стакан. Раствор подкисляют 10%-ным раствором HCl до явно розовой окраски метилового красного ($\text{pH} \sim 4$) для образования крупнокристаллического осадка BaSO_4 . Добавляют еще 1 мл концентрированной HCl для обеспечения минимальной растворимости осадка сульфата бария, однако избытка соляной кислоты следует избегать из-за того, что растворимость BaSO_4 в сильнокислом растворе увеличивается.

Раствор нагревают до кипения на электроплитке и приливают по каплям 2–10 мл горячего 10%-ного раствора BaCl_2 , тщательно перемешивая. Накрывают стакан стеклом, слабо кипятят 5–10 мин, ставят на горячую водяную баню. Осадок держат на бане 4–6 ч или оставляют в теплом месте на ночь. При малом количестве осадка время отстаивания увеличивают до 24–48 ч.

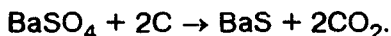
Проводят пробу на полноту осаждения (т.е. на избыток осадителя Ba^{2+}): несколько капель отстоявшегося раствора над осадком переносят стеклянной палочкой на часовое стекло и вводят 1–2 капли 10%-ного раствора H_2SO_4 . Через 10–15 мин пробу просматривают под лампой на темном фоне. При наличии избытка ионов Ba^{2+} заметны мелкие кристаллики белого осадка (муть) BaSO_4 . Если мути на стекле не образуется, необходимо добавить в стакан еще 2–5 мл BaCl_2 и снова оставить осадок вызревать. Отстоявшийся осадок отфильтровывают через плотный беззольный фильтр

* В зависимости от степени помутнения раствора при слабом помутнении требуется менее 2 мл осадителя, при сильном – до 10 мл.

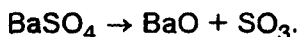
(синяя лента), предварительно обработанный кипящей дистиллированной водой для уменьшения пор. Каждую порцию фильтрата просматривают на темном фоне на содержание осадка и в случае необходимости перефильтровывают. Прозрачный фильтрат выбрасывают.

Осадок промывают холодной водой, подкисленной HCl, декантацией в стакане. Затем осадок переносят на фильтр и продолжают промывать на фильтре чистой холодной дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl^- с AgNO_3 , подкисленным азотной кислотой.

Фильтрат с осадком подсушивают на воронке, помещают в тарированный фарфоровый тигель, медленно озоляют на плитке во избежание восстановления части BaSO_4 до сульфида по реакции



Далее осадок прокаливают при температуре 700–750°C (темно-красное каление) до постоянной массы. При температуре выше 800°C BaSO_4 разлагается:



По массе прокаленного осадка BaSO_4 вычисляют содержание SO_3 :

$$\% \text{SO}_3 = m \cdot 0,343 \cdot 100 / a,$$

где m – масса прокаленного осадка, г; 0,343 – коэффициент пересчета BaSO_4 в SO_3 ; a – навеска почвы, соответствующая аликвоте, г.

Реактивы. 1. 10%-ный раствор BaCl_2 .

2. HCl (плотность 1,19).

3. Индикатор метиловый красный, 0,1%-ный спиртовой раствор.

4. 1%-ный раствор AgNO_3 .

5. 10%-ный раствор H_2SO_4 .

6. HNO_3 (плотность 1,4).

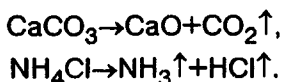
4.5. ДРУГИЕ СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЧВЫ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ И НАТРИЯ

4.5.1. Разложение почвы спеканием

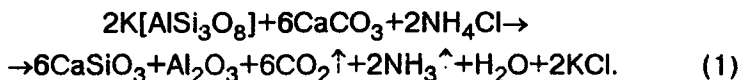
В разделе 4.4.1 было показано, что некоторые компоненты валового состава почвы (R_2O) не могут быть определены при сплавлении почвы, так как в качестве плавней вносится большое количество R_2CO_3 . Поэтому R_2O определяют в отдельной пробе почвы, где разрушение кристаллической решетки минералов выполняют иным способом – путем спекания почвы.

Реакция спекания относится к реакциям в твердой фазе, т.е. к таким реакциям, в которых как исходные, так и конечные продукты твердые. При спекании разрыхляется кристаллическая решетка минералов, и происходит диффузия ионов щелочных металлов в глубь решетки. В результате образуется пористая масса – спёк, которая легко разлагается кислотами.

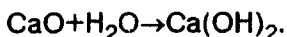
В процессе нагревания почвы со смесью карбоната кальция и хлорида аммония происходит их термическое разложение:



Образующийся оксид кальция взаимодействует с кремнеземом, силикатами и алюмосиликатами с образованием силиката кальция; часть элементов переходит в оксиды, а щелочные и отчасти щелочноземельные элементы – в хлориды. Например, для ортоклаза реакция имеет вид



При выщелачивании спёка водой в раствор переходят хлориды щелочных металлов, большое количество хлорида кальция и гидроксида кальция, образующегося при взаимодействии оксида кальция с водой:



Остальные компоненты спекса в воде не растворяются. Кальций осаждают в виде оксалата или карбоната кальция, а щелочные металлы остаются в растворе. Их определяют на пламенном фотометре или химическими методами, предварительно переведя их в хлориды.

Спекание почвы проводят либо в платиновых, либо в фарфоровых тиглях.

Спекание в платиновых тиглях. На аналитических весах взвешивают 0,5 г почвы, растертой до пудры (см. разд. 3.2), на технических весах — 0,5 г NH_4Cl , предварительно очищенного возгонкой от примесей щелочных металлов. Тщательно растирают почву с хлористым аммонием в агатовой или яшмовой ступке.

На технических весах взвешивают 4 г CaCO_3 .^{*} Около 0,5 г отделяют для подушечек, а оставшуюся часть карбоната кальция тщательно, небольшими порциями, растирают в ступке со смесью почвы и NH_4Cl . Чтобы не было потерь почвы, под ступку подкладывают лист глянцевой бумаги (черной или цветной), с которой легко собрать просыпавшиеся частицы вновь в ступку. Ступка должна быть просторной.

Тщательное перемешивание почвы с тонко измельченными реагентами путем длительного (не менее 15–20 мин) растирания — основное условие успешного разложения почвы спеканием.

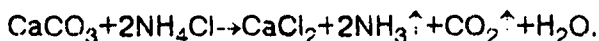
На дно сухого и чистого платинового тигля укладывают подушечку из CaCO_3 толщиной около 2 мм и смесь почвы с солями. Оставшимся количеством CaCO_3 дважды "обмывают" ступку и пестик, высыпая затем эту соль в тигель в виде верхней подушечки. Оставшиеся на ступке и пестике крупинки соли сметают в тигель мягкой кисточкой.

Одновременно в другой платиновый тигель помещают смешанные растиранием в ступке такие же количества NH_4Cl и CaCO_3 для проведения контрольного опыта на чистоту реактивов, а также для учета того количества щелочных металлов, которое в процессе последующего анализа будет извлечено горячей водой из стекла посуды.

^{*} Для почв, богатых железом, количество CaCO_3 увеличивают для предотвращения прилипания спекса к платине.

Смесь уплотняют легким постукиванием тигля по столу, плотно закрывают крышкой, вставляют в отверстие куска асбестового картона так, чтобы свободная от смеси часть тигля была выше асбеста. Нагревание проводят над газовой горелкой (при этом пламя должно находиться на расстоянии около 20 см от дна тигля) или в муфельной печи. В течение первых 20–30 мин температура внутри тигля не должна превышать 300°C, так как иначе произойдет потеря NH_4Cl вследствие его возгонки. Время от времени крышку тигля поднимают и осматривают. На ней не должно быть белого налета NH_4Cl , белый дымок его не должен выделяться, в противном случае нагрев следует уменьшить.

При слабом нагревании хлорид аммония взаимодействует с углекислым кальцием:



Слабое нагревание ведут до прекращения выделения аммиака (до исчезновения запаха). Окончательный контроль за выделением аммиака проводят с помощью стеклянной палочки, смоченной концентрированной HCl : в присутствии аммиака около палочки, поднесенной к крышке тигля, образуется белый дымок NH_4Cl .

По окончании выделения аммиака усиливают нагрев нижней части тигля, доведя его до светло-красного каления, т.е. до температуры 900–1000°C. При такой температуре происходит разложение CaCO_3 на CaO и CO_2 . Образовавшийся оксид кальция соединяется с кремнеземом, а хлорид аммония взаимодействует с кальцием (натрием) (см. реакцию (1)).

Нагревание при высокой температуре продолжают 1 ч и более, пока спекшаяся масса не отделится от стенок тигля. После этого дают тиглю охладиться и переносят спёк в фарфоровую чашку диаметром 11–13 см. Обычно спёк легко и полностью отделяется от стенок тигля. Если же частицы спёка остаются в тигле, в него наливают горячую дистиллированную воду, дают немного постоять, отделяют приставшие частицы стеклянным микрошпателем и присоединяют

их к спеку в чашке. Тигель, крышку и шпатель тщательно обмывают над чашкой горячей водой.

Приливают в чашку 50 мл горячей дистиллированной воды и осторожно разминают спёк стеклянным пестиком, пока он весь не превратится в мелкий порошок. Перемешанную измельченную массу нагревают на водяной бане и после остывания декантируют жидкость через рыхлый фильтр (красная лента) диаметром 9 см, собирая фильтрат в термостойкий стакан с меткой, отвечающей объему 300 мл.

При обработке спёка водой CaO превращается в растворимый гидроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который поглощает CO_2 воздуха, вследствие чего на поверхности жидкости образуется пленка нерастворимого в воде CaCO_3 .

Выщелачивание спёка в чашке (обработкой его горячей водой в объеме около 50 мл) повторяют еще 2–3 раза, промывая фильтр с попавшими на него при декантации частицами спёка небольшими порциями (приблизительно 10 мл) горячей воды; при этом основная масса спёка должна оставаться в чашке.

Промывание ведут до слабой опалесценции пробы фильтрата от AgNO_3 , подкисленного HNO_3 . Поскольку хлориды щелочных металлов хорошо растворимы, нет необходимости в длительной промывке, и можно ограничиться объемом фильтрата (вместе с промывными водами), равным 250–300 мл.

При обработке спёка водой в раствор переходят KCl , NaCl , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, а также серная кислота, содержащаяся в почве. Ее осаждают – нагревают раствор до 70–80°C с добавлением 2–3 капель 10%-ного раствора BaCl_2 . Если осадок незаметен, значит, серы в растворе мало и следует ограничиться этим количеством Ba^{2+} . Если вы-

* Остаток спёка в чашке используют для проверки полноты спекания: наливают в чашку произвольное количество 10%-ного раствора HCl , нагревают 10–15 мин на бане. Если после этого осадок целиком превращается в белые хлопья $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или если заметны единичные крупинки железистых минералов (не содержащих R_2O), спекание выполнено хорошо. При наличии песчинок, хрустящих частиц породы процедуру надо повторить с новой навеской.

падает осадок $BaSO_4$, добавляют еще несколько капель $BaCl_2$ для полноты выделения серы.

Не отфильтровав осадок $BaSO_4$, в раствор приливают реагенты для осаждения солей Ca и Ba: концентрированный NH_4OH до сильного запаха аммиака, затем 50 мл слегка нагретого 10%-ного раствора карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$. Раствор доводят до кипения и кипятят при помешивании 5 мин, чтобы разложился гидрокарбонат кальция $Ca(HCO_3)_2$:



Стакан с объемистым осадком ($CaCO_3$, $BaCO_3$, $BaSO_4$) ставят на водяную баню на 30 мин для вызревания осадка, после чего фильтруют через рыхлый фильтр (белая лента) диаметром 9–11 см. Осадок на фильтре 4–5 раз промывают небольшими (меньше 10 мл) порциями горячей дистиллированной воды, прокипяченной для удаления CO_2 (во избежание повторного растворения осадка углекислых солей), до отрицательной реакции на Cl^- .

Фильтрат вместе с промывными водами доводят до определенного объема (например, 500 мл) и используют для пламенно-фотометрического определения K и Na (см. разд. 4.5.3).

Если же планируется определение K и Na методами классической аналитической химии (например, гравиметрическое определение суммы K и Na в форме их хлоридов с последующим определением калия кобальтинитритным или перхлоратным методом и расчетом натрия по разности), необходимо более тщательное освобождение от примесей, и тогда с фильтратом после осаждения кальция поступают так, как это описано в разд. 4.5.4–4.5.6.

Спекание в фарфоровых тиглях. На аналитических весах берут навеску 0,5 г растертой до пудры почвы и переносят в агатовую или яшмовую ступку. Добавляют 0,5 г NH_4Cl (навеску берут с точностью до 0,1 г) и тщательно перемешивают смесь пестиком. На кальке отвешивают на технических весах 2 г $CaCO_3$, порциями добавляют его к смеси в ступке. Каждую порцию $CaCO_3$ тщательно перетирают с почвой и хлоридом аммония. Чтобы при нагревании почва

не взаимодействовала с глазурью тигля, на дно фарфорового тигля высотой 4–5 см помещают 3–4 вырезанных по размеру дна кружочка фильтрованной бумаги, пропитанной гидроксидом алюминия и высушенной. Затем в тигель помещают конус из такой же бумаги, и в него осторожно переносят из ступки перетертую смесь почвы с солями. Содержимое конуса уплотняют, осторожно постукивая тиглем о поверхность стола. Ступку и пестик протирают небольшим количеством (приблизительно 0,5 г) CaCO_3 , чтобы не потерять частичек почвы, и переносят эту соль из ступки в конус, распределяя поверх смеси почвы с солями.

Тигель ставят в холодную муфельную печь, постепенно нагревают ее до 200–300°C (такую температуру измеряют ртутным термометром) и выдерживают 30 мин. Затем термометр удаляют, нагрев увеличивают и в течение 1–1,5 ч почву спекают при температуре 750–800°C (переход от темно-красного к светло-красному калению).

Извлекают тигель из муфеля и дают ему охладиться до комнатной температуры. После этого спёк стеклянным микрошпателем и, если необходимо, небольшим количеством горячей дистиллированной воды полностью извлекают из тигля и без потерь переносят в стакан емкостью 300 мл. Тигель несколько раз обмывают горячей водой над стаканом.

Приливают в стакан 25–50 мл горячей воды и помещают его на 15–20 мин на горячую водяную баню. Частицы спёка разминают стеклянным пестиком, не вынимая его из стакана. Если они разминаются с трудом, нагревание на бане делают более продолжительным. Спёк должен превратиться в рыхлую гомогенную массу, после чего содержимое стакана фильтруют через рыхлый фильтр (белая лента), оставляя осадок в стакане. Фильтрат собирают в стакан емкостью 500 мл. Осадок в стакане 8–12 раз промывают хорошо прокипяченной (без CO_2) дистиллированной водой порциями по 25–30 мл, не взмучивая основной массы осадка при сливании промывной жидкости на фильтр.

Фильтрат проверяют на присутствие иона Cl^- (пробы с 1%-ным AgNO_3). Слабая опалесценция допустима.

Промытый осадок проверяют на полноту спекания (как описано в первом варианте спекания) и отбрасывают.

Фильтрат в стакане нагревают до 70–80°C, добавляют 1–2 капли фенолфталеина и по каплям, при перемешивании стеклянной палочкой, вводят 25%-ный NH_4OH до явно розовой окраски индикатора. Приливают 35 мл 10%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, перемешивают, кипятят 2 мин и оставляют раствор с осадком на 30 мин на горячей водяной бане. Охладив стакан до комнатной температуры, отфильтровывают осадок через рыхлый фильтр (белая лента). Фильтрат собирают в мерную колбу на 500 мл. Осадок промывают 8–10 раз хорошо прокипяченной горячей дистиллированной водой, собирая промывные воды в ту же колбу.

Осадок отбрасывают. Раствор в колбе после охлаждения до комнатной температуры доливают до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В растворе определяют калий и натрий методом пламенной фотометрии (см. разд. 4.5.3).

Реактивы. 1. «Х.ч.» NH_4Cl , дополнительно очищенной возгонкой от следов R_2O . На электроплитку помещают платиновую чашку с NH_4Cl . Чашку сверху накрывают холодильником – плоскодонной колбой, на 1/3 заполненной холодной водой. Горло колбы зажимают штативом. Подогревают хлорид аммония до 300–350°C, при этом он возгоняется и оседает на колбе в виде кристаллов, откуда их время от времени собирают шпателем.

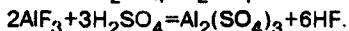
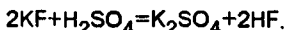
2. «Х.ч.» CaCO_3 , свободный от следов R_2O .
3. 1%-ный раствор AgNO_3 .
4. HNO_3 (плотность 1,4).
5. 10%-ный раствор BaCl_2 .
6. 25%-ный раствор NH_4OH .
7. 10%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
8. Суспензия для пропитки фильтров, используемых при спекании в фарфоровых тиглях. В 200 мл 0,02 н. раствора HCl растворяют при нагревании до 50–60°C 100 г сернокислого алюминия, осторожно добавляя его маленькими порциями. При необходимости раствор фильтруют. Приливают небольшими порциями 10%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до выпадения обильного осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$, а затем еще 1–2 мл. Суспензию охлаждают до комнатной температуры и сливают с осадка прозрачную жидкость. Осадок в стакане 2 раза промывают горячей дистиллированной водой, каждый раз давая жидкости отстояться и сливая ее с осадка. Полученной суспензией пропитывают бумажные фильтры (синяя лента). Во влажном виде фильтр сворачивают в виде конуса (по форме тигля) и подсушивают в сушильном шкафу. Пропитку лучше выполнить дважды.

4.5.2. Разложение почвы плавиковой кислотой

Фтористоводородная (плавиковая) кислота H_2F_2 при нагревании разрушает почвенные алюмосиликаты. Реакция (на примере ортоклаза) имеет вид



Образующийся четырехфтористый кремний SiF_4 при выпаривании выделяется из раствора в виде газа. В присутствии серной кислоты фториды металлов разлагаются и переходят в сульфаты с выделением фтористого водорода HF:



Приступая к определению, следует учесть, что плавиковая кислота весьма агрессивна. Разложение почвы плавиковой кислотой нужно проводить только в вытяжном шкафу при обязательном условии безупречно действующей вытяжной системы. Руки аналитика должны быть защищены резиновыми перчатками, лицо – защитной маской из оргстекла. Стекла вытяжного шкафа для защиты от разъедающих паров следует покрыть слоем вазелина.

Средства первой помощи при ожогах плавиковой кислотой – 3%-ный раствор NH_4OH или 10%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а также суспензия MgO .

Ход анализа

На аналитических весах взвешивают 0,500 г почвы, растертой до состояния пудры в агатовой ступке, и переносят во взвешенную платиновую или тефлоновую чашку емкостью 50–75 мл. Помещают чашку с почвой в муфельную печь и прокаливают 1–2 ч при температуре 400–450°C для разрушения органического вещества.

После охлаждения прокаленную почву увлажняют 2–3 каплями дистиллированной воды (чтобы не распылялась), а затем добавляют 10 капель концентрированной серной кислоты, смешивая ее с почвой круговыми движениями чашки.

Переносят чашку в вытяжной шкаф и, отмерив с помощью полиэтиленового или тефлонового стаканчика 20 мл плавиковой кислоты, с большой осторожностью приливают ее к почве. При этом смесь в чашке сильно разогревается, плавиковая кислота обильно испаряется. Содержимое чашки перемешивают круговыми движениями, взяв за край щипцами с наколочниками из резиновых трубок. Чашку в вытяжном шкафу помещают на электроплитку с закрытой спиралью и осторожно выпаривают жидкость до появления густых белых паров серного ангидрида SO_3 . Нагревание не должно быть сильным, иначе содержимое чашки может разбрызгиваться.

Закончив выпаривание первой порции H_2F_2 , чашку снимают с плитки, охлаждают под тягой и добавляют еще 10 или 20 мл H_2F_2 . Снова перемешивают содержимое чашки круговыми движениями и снова нагревают до обильного выделения паров SO_3 .

После того как силикаты разложились полностью, увеличивают нагрев плитки или переносят платиновую чашку на газовую горелку (но не в восстановительную часть пламени, см. разд. 2.6). Нагрев постепенно увеличивают до темно-красного каления дна чашки и продолжают его до прекращения выделения паров SO_3 и побеления остатка. При этом происходит окончательное удаление плавиковой и серной кислот.

Чашку охлаждают, осадок растворяют в небольшом количестве подкисленной воды и подогревают 5–10 мин на плитке для растворения всех солей. Раствор фильтруют через маленький рыхлый фильтр (белая лента), собирая фильтрат в мерную колбу на 50 мл. Фильтр несколько раз промывают горячей водой, доводят водой до метки, перемешивают и используют для определения калия и натрия на пламенном фотометре (см. разд. 4.5.3).

Реактивы. 1. Плавиковая кислота H_2F_2 . В продажу поступает 40%-ный водный раствор H_2F_2 трех квалификаций: чистая (ч.), чистая для анализа (ч.д.а.) и особой чистоты (о.ч.). Кислота может быть загрязнена железом, HCl , SO_2 , органическими примесями. Для проверки чистоты отбирают в тефлоновый или полиэтиленовый стаканчик 20 мл H_2F_2 и переносят во взвешенную платиновую чашку, в которую предварительно помещают 5 капель концентрированной H_2SO_4 , досуха выпаривают в вытяжном шкафу на водяной бане, затем остаток осторожно прокаливают на открытом огне до постоянной массы. Для кислоты квалификации «ч.д.а.» масса осадка должна быть не более 1 мг. В противном случае кислота нуждается в очистке перегонкой или необходима «холостая проба» на калий и натрий. Хранят плавиковую кислоту в сосудах из церезина или полиэтилена при температуре не выше 25–30°C.

2. «Х.ч.» H_2SO_4 (плотность 1,84).

4.5.3. Калий и натрий почв.

Пламенно-фотометрическое определение

Ат.м. $\text{K}=39,10$. Мол.м. $\text{K}_2\text{O}=94,20$.
Ат.м. $\text{Na}=23,00$. Мол.м. $\text{Na}_2\text{O}=62,00$.

Среднее содержание калия в почвах составляет 1,36% при среднем содержании его в литосфере 1,2%, натрия – соответственно 0,63 и 2,0%.

В верхних горизонтах большинства незасоленных почв Европейской территории страны количество калия колеблется от 0,5 до 1% (в пересчете на K_2O – от 1,3 до 2,4%), натрия – от 0,2 до 0,7 (в пересчете на Na_2O – от 0,6 до 1,9%). В незасоленных почвах калий и натрий в основном (до 99%) находятся в кристаллических решетках первичных

и вторичных алюмосиликатов -- полевых шпатов, фельдшпатитов, слюд, гидрослюд. Так, калий входит в состав калиевых полевых шпатов: ортоклаза, микроклина, адуляра, имеющих общую формулу $K[AlSi_3O_8]$, фельдшпатита лейцита $K[AlSi_2O_6]$ и слюд: мусковита $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, биотита, флогопита, а также гидрослюд: гидромусковита, иллита. Натрий входит в состав полевого шпата альбита $Na[AlSi_3O_8]$, кальциево-натровых плагиоклазов и анальцима $Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$. Совместно калий и натрий присутствуют в составе фельдшпатита нефелина $Na_3K[AlSiO_4]_4$ и полевого шпата санидина $(K,Na)[AlSi_3O_8]$.

Общим для всех незасоленных почв является преобладание валового содержания калия над натрием, очень малое количество подвижных форм этих элементов (приблизительно 1% от валового содержания) и закономерное распределение щелочных металлов по гранулометрическим фракциям: количество калия непрерывно возрастает с уменьшением размеров частиц, достигая максимума в илистой фракции, что обусловлено присутствием в этой фракции слоистых минералов с повышенным содержанием калия, максимальное же содержание натрия приходится на пылеватые фракции.

Иная картина складывается в почвах, содержащих легко-растворимые соли. Почвы аккумулятивных ландшафтов накапливают преимущественно натриевые, а не калиевые соли. В почвенных растворах солончаков количество натрия обычно в десятки и сотни раз превышает количество калия. Натрий встречается в виде галита $NaCl$, гидрогалита $NaCl \cdot 2H_2O$, тенардита Na_2SO_4 , мирабилита $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, глауберита $Na_2Ca(SO_4)_2$, соды $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и др. Из водорастворимых минералов, содержащих калий, известны карналлит $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, каинит $KMg(Cl SO_4) \cdot 3H_2O$, полигалит $K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$.

Специфика калия и натрия проявляется также в зональном распределении обменных K^+ и Na^+ . Обменный Na^+ присутствует в значительных количествах только в солонцах, солонцеватых и засоленных почвах, что связано с современным или имеющим место в прошлом присутствием ра-

створимых натриевых солей в почве или почвообразующей породе. Доля обменного натрия может составлять с солонцах более 25% от суммы обменных оснований. Его присутствие резко ухудшает физические свойства почв, обуславливает их щелочную реакцию, подвижность органических и минеральных коллоидов и вследствие этого — текстурную дифференциацию профиля.

Обменный калий в различных почвах распределяется более равномерно, его содержание зависит от содержания слюдяных минералов и от емкости катионного обмена (ЕКО). В богатых калийными минералами почвах содержится до 0,5 мг-экв K^+ /100 г почвы, что составляет до 1–5% от ЕКО. Это создает необходимые условия для калийного питания растений, поскольку обменный K^+ им доступен.

Принцип метода пламенной фотометрии рассмотрен в разд. 2.8. Определение калия и натрия на пламенном фотометре проводится более точно и просто по сравнению с определением других компонентов почвы благодаря высокой чувствительности метода к K и Na , а также в связи с возможностью использовать относительно низкотемпературные, а потому более удобные в работе источники пламени — светильный газ или пропан в смеси с воздухом. Кроме того, при обработке спектра, описанной в разд. 4.5.1 и 4.5.2, исключается влияние мешающих примесей. Однако следует помнить, что прямая пропорциональность между концентрацией элемента в анализируемом растворе и интенсивностью излучения, регистрируемого прибором, сохраняется лишь в узкой области концентраций.

Техника работы на приборах разных марок существенно различается, поэтому подготовка прибора к работе и непосредственные измерения должны выполняться строго по инструкции, прилагаемой к прибору, и под наблюдением ответственного лица. Перед измерениями следует отрегулировать давление воздуха, обеспечивающее засасывание раствора в распылитель, доступ газа и силу пламени, выбрать параметры чувствительности прибора, подобрать светофильтр и интенсивность посторонних источников света, провести фотоэлектрическую компенсацию.

Ход анализа

Стандартные растворы, содержащие калий и натрий в количестве от 5 до 100 мкг/мл, и анализируемые растворы наливают в стеклянные или полиэтиленовые стаканчики. Прибор настраивают на определение одного из элементов и измеряют интенсивность излучения определяемого элемента по шкале прибора сначала в эталонных, а затем в испытуемых растворах. Эталонные растворы вводят в распылитель прибора в порядке увеличения концентрации, поэтому распылитель при переходе от одного раствора к другому не промывают. При анализе испытуемых растворов распылитель каждый раз промывают дистиллированной водой. В конце работы проверяют стабильность работы прибора по эталонным растворам.

Затем в такой же последовательности проводят определение второго элемента.

Эталонные растворы должны кроме определяемого элемента содержать и другие вещества в количествах, характерных для исследуемых растворов. По окончании эталонных измерений строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс концентрации растворов (мг/л), а по оси ординат – интенсивности излучения (показания на шкале прибора).

При анализе исследуемых растворов их вводят в пламя, снимают показания по шкале и находят по графику концентрацию определяемого элемента.

Проверку калибровочного графика или его отдельных точек делают тем чаще, чем менее стабильны условия возбуждения пламени (давление воздуха и газа, подсасывание аэрозоля и т.д.), но не реже, чем через 8–10 мин.

Расчет

Содержание K_2O (Na_2O) вычисляют по формуле

$$\%K_2O(Na_2O) = \frac{mV \cdot 100}{a \cdot 1000 \cdot 1000},$$

где m – концентрация $K_2O(Na_2O)$, найденная по графику, мг/л; V – объем мерной колбы, в которой находится раствор, соответствующий исходной навеске, мл; a – навеска почвы, г; 1000 – коэффициент пересчета концентрации R_2O на 1 мл; 1000 – коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

Реактивы. 1. Основной эталонный раствор с содержанием K_2O 1 мг/мл. Навеску 1,583 г «х.ч.» KCl , высушенного до постоянной массы при температуре $105^\circ C$, помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в 400–500 мл дистиллированной воды, доводят до метки и перемешивают.

2. Основной эталонный раствор с содержанием Na_2O 1 мг/мл. Навеску 1,886 г «х.ч.» $NaCl$, высушенного до постоянной массы при $105^\circ C$, растворяют так же, как в п. 1.

3. Серия рабочих эталонных растворов. В мерные литровые колбы из бюретки приливают объемы основных эталонных растворов, приведенные в табл.3, и дистиллированную воду до метки. Растворы перемешивают.

Таблица 3. Содержание $K_2O(Na_2O)$ в эталонных растворах

| N рабочего эталола | Объем раствора, мл | Содержание $K_2O(Na_2O)$, мг/л | N рабочего эталола | Объем раствора, мл | Содержание $K_2O(Na_2O)$ мг/л |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 5 | 5 | 4 | 50 | 50 |
| 2 | 10 | 10 | 5 | 75 | 75 |
| 3 | 25 | 25 | 6 | 100 | 100 |

Концентрацию эталонных растворов следует проверить хико-аналитическими методами (см.разд. 4.5.5 и 4.5.6).

4.5.4. Гравиметрическое определение суммы хлоридов калия и натрия

Хорошая растворимость солей калия и натрия позволяет очистить их от других элементов, перешедших в раствор при выщелачивании спёка, в частности от щелочноземельных металлов, осадив последние в форме карбонатов или оксалатов. Поскольку оставшиеся в растворе катионы щелочных металлов присутствуют там с различными анионами, выпаривание раствора дало бы осадок смешанного состава. Поэтому для гравиметрического определения суммы калия

и натрия их переводят в хлориды путем многократного высушивания, растворения в воде, обработки соляной кислотой и прокаливанием. Имея чистый осадок RCI и определив содержание одного из щелочных металлов (чаще калия), второй (натрий) определяют по разности.

В принципе химико-аналитическое гравиметрическое определение калия является более точным (хотя и гораздо более трудоемким), чем пламенно-фотометрический экспресс-метод, и поэтому может применяться для контроля результатов последнего.

Ход анализа

В связи с высокими требованиями к чистоте реактивов параллельно с основным определением анализируют холостую пробу.

Фильтрат после отделения осадка, содержащего CaCO_3 , BaCO_3 и BaSO_4 (см. разд. 4.5.1), вместе с промывными водами (или соединенные фильтраты, если осадок был подвергнут переосаждению) упаривают в стакане на электроплитке до объема примерно 50 мл.

Переносят раствор в прокаленную и взвешенную плоскостонную платиновую чашку с носиком, имеющую диаметр около 50 мм (масса такой чашки около 22 г). Стенки стакана 2–3 раза обмывают над чашкой маленькими порциями горячей дистиллированной воды.

Раствор выпаривают досуха на водяной бане (чтобы предохранить платину от загрязнения, в качестве бани лучше использовать термостойкий химический стакан подходящего диаметра, а воду брать дистиллированную). Кольцо бани следует обернуть узкой полоской чистой прочной бумаги. Сухой остаток держат на бане еще 30 мин, а потом прокаливают для удаления аммонийных солей в муфеле при температуре не выше 525°C (начало темно-красного каления) во избежание потери щелочных металлов.

Прокаливание можно вести и над газом, используя грибовидную горелку (с мелкими отверстиями, как в дырчатой

головке душа). Чашку помещают на фарфоровый угольник, закрепленный на штативе, а горелку держат рукой, перемещая ее так, чтобы нагревались как дно, так и стенки чашки. Нагрев все время должен быть очень слабым, для этого пламя не должно касаться платины. Аммонийные соли должны выделяться в виде слабого белого дымка. При таком нагревании они полностью удаляются в течение 30 мин. После этого усиливают нагревание и постепенно доводят до температуры, при которой дно чашки становится красным (525°C, но не выше!).

Охладив полученный осадок хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, приступают к его очистке от следов кальция и бария. Для этого прокаленный осадок в чашке растворяют в 15–20 мл горячей дистиллированной воды. Приливают 2–3 капли 25%-ного NH_4OH , 3–4 капли 4%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 3–5 капель 10%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Накрытую стеклом чашку выдерживают на водяной бане 1 ч.

Осадок CaC_2O_4 и BaCO_3 фильтруют через плотный (синяя лента) фильтр диаметром 7 см, предварительно обработанный кипящей дистиллированной водой для уменьшения размера пор. Фильтрат собирают в стаканчик на 50–100 мл. Осадок и фильтр 5–6 раз промывают горячей дистиллированной водой, содержащей немного оксалата аммония, затрачивая на каждое промывание не более 2–3 мл промывной жидкости. (Чтобы таким количеством хорошо промыть фильтр, носик промывалки должен быть хорошо оплавлен и давать исключительно тонкую струйку).

Фильтрат снова переносят в платиновую чашку и снова выпаривают на бане, а затем прокаливают при 525°C для разрушения избытка оксалата аммония и удаления внесенных аммонийных солей. После охлаждения прокаленный осадок растворяют в минимальном количестве (2–3 мл) горячей дистиллированной воды, добавляют 3–4 капли «х.ч.» HCl (плотность 1,19), чтобы перевести карбонаты щелочных металлов в хлориды. Выпаривают раствор, и осадок растворяют в 2–3 мл воды. Если заметны частицы угля (образовавшегося при неполном сгорании $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), раствор

снова подкисляют HCl, выпаривают и прокаливают, повторяя эти процедуры до полного сгорания угля.

Освобожденный от угля осадок растворяют в небольшом количестве воды. Снова отфильтровывают через маленький (5,5–7 см) плотный фильтр, который промывают 5–6 раз горячей дистиллированной водой, упаривают фильтрат до 2–3 мл, прибавляют 4 капли концентрированной HCl, а затем, хорошо смочив этим кислым раствором стенки чашки, выпаривают ее содержимое на водяной бане досуха. Если осадок чисто белого цвета и состоит из хорошо выраженных кристаллов, очистку можно считать законченной. В противном случае смачивание водой и HCl и сушку повторяют.

Закрыв чашку часовым стеклом, ее дно осторожно подогревают над горелкой, держа горелку в руке и непрерывно перемещая пламя. Пламя не должно касаться платины. Такое осторожное нагревание ведут до начала плавления хлоридов. После этого чашку ставят в эксикатор, охлаждают 20 мин и взвешивают.

Гигроскопичность осадка (расплывание его при стоянии на воздухе) указывает на неполное отделение кальция или присутствие в осадке лития. Желтоватый цвет осадка может быть обусловлен неполным сгоранием щавелевой кислоты или примесью железа в соляной кислоте. Во всех случаях следует провести дополнительную очистку осадка.

Из массы KCl+NaCl вычитают их содержание в контрольном опыте, проведенном с внесением всех использованных в рабочем опыте реактивов в тех же количествах.

Расчет

Содержание KCl+NaCl вычисляют по формуле

$$\%(KCl+NaCl)=m \cdot 100/a,$$

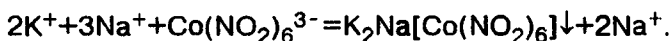
где m – масса хлоридов (за вычетом их содержания в холостой пробе), г; a – навеска почвы, г.

Взвешенный осадок растворяют в воде и проводят определение K_2O и Na_2O одним из методов, описанных ниже.

- Реактивы. 1. «Х ч.» HCl (плотность 1,19).
 2. 4%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.
 3. 10%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
 4. 25%-ный (концентрированный) раствор NH_4OH , свободный от CO_2 и других примесей.

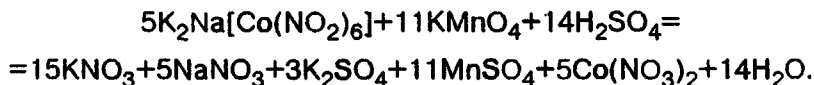
4.5.5. Объемное определение калия

Кобальтинитритный метод. Кобальтинитрит натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ образует с ионом калия желтый мелкокристаллический осадок по реакции



Выделение осадка идет в нейтральной или кислой (уксусно-кислой) среде. Осадок хорошо растворим в минеральных кислотах и в щелочах. Определению калия мешает ион NH_4^+ , который дает с кобальтинитритом такой же осадок, как и калий.

Метод чаще всего применяют в объемном варианте, окисляя полученное соединение перманганатом калия, добавляемым в избытке:



Избыток перманганата восстанавливают щавелевой кислотой, добавляемой также в избытке, в строго отмеренном количестве, а излишек щавелевой кислоты разрушают обратным титрованием перманганатом.

Метод позволяет определить калий в присутствии в растворе других ионов (исключая аммоний). Недостаток метода – непостоянство состава получаемого осадка кобальтинитрита (разное соотношение K:Na) в зависимости от условий осаждения.

Ход анализа

Взвешенный осадок хлоридов калия и натрия в платиновой чашке растворяют в 10–20 мл дистиллированной воды. Если осадок большой и (или) если планируется прямое оп-

ределение натрия, объем раствора доводят в мерной колбе до 50–100 мл и калий определяют в аликвоте. Если осадок незначителен и натрий будет определяться по разности, раствор используют целиком. Из платиновой чашки его переносят, смывая водой, в фарфоровую чашку (это делают потому, что впоследствии осадок энергично растирают, и платиновая чашка может попортиться) на 25 или 50 мл и выпаривают на бане досуха.

Остаток в фарфоровой чашке растворяют в 10 мл дистиллированной воды и добавляют 5 мл 10%-ного раствора кобальтинитрата натрия. Содержимое чашки тщательно перемешивают стеклянной палочкой без каучукового наконечника и упаривают на слабокипящей водяной бане до пастообразного состояния. Уровень жидкости в чашке при упаривании должен быть выше поверхности бани (т.е. чашка не должна глубоко погружаться), тогда осадок на краях чашки не присыхает к стенкам.

Одновременно в другой чашке выпаривают такие же количества реагентов для контрольного опыта.

После охлаждения к пастообразному осадку добавляют 10 мл 10%-ного раствора уксусной кислоты, тщательно перемешивая. Эту операцию проводят в вытяжном шкафу, так как реакция идет с выделением оксидов азота. Во избежание потерь от разбрызгивания чашку накрывают стеклом. Оставляют чашку в вытяжном шкафу на 20–30 мин, снимают стекло и обмывают его над чашкой дистиллированной водой. Прибавляют еще некоторое количество воды, перемешивают содержимое чашки и после недолгого отстаивания фильтруют под разрежением, используя водоструйный насос, через стеклянный тигель-фильтр N 4. Разрежение регулируют так, чтобы фильтрование шло по каплям, особенно вначале.

Осадок промывают холодной дистиллированной водой сначала декантацией, а затем на фильтре до полного обесцвечивания промывных вод. При промывании нужно следить, чтобы осадок на фильтре не обсыхал и не происходило просасывания воздуха через осадок.

Стеклоанный тигель вместе с промывным осадком опускают в широкий химический стакан емкостью 300 мл, заливают водой так, чтобы она покрыла тигель полностью. Приливают из бюретки 10–25 мл 0,05 н. раствора KMnO_4 (в зависимости от размера осадка) и 10 мл H_2SO_4 (1:1). Объем KMnO_4 (V_1) и нормальность (N_1) записывают. Нагревают стакан до 70–80°C и с помощью стеклянной палочки быстро вращают тигель в жидкости. В случае обесцвечивания раствора добавляют еще 10–20 мл KMnO_4 . Помещают раствор с тиглем на водяную баню и продолжают помешивание для ускорения окисления осадка. Стеклянная пористая пластина фильтра должна побелеть.

Через 5–10 мин после исчезновения осадка на фильтре в стакан приливают из бюретки раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ той же нормальности (N_1') и в том же объеме (V_1'), что и KMnO_4 . Обесцвеченный раствор нагревают до 70–80°C и в горячем состоянии титруют 0,05 н. раствором KMnO_4 до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин (объем перманганата V_2). Так узнают общий объем KMnO_4 , затраченный на окисление кобальтинитрита.

Необходимость повторного применения перманганата вызвана тем, что конец реакции в случае титрования раствора перманганата калия щавелевой кислотой (до обесцвечивания) устанавливается менее точно, чем при титровании щавелевой кислоты перманганатом (до розовой окраски).

Расчет

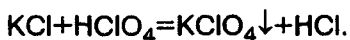
Содержание K_2O вычисляют по формуле

$$\% \text{K}_2\text{O} = [(V_1 + V_2)N_1 \cdot K_T - V_1' N_1'] \cdot 0,083 \cdot 100 / a,$$

где $V_1 + V_2$ – общий объем раствора KMnO_4 . V_1' – объем раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; N и N' – нормальность растворов (0,05 н.); K_T – поправка к титру раствора KMnO_4 ; 0,083 – содержание K_2O в граммах, соответствующее 1 мг-экв KMnO_4 , a – навеска почвы, г

- Реактивы. 1. 10%-ный раствор $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
2. 10%-ный раствор CH_3COOH .
3. H_2SO_4 , разбавленная в соотношении 1:1.
4. 0,05 н. раствор KMnO_4 (приготовление см. разд. 4.4.4).
5. 0,05 н. раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Ампулу фиксаля 0,1 н. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ разбивают в мерную колбу на 2 л.

Перхлоратный метод. Хлорная кислота HClO_4 образует с калием белый кристаллический осадок перхлората калия KClO_4 по реакции



Такой же осадок получается и с натрием, но в отличие от KClO_4 перхлорат натрия растворим в органических растворителях (этиловом, нормальном бутиловом спиртах или в этилацетате), что позволяет отделить его.

Очищенный осадок KClO_4 определяют гравиметрически. Определению мешают ионы NH_4^+ и SO_4^{2-} , но в осадке хлоридов калия и натрия, выделенных из спекта (см. разд. 4.5.4), эти примеси отсутствуют.

Ход анализа

Осадок хлоридов щелочных металлов минимальным количеством дистиллированной воды переносят из платиновой чашки, хорошо обмывая ее, в фарфоровую. Это делают для того, чтобы при последующем механическом растирании осадка перхлората не повредить платину. Добавляют под тягой 10 мл 42%-ного раствора HClO_4 с помощью мерного цилиндра.

Содержимое чашки выпаривают в вытяжном шкафу на водяной или песчаной бане досуха, растворяют в минимальном количестве дистиллированной воды, прибавляют еще 10 мл HClO_4 и снова выпаривают досуха. Такую обработку проводят до появления белых тяжелых паров хлорной кислоты, что служит признаком перехода всех хлоридов в перхлораты.

Чашку с остатком хорошо охлаждают и добавляют 10–20 мл (в зависимости от величины осадка) абсолютного этилового спирта, содержащего 0,2% хлорной кислоты, или столько же этилацетата. (При добавлении спирта к горячей хлорной кислоте возможен взрыв.)

Осадок под слоем растворителя тщательно растирают маленьким стеклянным пестиком для более полного растворения NaClO_4 . Дают чашке немного постоять, после чего жидкость переносят на взвешенный тигель-фильтр N 4 и фильтруют под разрежением. Осадок 2–3 раза декантируют небольшими порциями (3–5 мл) того же растворителя.

Поскольку осадок KClO_4 окклюдирует некоторое количество NaClO_4 , промытый осадок растворяют в минимальном объеме горячей воды, выпаривают раствор на водяной бане досуха и снова экстрагируют осадок новой порцией растворителя.

Декантируют раствор на фильтр, а затем переносят туда и осадок, смывая его тонкой струей растворителя из промывалки. Промывают осадок на фильтре 8–10 раз маленькими порциями (по 1 мл) органического растворителя. Если в качестве растворителя был применен этиловый спирт, то последние его порции должны быть без добавки HClO_4 , чтобы отмыть внесенную хлорную кислоту.

Промытый фильтр с осадком высушивают на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 120–130°C до постоянной массы. Первое просушивание продолжается 1 ч, последующие – по 30 мин.

Расчет

Содержание K_2O рассчитывают по формуле

$$\% \text{K}_2\text{O} = m \cdot 0,339 \cdot 100 / a,$$

где m – масса осадка KClO_4 , г; 0,339 – коэффициент пересчета из KClO_4 в K_2O ; a – навеска почвы, взятая для спекания, г.

Реактивы. 1. 42%-ный раствор хлорной кислоты HClO_4 «ос.ч.» (особой чистоты). При такой концентрации кислота безопасна при хранении и нагревании (в отличие от концентрированной 100%-ной).

2. Абсолютный этиловый спирт с добавлением HClO_4 (0,2 мл на 100 мл спирта).

4.5.6. Определение натрия по разности

Если количество калия определено, содержание натрия находят по разности:

$$\%Na_2O = [\% (KCl + NaCl) - \%K_2O \cdot 1,583] \cdot 0,531,$$

где 1,583 – коэффициент пересчета K_2O на KCl ; 0,531 – коэффициент пересчета $NaCl$ на Na_2O .

4.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЧВЕННЫХ КАРБОНАТОВ

$$\text{Мол.м. } CO_2 = 44,01. \quad \text{Мол.м. } CaCO_3 = 100,09.$$

Одним из показателей валового состава почвы является содержание в ней CO_2 карбонатов. Наличие или отсутствие свободных карбонатов, выявляемое качественной пробой с 10%-ным раствором HCl (характерная реакция "вскипания") – важный диагностический признак почв и их отдельных генетических горизонтов. Присутствие в почве заметных количеств карбонатов препятствует развитию кислотности, а иногда приводит к возникновению щелочности. И то и другое оказывает важное влияние на подвижность многих веществ в почве и на агроэкологические особенности почв.

Помимо того, что определение содержания карбонатов имеет важное самостоятельное значение, этот показатель нужен также для различных пересчетов, необходимых при интерпретации данных о содержании других компонентов валового химического состава почв. Так, чтобы сопоставлять количества кремния, алюминия, железа и других элементов в почвах или их горизонтах, различающихся по содержанию карбонатов, нужно выполнить расчет на бескарбонатную навеску (см.разд. 4.7).

Из карбонатов почти во всех видах почв преобладают карбонаты щелочноземельных элементов RCO_3 , а среди них – $CaCO_3$, представленный минералом кальцитом. иногда арагонитом или люблинитом, а также доломит $CaMg(CO_3)_2$. Магнезит $MgCO_3$ и сидерит $FeCO_3$ встречаются гораздо ре-

же, как и сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или трона $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Последний минерал относится уже не к собственно карбонатам, а к гидрокарбонатам. Другой представитель гидрокарбонатов – $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ – всегда в том или ином количестве присутствует в жидкой фазе всех почв и является важным компонентом их карбонатно-кальциевой системы. В состав этой системы входит кальцит твердой фазы, ионы Ca^{2+} в ППК, CO_2 почвенного раствора и почвенного воздуха, а также компоненты почвенного раствора: Ca^{2+} , CaHCO_3^+ , CaCO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- , H_2CO_3 . Эта система имеет важное значение для почв при их естественной влажности, определяя кислотно-щелочное равновесие и подвижность многих компонентов почвы. В используемых же при химических анализах высушенных образцах эта система разрушается, при этом $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ переходит в карбонат кальция, так что содержание CaCO_3 в сухих образцах несколько завышено.

Максимальное содержание RCO_3 характерно для нижних горизонтов почв, формирующихся на высококарбонатных породах (мел, известняк и пр.); оно может превышать 50% от массы сухой почвы. Карбонатные осадочные породы алюмосиликатного состава, например лессы и лессовидные отложения, обычно содержат не более 20% карбонатов (в пересчете на CO_2 – не более 10%). Распределение карбонатов по профилю почв может быть различным в зависимости от характера почвообразования, поэтому максимум карбонатов может быть приурочен как к почвообразующей породе, так и к расположенному выше иллювиально- или гидrogenно-аккумулятивному горизонту.

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 $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \geq 7,0$. О примерном содержании карбонатов и соответственно о размерах навески для анализа можно судить по характеру вскипания от 10%-ного раствора HCl : сильное и продолжительное вскипание соответствует количеству $\text{CaCO}_3 > 5\%$, явное и кратковременное – 4–3%, слабое и кратковременное –

2–1%, отсутствие вскипания – менее 1%. В последнем случае дополнительно проводят пробу на вскипание при нагревании.

Ацидиметрическое определение карбонатов. Метод основан на разрушении карбонатов титрованным раствором HCl при суточном настаивании почвы с указанным раствором и последующем титровании избытка кислоты щелочью. Этот метод пригоден для почв с высоким содержанием карбонатов (>5%). Концентрация используемой HCl зависит от степени карбонатности почв и составляет от 0,02 н. для почв с содержанием CO₂ менее 15% до 0,2 н. при содержании CO₂ более 20%.

Ход анализа

Навеску почвы 2–5 г помещают в колбу на 750–1500 мл, приливают 500 или 1000 мл 0,02 н. HCl и оставляют стоять в течение суток при периодическом взбалтывании. Пробкой колбу не закрывают. Через сутки проверяют реакцию вытяжки лакмусовой бумагой и, если она кислая, фильтруют жидкость через складчатый фильтр. При отсутствии кислой реакции добавляют еще 100 или 200 мл того же раствора HCl и оставляют еще на сутки.

Из фильтрованной вытяжки берут пипеткой 2–3 пробы по 25 или 50 мл в колбы для титрования, прибавляют 2–3 капли индикатора Гроака и титруют 0,02 н. раствором NaOH до перехода окраски из фиолетово-розовой в зеленую. Параллельно проводят холостое титрование пробы исходной кислоты.

Расчет

Содержание CO₂ в навеске почвы вычисляют по формуле

$$\%CO_2 = (V_1 - V_2)N \cdot 0,044 \cdot 100/a,$$

где V_1 и V_2 – объем щелочи, затраченный на титрование соответственно холостой и рабочей пробы; N – нормальность щелочи; 0,044 – масса в граммах 1 мг-экв CO₂; a – навеска, соответствующая аликвоте, г. Количество CaCO₃ равно:

$$\%CaCO_3 = \%CO_2 \cdot 2,274,$$

2,274 – коэффициент пересчета CO_2 на $CaCO_3$.

Реактивы. 1. 0,02 н. титрованный раствор HCl , приготовленный из фиксанала.

2. 0,02 н. титрованный раствор $NaOH$.

3. Лакмусовая бумага синяя.

4. Смешанный индикатор Гроака (приготовление см. в разд. 4.3.2).

Гравиметрическое определение карбонатов. Метод основан на измерении уменьшения массы образца карбонатной почвы при взаимодействии с кислотой по реакции



Чтобы уменьшить ошибку за счет потери воды, выделяющейся при реакции, используют слабо разбавленную HCl (~1:1), которая удерживает воду.

Ход анализа

На узкой полоске кальки отвешивают на аналитических весах 1–3 г почвы (в зависимости от содержания карбонатов). В маленький стаканчик (25 мл) наливают 7 мл 5 н. раствора HCl , закрывают часовым стеклом и взвешивают на тех же весах.

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 окончании анализа содержимое стаканчика в раковину не выливать!

Расчет

Содержание CO_2 и $CaCO_3$ рассчитывают по формулам

$$\%CO_2 = \frac{(m_1 + a) - m_2}{a} \cdot 100,$$

$$\%CaCO_3 = \%CO_2 \cdot 2,274,$$

где m_1 — масса стаканчика со стеклом и кислотой; a — навеска почвы; m_2 — масса стаканчика со стеклом, кислотой и почвой после удаления CO_2 (все величины в граммах).

Реактивы. 5 н раствор HCl . 410 мл HCl (плотность 1,19) под тягой вливают 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.

4.7. ОБРАБОТКА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ ВАЛОВОГО АНАЛИЗА ПОЧВ

4.7.1. Проверка правильности выполнения анализа и способы выражения результатов

Для первичной обработки данные валового анализа сводят в рабочую таблицу (табл.4), в которой количество вертикальных граф соответствует числу определяемых компонентов: гигроскопическая влажность (ГВ), потеря при прокаливании (ППП), органический углерод, гумус, общий азот, CO_2 (карб), SiO_2 , Fe_2O_3 и другие оксиды, а также сумма компонентов. Целесообразно выделить графы для смешанного осадка оксидов, реально полученного в анализе (R_2O_3^a), и для суммы собственно полуторных оксидов R_2O_3^b (за вычетом примесей — TiO_2 и P_2O_5).

В горизонтальные строки таблицы вписывают с точностью до второго десятичного знака процентное содержание каждого компонента в почвенном образце (поэтому начальные графы таблицы отводят для сведений об образцах). Для каждого образца заполняют несколько строк, соответствующих содержанию компонентов, рассчитанному на: 1) воздушно-сухую почву, 2) абсолютно сухую и 3) прокаленную, а при необходимости — на бескарбонатную, безгумусную и т.п. В первую строку вписывают исходные данные, рассчитанные на *воздушно-сухую навеску*.^{*} Чтобы заполнить вторую строку, цифры в каждой графе первой стро-

^{*} Кроме гигроскопической влажности (ГВ), которую принято рассчитывать только на абсолютно сухую навеску.

ки умножают на коэффициент $K_{ГВ}=100/(100-ГВ)$. Например, при $ГВ=2,03\%$ этот коэффициент составляет 1,002. Для заполнения 3-й строки цифры из 1-й умножают на коэффициент $K_{ОП}=100/(100-ОП)$, где ОП – общая потеря при прокаливании, включающая ГВ и собственно ППП. Например, при $ГВ=2,03\%$ и $ППП=4,81\%$ $K_{ОП}$ соответствует 1,073.

Пересчет содержания компонентов почвы на *абсолютно сухую навеску* необходим для того, чтобы сравнивать по химическому составу почвы с разной гигроскопичностью, пересчет на *прокаленную навеску* – чтобы судить о составе алюмосиликатной части почв, различающихся по содержанию органического вещества и других удаляемых прокаливанием веществ. Иногда в аналогичных целях выполняют пересчет на *безгумусную навеску*. При анализе карбонатных и (или) засоленных почв необходимы также пересчеты на бескарбонатную и бессолевую навески, иначе изменение по профилю количества солей будет мешать сопоставлению компонентов алюмосиликатной части почв.

Для пересчета на *бескарбонатную прокаленную навеску* используют коэффициент $K_{Ca,ППП}=100/(100-ОП-CaO_{(карб.)})$. Поскольку часть вещества, составляющего массу карбонатов (CO_2 карбонатов), уже учтена в величине ППП, в расчет коэффициента включают только CaO карбонатов. В нашем примере (см.табл.4) содержание CO_2 карбонатов составляет 2,00% на воздушно-сухую почву. Для расчета всего количества карбонатов $\%CO_2$ умножают на 2,274 (см.разд. 4.6): $2,00 \cdot 2,274 = 4,55\%$. Из этого количества на долю CaO приходится $4,55 - 2,00 = 2,55\%$. Соответственно коэффициент пересчета на бескарбонатную прокаленную почву в нашем примере составляет

$$\frac{100}{[100-ОП-(CaCO_3-CO_2)]} = \frac{100}{(100-6,84-2,55)} = 1,104.$$

При суммировании компонентов в соответствующей (4-й) строке таблицы из валового содержания CaO также вычитают CaO карбонатов.

Для пересчета на *бессолевую навеску* используют коэффициент $K_{сол}=100/(100-\Sigma_{сол})$, где $\Sigma_{сол}$ – сумма солей,

определенная по плотному остатку водной вытяжки из почвы (в % к исходной почве).

Ориентировочное представление о правильности выполнения валового анализа, т.е. об отсутствии грубых ошибок, можно получить простым суммированием. При полном определении всех макрокомпонентов валового состава их сумма должна быть близка к 100%. (Суммируя, следует помнить, что гумус, азот, CO_2 входят в величину ППП, а Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 и P_2O_5 – в величину смешанного осадка оксидов (R_2O_3^a)).

Для контроля правильности пересчетов суммирование выполняют во всех трех (или более) строках таблицы. В 1-й строке в сумму, кроме всех оксидов минеральной части, включают ГВ и ППП, во 2-й – только ППП, в 3-й – только оксиды. Несмотря на разное число слагаемых, суммы во всех трех строках должны получаться одинаковыми, поскольку количество каждого оксида во 2-й и 3-й строках больше, чем в первой; совокупность прибавок и должна равняться ГВ или ГВ+ППП. Расхождения могут быть лишь за счет округления чисел (при расчете коэффициентов и при умножении на них) и составлять доли процента. Если в каждой строке сумма отличается от 100% не более, чем на 1–1,5% в ту или другую сторону, это говорит об отсутствии грубых ошибок в анализе. При больших отклонениях, т.е. если сумма <98,5 или >101,5%, анализ повторяют.

Сумма, значительно превышающая 100%, получается при плохом промывании осадков или неполном их прокаливании, сумма намного меньше 100% – при потере анализируемого вещества, недостаточном нагревании при определении ППП.

Выше уже отмечалось, что выражение валового состава в виде оксидов элементов – условный прием, к которому прибегают лишь для проверки правильности анализа. Сам по себе валовой анализ не дает представления о форме, в которой химические элементы присутствуют в почве. Поэтому более корректно рассчитывать валовой химический состав почвы в процентах содержания элементов.

Таблица 4. Пример первичной обработки данных валового анализа почвы
(горизонт В₂ чернозема выщелоченного легкосуглинистого)

| ГВ | ППП | C _{общ} | Гу- мус | N _{общ} | CO ₂ (карб) | SiO ₂ | R ₂ O ₃ ^a | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ | R ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | MnO | SO ₃ | Сумма компо- нентов |
|--|------|------------------|------------|------------------|---------------------------|------------------|--|--------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------|------|------------------|-------------------|------|-----------------|---------------------------|
| В процентах на воздушно-сухую почву (I) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2,03 | 4,81 | 0,39 | 0,67 | 0,04 | 2,00 | 75,15 | 9,74 | 1,69 | 0,47 | 0,16 | 7,34 | 9,11 | 3,38 | 0,82 | 1,58 | 1,37 | 0,10 | 0,20 | 99,18 |
| В процентах на абсолютно сухую почву (II) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4,92 | 0,40 | 0,69 | 0,04 | 2,04 | 76,80 | 9,91 | 1,73 | 0,48 | 0,16 | 7,60 | 9,33 | 3,46 | 0,84 | 1,62 | 1,40 | 0,10 | 0,20 | 99,25 | |
| В процентах на прокаленную почву (III) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| - | - | - | - | - | 80,63 | 10,45 | 1,81 | 0,50 | 0,17 | 7,88 | 9,78 | 3,63 | 0,88 | 1,69 | 1,47 | 0,11 | 0,21 | 99,07 | |
| В процентах на бескарбонатную прокаленную почву (IV) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| - | - | - | - | - | 82,89 | 10,74 | 1,86 | 0,52 | 0,18 | 8,10 | 10,04 | 0,92 | 0,90 | 1,74 | 1,51 | 0,11 | 0,22 | 99,04 | |

Примечание:

$$(II) = (I) \cdot \frac{100}{100 - \text{ГВ}} = (I) \cdot 1,022; \quad (III) = (I) \cdot \frac{100}{100 - \text{ОП}} = (I) \cdot 1,073; \quad (IV) = (I) \cdot \frac{100}{100 - \text{ОП} - \text{CaO}_{(\text{карб})}} = (I) \cdot 1,104.$$

ГВ в 1-й строке приведена в % на абсолютно сухую навеску; CaO в 4-й строке – за вычетом CaO карбонатов.

Для пересчета оксидов в элементы процентное содержание оксида умножают на соответствующий коэффициент, который представляет собой частное от деления атомной массы элемента на молекулярную массу его оксида. Например,

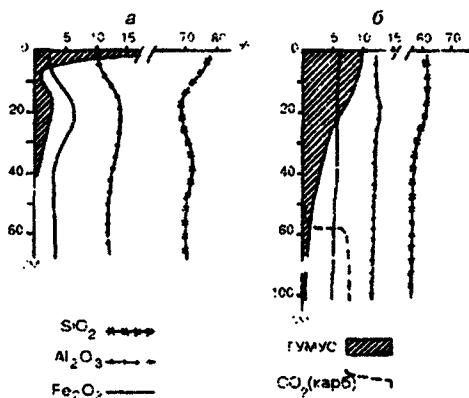
$$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} = \frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2} = \frac{28,09}{60,06} = 0,468.$$

Ниже приведены коэффициенты пересчета для всех определенных в этом разделе элементов:

| | | | | | | | | | |
|-------------------------|---------------|----|----|-------|------------------------|---------------|----|----|-------|
| SiO_2 | \rightarrow | Si | -- | 0,468 | MgO | \rightarrow | Mg | -- | 0,603 |
| Al_2O_3 | \rightarrow | Al | - | 0,529 | SO_3 | \rightarrow | S | - | 0,400 |
| Fe_2O_3 | \rightarrow | Fe | - | 0,699 | P_2O_5 | \rightarrow | P | - | 0,436 |
| TiO_2 | \rightarrow | Ti | - | 0,599 | K_2O | \rightarrow | K | -- | 0,830 |
| MnO | \rightarrow | Mn | - | 0,774 | Na_2O | \rightarrow | Na | - | 0,742 |
| CaO | \rightarrow | Ca | -- | 0,715 | | | | | |

При пересчете на процентное содержание элементов аналитический баланс более правильно отражает действительные соотношения между компонентами минеральной части почвы. Кроме того, этот пересчет дает более широкое представление о составе почвы, поскольку в нем представлены и элементы органической части почвы (С и N).

После выполнения для каждого отдельного образца всех необходимых пересчетов аналитические данные из рабочих таблиц собирают в сводную таблицу для полного почвенного профиля или нескольких профилей (табл.5). В зависимости от целей исследования в нее вписывают данные, рассчитанные на абсолютно сухую либо прокаленную, бескарбонатную и т.п. почву. По этим данным строят профильные графики валового состава почвы (рис.29), откладывая по оси абсцисс содержание тех или иных компонентов, по оси ординат – глубину, обычно середину представленного образцом слоя. Например, если горизонт представлен образцом, взятым с глубины от 4 до 10 см, то соответствующую точку на графике ставят против глубины $4+(10-4)/2=4+3=7$ см.



Р и с. 29. Профильные кривые распределения компонентов валового состава подзолистой почвы (а) и чернозема (б).

4.7.2. Интерпретация данных валового анализа

Валовой химический анализ почв позволяет определить общие резервы тех или иных биофильных элементов в почвах и тем самым оценить их потенциальное плодородие. Еще более важное значение имеют данные валового анализа при изучении генезиса почв, поскольку сопоставление элементного состава различных генетических горизонтов дает возможность судить о характере почвообразования. Например, как видно на рис.29,а и из табл.5, дифференциация профиля по элювиально-иллювиальному типу, характерная для подзолистых почв, проявляется в накоплении SiO_2 и убыли R_2O_3 , RO в элювиальном горизонте. В иллювиальном горизонте наблюдается обратная картина. Сопряженно изменяется величина потери при прокаливании. В черноземе же (рис.29,б, табл.5) состав алюмосиликатной части по профилю практически одинаков, и содержание SiO_2 , R_2O_3 и других оксидов не испытывает заметных и закономерных изменений. Существенно изменяется лишь содержание органического вещества и свободных карбонатов, о чем свидетельствует профильное распределение гумуса, величины ППП, CO_2 и CaO.

Таблица 5. Валовой состав подзолистой почвы и чернозема обыкновенного, % на прокаленную навеску

| Название почвы | Горизонт (глубина взятия образца, см) | Гу- мус. % | Азот. % | ППП | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | MnO | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | SO ₃ | P ₂ O ₅ | CO ₂ (карб) |
|--|---------------------------------------|------------|---------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------|------------------|-------------------|-----------------|-------------------------------|------------------------|
| Подзолистая Al-Fe гумусовая (Кольский п-ов) | A ₀ (0-4) | 25,62 | 0,71 | 49,67 | 77,57 | 10,75 | 2,48 | 0,54 | 0,06 | 2,05 | 0,88 | 1,26 | 1,51 | He | 0,23 | Нет |
| | A ₂ (4-8) | 0,51 | 0,03 | 1,27 | 76,51 | 11,49 | 2,63 | 0,79 | 0,24 | 1,84 | 0,78 | 1,38 | 1,12 | опр. | 0,02 | " |
| | B _h (8-19) | 2,61 | 0,11 | 8,43 | 69,69 | 13,65 | 5,47 | 0,49 | 0,07 | 2,34 | 1,71 | 1,76 | 1,79 | " | 0,08 | " |
| | B _f (19-28) | 1,72 | 0,06 | 5,57 | 69,19 | 13,81 | 5,64 | 0,46 | 0,08 | 3,11 | 1,53 | 1,56 | 1,59 | " | 0,11 | " |
| | BC (28-42) | 0,50 | 0,02 | 2,00 | 72,24 | 13,00 | 3,25 | 0,37 | 0,07 | 3,08 | 1,33 | 1,57 | 2,05 | " | 0,12 | " |
| | C (45-55) | - | - | 1,51 | 71,33 | 12,25 | 3,52 | 0,39 | 0,08 | 3,06 | 1,45 | 1,18 | 1,81 | " | 0,10 | " |
| C (60-65) | - | - | 0,83 | 71,51 | 12,35 | 4,04 | 0,48 | 0,09 | 3,14 | 1,62 | 1,17 | 2,21 | " | 0,12 | " | |
| Чернозем обыкновен- ный (Воронежс- кая обл.) | A (4-14) | 9,75 | 0,55 | 13,78 | 60,84 | 12,25 | 5,83 | 0,57 | 0,10 | 2,06 | 1,87 | 1,45 | 0,58 | 0,66 | 0,17 | Нет |
| | A (14-24) | 8,98 | 0,49 | 13,59 | 60,93 | 12,43 | 5,69 | 0,57 | 0,10 | 2,13 | 1,87 | 1,45 | 0,64 | 0,58 | 0,17 | 0,27 |
| | A (30-40) | 6,40 | 0,35 | 11,05 | 62,16 | 13,56 | 5,64 | 0,58 | 0,10 | 2,10 | 1,94 | 1,59 | 0,67 | 0,61 | 0,17 | 0,11 |
| | B ₁ (55-65) | 3,00 | 0,25 | 12,72 | 56,39 | 11,95 | 4,92 | 0,56 | 0,08 | 8,52 | 2,23 | 1,26 | 0,75 | 0,50 | 0,15 | 6,00 |
| C (100-110) | 0,84 | - | 11,56 | 56,37 | 12,09 | 5,32 | 0,56 | 0,08 | 9,41 | 2,49 | 1,13 | 0,66 | 0,50 | 0,09 | 7,31 | |

Кроме прямого погоризонтного сопоставления количества элементов (или их оксидов) важное диагностическое значение имеют их соотношения. Так, соотношение общего органического углерода и общего азота (величина C:N) характеризует обогащенность гумуса азотом. При соотношении C:N < 5 она считается очень высокой, 5–8 – высокой, 8–11 – средней, 11–14 – низкой и > 14 – очень низкой. Такая величина характерна для горизонтов, содержащих слабогумифицированные растительные остатки.

Для главных компонентов алюмосиликатной части почв принято рассчитывать молекулярные соотношения $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3$ и др. Эти соотношения косвенно характеризуют минералогический состав почв. Так, в почвах или их отдельных горизонтах, обогащенных песчаной фракцией, в которой преобладающим минералом является кварц, соотношение $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3$ составляет десятки и даже сотни единиц. В почвах тяжелого гранулометрического состава эта величина находится в пределах 1:(5–12), а в илистых фракциях почв она еще меньше. Соотношение $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3$ в иле позволяет судить о том, какие глинистые минералы являются преобладающими: у минералов группы каолинита это соотношение равно 1:2, а у группы монтмориллонита – 1:4.

В почвах с дифференцированным профилем молекулярные соотношения $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3$ четко изменяются с глубиной: их максимальные значения приурочены к обезыленным элювиальным горизонтам, а минимальные – к обогащенным тонкодисперсными частицами иллювиальным.

По величине $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3$ классифицируют коры выветривания и почвы, подразделяя их на сиаллитные ($\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3$ в илистой фракции >2,5) и аллитные (<2,5). Дальнейшее подразделение сиаллитных и аллитных кор основано на соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$. Таким образом, анализ молекулярных соотношений показывает, какие элементы накапливаются в породе в результате выветривания.

Расчет молекулярных соотношений начинают с определения молекулярных количеств (МК) сопоставляемых оксидов. Для этого делят процентное содержание оксидов в ис-

следующем образце на их молекулярные массы (округляя последние до целых чисел):

$$MK_{SiO_2} = \%SiO_2 / 60, \quad MK_{Al_2O_3} = \%Al_2O_3 / 102,$$

$$MK_{Fe_2O_3} = \%Fe_2O_3 / 160,$$

$$MK_{R_2O_3} = \%Al_2O_3 / 102 + \%Fe_2O_3 / 160.$$

Затем находят молекулярные соотношения, разделив соответственно одно МК на другое. Например, при содержании SiO_2 , равном 72,0%, и Al_2O_3 , равном 10,2%, их МК составят соответственно $72:60=1,2$ и $10,2:102=0,1$, а молекулярное соотношение $SiO_2:Al_2O_3=1,2:0,1=12$.

Еще одним способом интерпретации данных валового анализа является расчет элювиально-аккумулятивных коэффициентов ($ЭА_R$). Величина $ЭА_R$ элемента (или его оксида) выражается формулой

$$ЭА_R = \frac{R_i Q_0}{R_0 Q_i}, \quad (2)$$

где R_i и R_0 – содержание элемента (или оксида) соответственно в изучаемом горизонте и в неизменной почвообразующей породе; Q_i и Q_0 – то же для элемента-свидетеля, не мигрирующего по почвенному профилю. В первом приближении в качестве свидетеля можно использовать валовое содержание SiO_2 , более точно – содержание TiO_2 или SiO_2 кварца. В формуле (2) содержание элементов (оксидов) можно выражать в любом удобном виде, так как коэффициент пересчета оксида на элемент входит в числитель и в знаменатель.

Элювиально-аккумулятивные коэффициенты – это показатели дифференциации почвенного профиля, которые отражают меру уменьшения или увеличения содержания химического элемента в каждом почвенном горизонте по сравнению с содержанием элемента-свидетеля. Приведем примеры расчета таких коэффициентов для конкретной почвы, валовой состав которой представлен в табл.6.

Таблица 6. Валовое содержание кремния, алюминия и железа в различных горизонтах дерново-подзолистой почвы на покровном суглинке

| Горизонт (глубина, см) | Содержание оксидов, % на прокаленную навеску | | |
|---------------------------|--|-----------|-----------|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 |
| A_1 (0–12) | 80,7 | 9,7 | 2,8 |
| A_2 (12–32) | 81,7 | 9,2 | 2,7 |
| B_1 (42–63) | 75,9 | 11,8 | 4,5 |
| B_2 (63–129) | 74,0 | 13,3 | 5,2 |
| C (129–166) | 72,6 | 14,0 | 5,8 |

Приняв в качестве оксида-свидетеля SiO_2 и подставив содержание оксидов, приведенное в табл.6, в формулу (2), получим:

| | Э_{Fe} | Э_{Al} |
|-------|--|--|
| A_1 | $\frac{2,8 \cdot 72,6}{5,8 \cdot 80,7} = 0,43$ | $\frac{9,7 \cdot 72,6}{14,0 \cdot 80,7} = 0,62$ |
| A_2 | $\frac{2,7 \cdot 72,6}{5,8 \cdot 81,7} = 0,41$ | $\frac{9,2 \cdot 72,6}{14,0 \cdot 81,7} = 0,58$ |
| B_1 | $\frac{4,5 \cdot 72,6}{5,8 \cdot 75,9} = 0,74$ | $\frac{11,8 \cdot 72,6}{14,0 \cdot 75,9} = 0,81$ |
| B_2 | $\frac{5,2 \cdot 72,6}{5,8 \cdot 74,0} = 0,88$ | $\frac{13,3 \cdot 72,6}{14,0 \cdot 74,0} = 0,93$ |

По существующим грациям значения ЭА от 0,9 до 1,10 соответствуют слабому выносу – накоплению (или его отсутствию), от 0,90 до 0,75 – среднему выносу, менее 0,75 – интенсивному. Таким образом, в горизонтах A_1 и A_2 рассматриваемой почвы происходит интенсивный вынос Al и Fe, в горизонте B_1 – средний вынос Al и интенсивный – Fe, в горизонте B_2 – слабый вынос Al и средний – Fe.

Коэффициенты Э_{R} позволяют не только сравнивать разные генетические горизонты почв по степени изменения содержания в них элементов, но и сопоставлять сами элементы по их поведению в почвенном профиле. Так, в рассматриваемом примере для железа характерна более интенсивная миграционная способность, чем для алюминия.

Кроме элювиально-аккумулятивных коэффициентов по данным валового анализа почв рассчитывают коэффициенты дифференциации профиля (КД). При этом за единицу (или за 100%) принимают содержание компонента в почвообразующей породе. Коэффициенты дифференциации рассчитывают двумя способами.

1. По долевого участию элемента (оксида) в мольных или массовых долях (КД_1). Этот коэффициент показывает, во сколько раз изменилось содержание элемента в единице массы почвенного горизонта в результате почвообразования. Доля элемента (оксида) в почве и породе может быть выражена в %, г/кг, моль/кг и т.п. (величина КД_1 от этого не зависит).

2. По концентрации химических элементов (КД_2). Этот коэффициент показывает, как изменилось содержание элемента в единице объема почвы в результате почвообразования. Концентрация элемента (оксида) в почве и породе может быть выражена в кг/м^3 , г/см^3 или моль/м^3 (величина КД_2 от этого не зависит).

В табл.7 приведены величины КД для почвы, состав которой представлен в табл.6.

Таблица 7. Коэффициенты дифференциации профиля (на примере дерново-подзолистой почвы на покровном суглинке)

| Гори- зонт | КД _д | | | Прибавка-убыль по КД _д % | | | КД _к | | | Прибавка-убыль по КД _к % | | |
|------------------|-----------------|-----|-----|--|-----|-----|-----------------|-----|-----|--|-----|-----|
| | Si | Fe | Al | Si | Fe | Al | Si | Fe | Al | Si | Fe | Al |
| A ₁ | 1,1 | 0,5 | 0,7 | +10 | -50 | -30 | 0,7 | 0,3 | 0,4 | -30 | -70 | -60 |
| A ₂ | 1,1 | 0,5 | 0,7 | +10 | -50 | -30 | 0,7 | 0,3 | 0,4 | -30 | -70 | -60 |
| A ₂ B | 1,1 | 0,7 | 0,8 | +10 | -30 | -20 | 0,8 | 0,5 | 0,6 | -20 | -50 | -40 |
| B ₁ | 1,0 | 0,8 | 0,8 | 0 | -20 | -20 | 0,9 | 0,7 | 0,8 | -10 | -30 | -20 |
| B ₂ | 1,0 | 0,9 | 1,0 | 0 | -10 | 0 | 1,0 | 0,9 | 0,9 | 0 | -10 | -10 |
| C | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0 | 0 | 0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0 | 0 | 0 |

Из таблицы следует, что характеристики, полученные с помощью КД_д и КД_к, могут различаться не только по абсолютной величине, но и по знаку. Особенно заметной бывает разница между КД_д и КД_к при существенном различии плотности сложения почв (ρ_s), что и имеет место в подзолистых почвах.

В приведенном примере выводы о дифференциации профиля по КД_д и КД_к в отношении кремния оказываются противоположными. По значениям КД_д можно сделать вывод, что он накапливается в верхней части профиля (горизонты A₁, A₂, A₂B). Однако накопления кремния в единице объема почвы не происходит. Таким образом, увеличение содержания кремния относительное, оно наблюдается потому, что его вынос из указанных горизонтов идет слабее, чем вынос других элементов.

Существуют градации для оценки степени изменения валового состава почвы по сравнению с почвообразующей породой по величине КД: изменение отсутствует или слабое, если КД уменьшается от 1,00 до 0,95 или увеличивается от 1,00 до 1,10; среднее — от 0,95 до 0,85 или от 1,10 до 1,15; сильное — от 0,85 до 0,50 или от 1,15 до 1,25; очень сильное — меньше 0,50 или больше 1,25. В приведенном примере КД_д свидетельствует о слабом изменении (накоплении) содержания Si, сильном выносе из каждой единицы массы в верхней части профиля Fe и Al; КД_к указывает на сильное уменьшение концентрации кремния и очень сильное — железа и алюминия в единице объема.

По данным валового состава почвы рассчитывают также запасы элементов в почвенных горизонтах. Сведения о запасах химических элементов или их соединений в почвах

Следует оговориться, что коэффициенты ЭА и КД имеет смысл рассчитывать лишь в случае почвообразования на однородной в литологическом отношении толще.

нередко более информативны, чем о содержании этих элементов. Запас химического элемента – это содержание его в определенном объеме почвы, т.е. при заданной мощности толщи и на заданной площади, например в слое 1 м на 1 га. Рассчитывают запас и для отдельных горизонтов или их частей. В почвенной литературе обычно приводят запасы в т/га, а в системе СИ – в кг/м² или моль/м²:

$$\text{Запас, т/га} = xh(\text{см})\rho_t(\text{г/см}^3), \quad (3)$$

$$\text{Запас, кг/га} = xh(\text{м})\rho_t(\text{кг/м}^3) \cdot 10000,$$

$$\text{Запас, кг/м}^2 = xh(\text{м})\rho_t(\text{кг/м}^3),$$

$$\text{Запас, моль/м}^2 = (x/M) \cdot h(\text{м})\rho_t(\text{кг/м}^3),$$

здесь x – содержание компонента, %; h – мощность слоя; ρ_t – плотность сложения почвы; M – молекулярная масса.

В табл.8 приведены запасы Si, Fe и Al для той же почвы, что и в табл.6 и 7.

Таблица 8. Запасы химических элементов в почвенных горизонтах (пример)

| Горизонт (мощность, см) | кг/м ² | | | моль/м ² | | |
|----------------------------|-------------------|------|------|---------------------|------|------|
| | Si | Fe | Al | Si | Fe | Al |
| A ₁ (12) | 50 | 2,6 | 6,8 | 1,8 | 0,05 | 0,25 |
| A ₂ (20) | 64 | 4,6 | 11,7 | 3,3 | 0,08 | 0,43 |
| A ₂ B (10) | 52 | 3,7 | 7,9 | 1,8 | 0,07 | 0,29 |
| B ₁ (21) | 119 | 10,6 | 20,9 | 4,3 | 0,19 | 0,78 |
| B ₂ (66) | 411 | 43,3 | 83,6 | 14,7 | 0,77 | 3,10 |

Глава 5. ПОГЛОТИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЧВ

5.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В отличие от валового анализа почвы, дающего представление об общем содержании тех или иных химических элементов независимо от их расположения в кристаллической решетке минералов (или вне ее), изучение поглотительной способности (ПС) почв имеет целью оценить долю элементов, находящихся на поверхности раздела жидкая фаза – твердая фаза и участвующих в реакциях межфазного обмена. Методы, позволяющие определить общее количество (емкость) и состав способных к обмену ионов, важны для диагностики почв и оценки их эффективного плодородия.

Поглотительной способностью почвы называют свойство ее твердой фазы обменно либо необменно поглощать компоненты газообразной и жидкой фаз (ионы, молекулы, твердые частицы суспензий) или увеличивать концентрацию этих компонентов у поверхности твердой фазы. Из пяти видов поглотительной способности, выделенной К.К.Гедройцем (механическая, физическая, химическая, биологическая и физико-химическая, или обменная), последняя является наиболее важной для диагностики почв и их агроэкологической оценки.

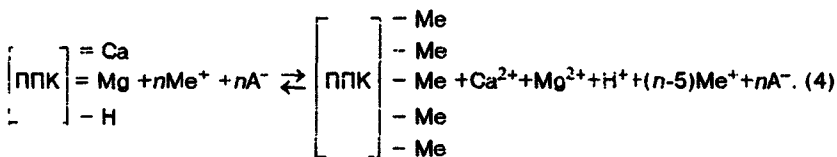
Обменная поглотительная способность почвы обусловлена тем, что в ее твердой фазе в тех или иных количествах присутствуют тонкодисперсные ($< 0,1$ мкм) частицы минерального, органо-минерального и органического происхождения, способные вступать в реакции межфазного обмена. Это, во-первых, микрокристаллы или домены глинистых минералов (монтмориллонит, каолинит, иллит и др.); во-вторых, аморфные минеральные соединения (гели $R_2O_3 \cdot nH_2O$, $SiO_2 \cdot nH_2O$, аллофаны $mSiO_2 \cdot nR_2O_3 \cdot xH_2O$); в-третьих, гумусовые вещества, например гуматы – соли гуминовых кислот.

в-четвертых, собственно органические коллоиды, источниками которых являются разлагающиеся органические остатки или прижизненные выделения почвенной биоты.

Все эти нерастворимые в воде тонкодисперсные вещества принято объединять под названием *почвенного коллоидного комплекса* (ПКК). Поскольку ПКК имеет огромную удельную поверхность (некоторые компоненты – до 1000 м²/г), а следовательно, и большую способность к поглощению, его называют *почвенным поглощающим комплексом* (ППК). От свойств ППК во многом зависят свойства почвы в целом.

Почти все коллоиды, входящие в состав ППК, при обычных для почв значениях рН диссоциируют на ионы подобно слабым кислотам, т.е. являются *ацидоидами*. При этом анион, составляющий основную массу коллоидной частицы, является компонентом твердой фазы, а катионы ППК оказываются на границе раздела с жидкой фазой почвы. Катионы способны обмениваться на катионы почвенного раствора и поэтому называются *обменными*, или *поглощенными*. Это ионы тех металлов, которые наиболее широко представлены в почве (Ca²⁺ и Mg²⁺, иногда Na⁺, реже K⁺, Al³⁺, Fe³⁺), а также ионы NH₄⁺ и H⁺. В малых количествах в обменном состоянии присутствуют катионы микроэлементов.

Обмен катионами между твердой и жидкой фазами идет в строго эквивалентных количествах по следующей схеме:



твёрдая фаза жидкая фаза твёрдая фаза ж и д к а я ф а з а

Количество катионов, переходящих из почв в раствор, зависит как от размеров ППК, так и от условий взаимодействия: от величины рН, определяющей степень диссоциа-

ции коллоидов и соответственно толщину диффузного слоя, от состава катионов раствора, а также от того, как скоро удаляются из почвы продукты обменной реакции (4) – катионы в правой ее части. При одинаковых условиях взаимодействия количество катионов, способных к обмену, максимально у почв с большим содержанием коллоидов-ацидоидов, т.е. у почв, богатых глиной и (или) гумусом. Так, в гумусовом горизонте суглинистого чернозема это количество обменных катионов достигает 40–70 мг-экв/100 г почвы, а в горизонте A_2 песчаного подзола не превышает 2–5 мг-экв/100 г.

Типичные *базоиды*, т.е. коллоиды, диссоциирующие подобно слабым основаниям, в почвах практически отсутствуют, но некоторые почвенные коллоиды являются *амфолитоидами*: в зависимости от величины pH они проявляют свойства то ацидоидов, то базоидов. К амфолитоидам относятся протеин, гели $R_2O_3 \cdot nH_2O$, некоторые аллофаноиды. Особенно много амфолитоидов в почвах, развитых на аллитных и фераллитных породах, богатых R_2O_3 , например в красноземах, поэтому такие почвы обладают выраженной анионообменной способностью.

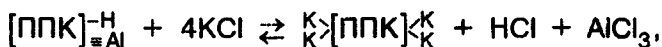
Таким образом, почвы, содержащие значительное количество коллоидов (т.е. практически все, кроме безгумусных горизонтов грубопесчаных почв), являются природными ионообменниками, причем, как правило, катионообменниками. Эта особенность почв чрезвычайно важна, поскольку обменное поглощение влияет на миграцию и аккумуляцию в них катионов, к которым относятся и главнейшие биофильные элементы: азот (в форме NH_4^+), калий, кальций, а также ряд микроэлементов. Будучи способными к обмену, катионы этих элементов легко доступны растениям. Столь же важны катионообменные свойства почв и для катионов тяжелых металлов, в том числе радионуклидов, являющихся токсичными для растений, животных и человека.

Как было показано К.К.Гедройцем еще в начале века, поглощение почвами катионов возрастает с увеличением их валентности, а при одинаковой валентности – с увеличением атомной массы.

От размера и состава ППК (в том числе от состава его катионной части) зависит *общий коллоидный статус почвы*, который, в свою очередь, определяет многие экологически-значимые физические свойства почв: фильтрационные, реологические, способность к агрегации или пептизации, набуханию и усадке и пр. Наиболее благоприятными физическими свойствами обладают почвы, в ППК которых преобладает Ca^{2+} , наименее благоприятными – почвы, содержащие в ППК заметные количества Mg^{2+} и особенно Na^+ .

Состав обменных катионов определяет и кислотно-щелочные показатели почв, обуславливая их потенциальную кислотность и потенциальную щелочность.

Потенциальная кислотность почвы – это способность ее твердой фазы при взаимодействии с растворами солей проявлять свойства слабой кислоты. Потенциальная кислотность определяется свойствами твердой фазы – наличием в ППК ионов H^+ и Al^{3+} . При наличии в почве солей сильных кислот ион Al^{3+} , взаимодействуя с ними, может вызвать появление дополнительного количества ионов H^+ в растворе за счет гидролиза образующихся солей алюминия:



Потенциальная кислотность может быть оценена как через величину рН солевой вытяжки (pH_{KCl}), так и путем титрования солевой вытяжки щелочью с последующим расчетом количества мг-экв H^+ .

Измеряя потенциальную кислотность в единицах рН в солевой вытяжке, целесообразно измерять и рН водной вытяжки ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$), точнее суспензии. Величина $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ характеризует *актуальную кислотность*, которая обусловлена присутствием свободных кислот (органических и угольной) и других водорастворимых кислых соединений. Разница между pH_{KCl} и $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ в потенциально кислых почвах довольно значительна и в среднем составляет около единицы рН. Иными словами, за счет обменного H^+ концентрация H^+ в

солевой вытяжке может быть примерно на порядок больше, чем в водной суспензии.

Высокая почвенная кислотность неблагоприятна для большинства культурных растений и полезных микроорганизмов, особенно в тех случаях, когда она вызвана обменным алюминием.

Потенциальная щелочность проявляется у почв, содержащих поглощенный натрий. При взаимодействии ППК с угольной кислотой или ее растворимой солью – гидрокарбонатом кальция, всегда присутствующим в жидкой фазе почв, образуется сода – гидролитически щелочная соль. Расщепляясь на летучую угольную кислоту и сильную щелочь, она повышает рН почвенного раствора до 8–10.

Актуальная щелочность почв обусловлена водорастворимыми гидролитически щелочными солями и обнаруживается в водной вытяжке (см.разд.6). Потенциальная щелочность может проявляться и в отсутствие актуальной. Почвы с высокой щелочностью малопригодны как из-за токсичности самой соды, так и из-за вызванной присутствием обменного натрия подвижности коллоидов, в том числе гумусовых соединений, из-за малой доступности почвенной влаги, деагрегации почвы.

Определение поглотительной способности почв не требует жестких методов анализа – высоких температур, применения сильных кислот. Реакции обмена между жидкой и твердой (точнее – коллоидной) фазами почвы идут в условиях, в значительной мере приближенных к естественным: при обычных температурах, при значениях рН, близких к нейтральному. Однако получить достоверные стабильные результаты при анализе ПС почв иногда не проще, а труднее, чем при жестких методах валового анализа. Достаточно небольших, часто трудно уловимых различий в условиях протекания реакции, как результаты анализов окажутся несопоставимыми. Поэтому специалист-почвовед должен хорошо знать «подводные камни», которые ожидают его при выполнении даже стандартной программы анализов.

5.2. ПРИНЦИПЫ ВЫТЕСНЕНИЯ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ

Определение тех или иных показателей, характеризующих катионообменную способность (КС) почв (см. разд. 5.3–5.4), предполагает получение монокатионной формы образца, т.е. вытеснение обменных катионов почвы в раствор путем замены их на ион какого-либо одного металла (или водорода) при обработке раствором соли (реже – слабой кислоты), и определение этого показателя КС по количеству замещенного моноиона или по количеству исходных ионов, перешедших в раствор. Получение моноионной формы представляет собой трудоемкую и весьма ответственную процедуру, при выполнении которой необходимо соблюдать ряд условий.

1. Строгое поддержание заданной величины рН раствора, поскольку степень диссоциации коллоидов почвы, представленных преимущественно ацидоидами, зависит от рН. Незначительное повышение рН, т.е. снижение концентрации ионов H^+ в растворе, способствует диссоциации ПКК и переходу катионов из поверхностного слоя молекул коллоидной мицеллы в раствор, при этом способность коллоидов к обмену катионов увеличивается. При повышении концентрации H^+ показатели КС резко понижаются. Перед началом определения все растворы-вытеснители должны быть проверены на соответствие заданным значениям рН и, если нужно, «подправлены» добавлением кислоты или щелочи.

2. Реакция катионного обмена между твердой и жидкой фазами является обратимой (см. уравнение (4)). По мере накопления продуктов вытеснения (ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+) и уменьшения избытка ионов Me^+ равновесие ее смещается влево, и реакция не идет до конца. Чтобы вытеснение при данном значении рН было полным, продукты реакции необходимо удалять из раствора. Если осадков или газообразных продуктов не образуется, выход этих продуктов из реакции возможен только путем последовательного удаления отдельных порций жидкой фазы. Для этого образец почвы многократно обрабатывают малыми порциями раствора-

вытеснителя. Каждую новую порцию раствора вводят только после полного отделения предыдущей.

3. Подбор раствора-вытеснителя проводят с учетом следующего: а) для быстрого вытеснения катионов из ППК катион раствора должен, по возможности, быть активным вытеснителем, т.е. находиться в правой части ряда катионов по способности их поглощения почвами: $\text{Na} < \text{NH}_4 < \text{K} < \text{Mg} < \text{Ca} < \text{H} \approx \text{Ba} < \text{Al} < \text{Fe}$; б) катион раствора в то же время должен обладать такими свойствами, чтобы его присутствие не мешало определению искомых катионов (Ca, Mg и др.). Например, Ba^{2+} не может быть применен при необходимости определения количеств обменного кальция или магния, поскольку барий вступает в те же реакции и связывается теми же реагентами, что и эти ионы; в) анион раствора должен подбираться с учетом свойств почвы. В сильнокислых почвах, имеющих pH солевой вытяжки менее 3,5, в качестве вытеснителей не рекомендуется использовать хлориды (если растворы не забуферены), так как образующаяся в процессе обменной реакции соляная кислота не только снижает степень диссоциации ацидоидов, но даже может вызвать некоторое разрушение коллоидного комплекса почвы.

5.3. ПОКАЗАТЕЛИ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ КАТИОНООБМЕННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОЧВ

Наиболее часто определяют следующие показатели КС:

1. *Емкость катионного обмена (ЕКО), или емкость поглощения.* Характеризует общее количество катионов почвы, способных к обмену на катион нейтральной соли при pH ~6,5. ЕКО – основная характеристика ППК. Определяется во всех почвах (независимо от карбонатности и засоленности), но разными методами.

2. *Обменные Ca^{2+} и Mg^{2+} .* Определяются в некарбонатных незасоленных, преимущественно потенциально кислых почвах. Один из важнейших показателей КС почв Нечерноземья. Предусматривает исчерпывающее вытеснение Ca^{2+} и Mg^{2+} .

3. *Сумма обменных оснований (S)*. Это упрощенный (в связи с однократной обработкой) вариант предыдущего показателя. Определяется в тех же случаях, что и обменные Ca^{2+} и Mg^{2+} .

4. *pH солевой вытяжки*. С помощью этого показателя почвы подразделяют по степени потенциальной кислотности (см.табл.9) и оценивают нуждаемость их в извести. Измеряют только в почвах с $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} < 7$.

5. *Титровальная потенциальная кислотность*. Дополняет характеристику КС тех почв, в которых определяют обменные Ca^{2+} и Mg^{2+} (см.п.п. 2 и 3). Определяется в двух вариантах: а) *собственно обменная кислотность (ОК)*, когда учитываются ионы H^+ (и Al^{3+}), вытесняемые катионами нейтральной соли (KCl при pH~6); б) *гидролитическая кислотность (H_f)*, определяемая с применением гидролитически щелочной соли (CH_3COONa при pH~8,2) и дающая представление о полном количестве ионов H^+ в почве, включая и более прочно связанные с ППК. Важный показатель при расчете доз извести.

6. *Степень насыщенности почв основаниями (V)*, т.е. отношение количества обменных оснований ($\text{Ca} + \text{Mg}$) к общей ЕКО. Рассчитывается по четырем приведенным выше показателям (в различных вариантах):

$$V = \frac{\text{Ca} + \text{Mg}}{\text{ЕКО}} \cdot 100 \approx \frac{\text{ЕКО} \cdot H_f}{\text{ЕКО}} \cdot 100 \approx \frac{S}{S - H_f} \cdot 100 \approx \frac{\text{Ca} + \text{Mg}}{\text{Ca} + \text{Mg} + H_f} \cdot 100(\%)$$

Этот показатель позволяет сравнивать почвы с разной ЕКО по кислотности. Важен для диагностики почв и их отдельных горизонтов, а также при определении нуждаемости почв в известковании и фосфоритовании.

7. *Содержание обменного натрия*. Определяется для большей части почв сухостепной и пустынной зон, а также для солонцов и солонцеватых разностей почв в лесостепной и степной зонах. Служит для расчета доз гипса.

8. *Доля натрия в ППК*. Рассчитывается по количеству Na и ЕКО для тех же почв:

$$\text{Na, \% от ППК} = \frac{\text{Na}}{\text{ЕКО}} \cdot 100.$$

Служит для диагностики степени солонцеватости почв.

5.4. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЙ И ВЫБОР МЕТОДОВ

Перед изучением катионообменной способности почву проверяют на наличие карбонатов (проба с 10%-ным раствором HCl) и легкорастворимых солей (см.табл.15), а также определяют pH водной суспензии (см.разд.5.5.6).

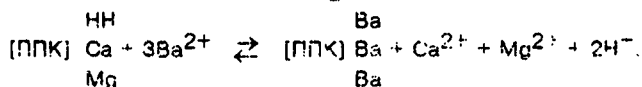
В почвах, не содержащих карбонатов и легкорастворимых солей (pH_{H₂O} таких почв ≤ 7) определяют показатели КС, перечисленные в п.п.1–6 разд.5.3. При этом в зависимости от величины pH_{KCl} выбирают вариант определения титровальной потенциальной кислотности: для почв с pH_{KCl} ≤ 5,5 целесообразно измерять как собственно обменную кислотность (ОК), в том числе ее долю, обусловленную ионом Al³⁺, так и гидролитическую (H_r); для почв с pH_{KCl} ≥ 5,6 ограничиваются определением H_r. Определение H_r в почвах с pH_{H₂O} > 7 лишено смысла, хотя формально выполнимо до pH 8,2.

Изучение катионобменной способности карбонатных и (или) засоленных почв представляет большую трудность, поскольку применяемые растворы-вытеснители извлекают не только обменные катионы, но и катионы почвенных солей. Изучение КС таких почв сводится обычно к определению ЕКО и поглощенного натрия, что позволяет диагностировать степень солонцеватости почв и рассчитывать дозы мелиоранта (гипса или H₂SO₄).

5.5. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЧВ

5.5.1. Определение емкости катионного обмена

Метод основан на вытеснении обменных катионов почвы ионом Ba²⁺ (из раствора BaCl₂) по схеме

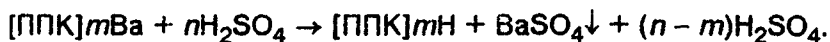


В качестве вытеснителя ион Ba^{2+} выбран благодаря его высокой энергии поглощения и относительной легкости определения.

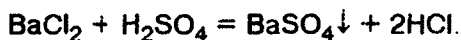
Количество поступившего в ППК бария может быть определено двумя путями.

1. Вытеснение бария из почвы разбавленным раствором HCl с последующим осаждением его серной кислотой и гравиметрическим определением в виде $BaSO_4$. Это достаточно строгий, хотя и трудоемкий вариант метода. Трудоемкость и длительность обусловлены не столько громоздкостью гравиметрического определения Ba^{2+} , сколько необходимостью очень тщательной отмывки почвы (и фильтра, на котором она находится) от избытка Ba^{2+} , содержащегося в механически задерживаемом растворе-вытеснителе $BaCl_2$. Его полное удаление водой обычно невозможно выполнить, так как после отмывки основной части $BaCl_2$, являющегося электролитом, коагулирующим почвенные коллоиды, последние диспергируются водой и проходят через фильтр в виде мути, что недопустимо при гравиметрическом определении Ba^{2+} . Для отмывания приходится использовать неполярные растворители, что сильно удорожит анализ.

2. Косвенное ускоренное определение обменно-поглощенного почвой бария по расходу титрованной серной кислоты, затраченной на связывание Ba^{2+} в $BaSO_4$ (вариант Алешина):



В этом случае необходимость в удалении механически удерживаемого $BaCl_2$ отпадает, поскольку это соединение не вызывает расходования иона H^+ кислоты по реакции



Остаток кислоты титруется щелочью.

Условием получения хороших результатов этим ускоренным вариантом является очень строгое измерение объема приливаемой кислоты и очень точный учет аликвоты.

Ход анализа

Вытеснение обменных катионов барием. Из основного (коробочного) образца почвы, пропущенной через сито в 1 мм, берут на технических весах навеску 5 г для суглинистых и глинистых почв или 10 г для почв более легкого механического состава; для органогенных (торф, подстилка) образцов достаточна навеска 0,5–1,0 г.

Если почва карбонатная (проба с 10%-ной HCl в отдельной порции), карбонаты разрушают 0,2 н. раствором HCl до прекращения образования пузырьков CO₂. При этом навеску помещают в фарфоровую чашечку и многократно обрабатывают HCl, сливая отстоявшуюся жидкость на воронку с фильтром (белая лента). После этого навеску обрабатывают буферным раствором BaCl₂.

Бескарбонатную почву в фарфоровой чашке сразу заливают 0,1 н. буферным раствором BaCl₂ (рН 6,5) и оставляют до следующего дня, а затем сливают жидкость на фильтр, постепенно перенося на него почву и продолжая обработку на фильтре. (Раствор BaCl₂ следует приливать из промывалки с хорошо оплавленным наконечником, чтобы струя была тонкой и хорошо перемешивала почву на фильтре. Наливать раствор нужно небольшими порциями, каждый раз дожидаясь полного стекания предыдущей порции).

Когда накопится 300–400 мл фильтрата, небольшое количество раствора из-под воронки помещают в фарфоровую чашечку, окрашивают универсальным индикатором и сравнивают с исходным раствором-вытеснителем, который окрашивают в такой же чашечке. Промывание ведут до тех пор, пока окраска исследуемого раствора не перестанет отличаться от окраски исходного. После этого промывают осадок 1–2 раза безбуферным 0,1 н. раствором BaCl₂.

* Метод Е.В.Бобко и Д.Л.Аскинази в модификации П.П.Грабарова и З.А.Уваровой (вариант С.Н.Алешина).

** Если исходное значение pH_{KCl} для данного бескарбонатного образца $\geq 6,5$, почву еще до промывания BaCl₂ однократно обрабатывают 0,02–0,05 н. раствором HCl

Определение поглощенного почвой бария. Почву в фильтре на воронке высушивают на воздухе или в сушильном шкафу, чтобы задержанная ею жидкость, объем которой трудно учесть, не повлияла на точность последующего отбора аликвоты.

Высушенную почву вместе с фильтром помещают в сухую колбу на 250 или 500 мл и с помощью мерной колбы приливают 200 мл 0,1 н. титрованного раствора H_2SO_4 . Колбу закрывают пробкой, энергично взбалтывают в течение 5 мин и оставляют на 1 ч.

Перед фильтрованием пробу снова взбалтывают. Фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухую колбу, стараясь сразу нанести на фильтр максимальное количество почвы.

Отбирают с помощью пипетки 2 или 3 пробы фильтрата по 50 мл и титруют 0,1 н. раствором $NaOH$ в присутствии индикатора фенолфталеина (3–5 капель) до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. (Если титрованию мешает выпадающий осадок $R(OH)_3$, пробу сильно разбавляют дистиллированной водой.) Той же пипеткой отмеривают 2–3 пробы исходной 0,1 н. H_2SO_4 . Пипетка предварительно должна быть обмыта небольшим объемом той же кислоты. Титруют холостые пробы так же, как и рабочие.

Расчет

Емкость катионного обмена вычисляют по формуле

$$EKO, \text{ мг-экв/100 г} = (V_1 - V_2)N \cdot 4 \cdot 100/a,$$

где V_1 – объем щелочи в мл, использованный на титрование исходной кислоты (среднее из 2–3 определений); V_2 – объем щелочи, использованный на титрование после взаимодействия кислоты с почвой; N – нормальность щелочи; 4 – коэффициент пересчета на весь объем пробы; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы; a – навеска почвы, г.

Реактивы. 1. 0,1 н. буферный раствор $BaCl_2$ (рН 6,5). Приготавливают одним из двух способов: а) на технических весах взвешивают 78,4 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, помещают в большую фарфоровую чашку и нейтрализуют, добавляя

70 мл 55%-ной уксусной кислоты. Полученный раствор приливают к 10 л раствора, содержащего 61,1 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, хорошо перемешивают и измеряют величину pH с универсальным индикатором по шкале Алямовского или на pH-метре. При необходимости добавляют раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или HCl . Если имеется готовая соль $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, приготовление раствора упрощается: в 10 л воды растворяют 68 г $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 61,1 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б) в 10 л воды растворяют 122 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 5,8 г малеиновой кислоты $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ и добавляют около 900 мл 0,1 н. раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, чтобы довести pH до заданной величины.

2. Небуферный раствор BaCl_2 той же концентрации. Готовится растворением 12,2 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде и доведением объема до 1 л.

3. 10%-ный раствор HCl .

4. 0,1 н. раствор H_2SO_4 из фиксаля.

5. 0,1 н. титрованный раствор NaOH .

6. Фенолфталеин.

7. Универсальный индикатор (см. с. 203).

5.5.2. Определение обменных кальция и магния

Вытеснение Ca и Mg из почвы проводят раствором хлорида аммония или натрия. Ион аммония быстрее вытесняет Ca и Mg , но в его присутствии труднее проводить комплексометрическое титрование Ca^{2+} , поскольку NH_4^+ мешает созданию сильнощелочной среды (pH 12), необходимой для этой реакции. Поэтому для последующего определения Ca используют NaCl . Определение кальция проводят с металлоиндикатором мурексидом. Использование металлоиндикатора хромогена черного позволяет провести комплексометрическое определение суммы кальция и магния (в первую очередь трилоном Б разрушаются комплексы Ca с хромогеном, а затем – комплексы Mg). Эта реакция идет в щелочной среде (pH ~ 10), создаваемой хлоридно-аммиачной буферной смесью, и ион NH_4^+ раствора-вытеснителя не мешает.

Зная суммарное содержание Ca и Mg и отдельно содержание кальция, магний определяют по разности: $\text{Mg} = (\text{Ca} + \text{Mg}) - \text{Ca}$.

* Если $\text{pH}_{\text{KCl}} \leq 3,5$, используют уксуснокислый аммоний.

Ход анализа

Вытеснение Ca и Mg в раствор. На технических весах берут такую же навеску, как и для определения емкости поглощения (см. разд. 5.5.1), помещают в фарфоровую чашку, заливают 1 н. раствором NaCl при pH 6,5 (pH раствора проверить!), перемешивают и оставляют на ночь, накрыв чашку часовым стеклом, чтобы предотвратить испарение.

Переносят почву на воронку с фильтром (диаметр 11–13 см, белая лента) и многократно обрабатывают из промывалки маленькими порциями раствора NaCl, давая каждой порции полностью стечь с фильтра. Фильтрат собирают в мерную колбу на 500 мл.

Когда объем раствора в колбе составит около 300 мл, делают пробу на полноту вытеснения кальция (который удаляется из почвы медленнее, чем магний): помещают в пробирку 5–10 мл фильтрата из-под воронки, добавляют 1–2 капли 4%-ного раствора оксалата аммония, уксусную кислоту (10%-ный раствор) до сильного запаха, доводят до кипения и оставляют на 1 ч, после чего просматривают раствор в пробирке на темном фоне. Отсутствие мути или опалесценции свидетельствует о достаточно полном вытеснении кальция: при наличии мути промывание продолжают.

Окончив вытеснение, доводят объем до метки тем же раствором NaCl и хорошо перемешивают.

Определение суммы Ca и Mg*. Отбирают пипеткой 2–3 пробы по 50 мл в колбы на 250 мл. Разбавляют пробы 2–3-кратным количеством дистиллированной воды. Добавляют 5–10 капель раствора гидроксилamina, 3–5 капель раствора Na_2S , 5 мл хлоридно-аммиачного буфера и сухой индикатор хромоген черный или хром темно-синий до ярко-розовой окраски. (Буфер и индикатор добавляют только к той пробе, которая будет оттитрована немедленно.) Титруют 0,02 или 0,05 н. раствором трилона Б до перехода окраски в ярко-голубую. Первую оттитрованную пробу не выливают, а

* Определение Ca и Mg и мытье посуды необходимо вести в специальной ахмидной комнате или во всяком случае не в том помещении, где имеются образцы почв

добавляют в нее еще несколько капель трилона – она служит цветовым эталоном-свидетелем при титровании других проб. Параллельно проводят титрование холостой пробы (см. ниже).

Определение Са. Пробы для титрования отбирают и разбавляют так же, как и пробы для титрования суммы Са и Mg (см. выше). Добавляют в колбы для титрования такое же, как при определении суммы Са и Mg, количество гидроксиламина и сульфида натрия. Приливают 10%-ный раствор КОН или NaOH (только к той пробе, которую собираются титровать немедленно) в количестве 2 мл и вносят на кончике шпателя мурексид до ярко-розовой окраски. Титруют раствором трилона Б (0,02–0,05 н.) до фиолетово-розовой окраски. Свидетелем служит перетитрованная проба.

Расчет

Сумму кальция и магния вычисляют по формуле

$$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{ мг-экв/100 г} = (V_1 - V_2) N \cdot 10 \cdot 100/a,$$

где V_1 – объем трилона Б в мл (среднее из 2–3 определений), использованный на титрование пробы; V_2 – объем трилона Б, использованный на титрование холостой пробы; N – нормальность трилона; 10 – коэффициент пересчета на весь объем; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы; a – навеска почвы, г.

Расчет содержания кальция аналогичен расчету суммы Са и Mg. Количество Mg находят по разности.

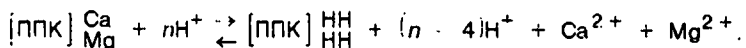
Из результатов титрования Ca^{2+} и $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ необходимо вычесть поправку на содержание этих ионов в реактивах и дистиллированной воде. Для этого пробы по 50 мл 1 н.раствора NaCl разбавляют водой, как при рабочем титровании, добавляют в них те же реактивы и в тех же количествах и титруют трилоном Б.

Реактивы 1. 1,0 н.раствор NaCl. В 10 л воды растворяют 585 г хлористого натрия, проверяют pH раствора с универсальным индикатором и, если pH отличается от 6,5, доводят его до этого значения 10%-ным раствором NaOH или HCl.

2. Мурексид. Готовится тщательным перетиранием в ступке сухого индикатора с 40–50-кратным количеством «х.ч.» NaCl или KCl. Приготовление остальных реактивов, необходимых для комплексометрии. см. на с. 124 и 129.

5.5.3. Определение суммы оснований (упрощенный метод)

Этот метод, названный методом Каппена («S по Каппену»), основан на вытеснении поглощенных оснований (Ca и Mg) ионом водорода титрованной соляной кислоты:



Количество обменных оснований определяют по уменьшению количества водородных ионов в растворе.

Метод Каппена имеет меньшую точность по сравнению с описанным в разд. 5.5.2., поскольку, во-первых, предусматривает однократную обработку почвы раствором-вытеснителем (хотя и с энергично поглощаемым почвой катионом), во-вторых, в кислой среде почвенные коллоиды-ацидоиды диссоциируют слабее, чем в нейтральной, и, в-третьих, кислота может растворять некоторое количество почвенных минералов, извлекая необменные Ca и Mg. Однако из-за простоты и быстроты метод часто используют для ориентировочной характеристики ППК почв.

Ход анализа

На технических весах взвешивают 20 г почвы (в случае черноземной почвы – 10 г, торфяной – 1–2 г), пропущенной через сито в 1 мм, помещают в коническую колбу и приливают пипеткой 100 мл 0,1 н.раствора HCl (желательно приготовленного из фиксанала). Суспензию периодически взбалтывают в течение 1 ч и оставляют на сутки. Фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухую колбу, стараясь перенести на фильтр сразу всю почву.

Отбирают пипеткой 2 пробы по 25 (20) мл, помещают в небольшие колбы или стаканы и титруют с добавлением 2–3 капель фенолфталеина 0,1 н.раствором NaOH до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. (При высоком содержании в пробе R(OH)₃ окраска маскируется осадком. В этом случае нужно сильно разбавить пробу водой.)

Той же пипеткой отбирают пробы исходной кислоты для холостого титрования, которое проводят так же, как и рабочее.

Расчет

Сумму обменных оснований рассчитывают по формуле

$$S, \text{ мг-экв/100 г} = (V_1 - V_2)Nk \cdot 100/a,$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора NaOH в мл, использованный на титрование холостой пробы (среднее из повторностей); V_2 – объем NaOH, использованный на титрование пробы; N – нормальность щелочи; k – коэффициент пересчета на весь объем раствора; a – навеска почвы, г.

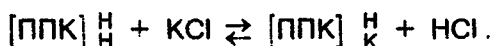
Реактивы. 1. 0,1 н. раствор HCl Ампулу фиксанала разбивают на воронке над мерной колбой емкостью 1 л и доливают до метки дистиллированной водой, тщательно обмывая при этом ампулу.

2. 0,1 н. раствор NaOH. 4 г «х.ч.» NaOH растворяют в 1 л дистиллированной воды. Титр проверяют по раствору HCl из фиксанала.

3. 1%-ный раствор фенолфталеина. 1 г сухого реактива растворяют в 100 мл 60%-ного этилового спирта.

5.5.4. Определение обменной кислотности

Обменной называют кислотность, которая обнаруживается при обработке почвы раствором нейтральной соли:



Величину обменной кислотности (ОК) определяют путем титрования солевой вытяжки щелочью. При однократной обработке почвы раствором KCl вытесняется лишь часть способных к обмену ионов H^+ , но зато самая подвижная часть. Поэтому ОК характеризует самую агрессивную, вредную часть почвенной кислотности. В почвах с $\text{pH}_{\text{KCl}} < 5$ ОК значительна; она может быть обусловлена как собственно ионами H^+ , так и ионами обменного алюминия. Последние легко переходят в равновесный раствор при обработке почвы хлористым калием, образуя хлорид алюминия – гидrolитически кислую соль:



Тем самым ионы Al^{3+} обогащают почвенный раствор дополнительным количеством водородных ионов и усиливают вредное действие кислотности. По значению ОК устанавливают дозы извести для наиболее чувствительных к извести растений.

Ход анализа

Для определения общей ОК (суммы H^+ и Al^{3+}) на технических весах берут навеску 40 г* почвы, пропущенной через сито в 1 мм, и помещают в колбу на 250 мл. Приливают 100 мл 1,0 н. KCl (рН-6,0). Закрыв колбу пробкой, взбалтывают 1 ч (или после 3-минутного взбалтывания оставляют на сутки).

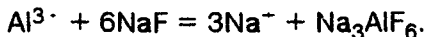
Фильтруют суспензию через беззольный фильтр, стараюсь сразу перенести всю почву на фильтр; первые 10–20 мл фильтрата обязательно отбрасывают, даже если он прозрачный, так как фильтры обычно заметно подкисляют раствор (в основном за счет сорбции лабораторных газов). После полного отделения всего раствора отбирают из него одну или две аликвоты (50 или 2 по 25 мл) и титруют 0,02 н. NaOH в присутствии фенолфталеина до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Для отдельного определения обменных алюминия и водорода отбирают 2 аликвоты по 50 мл (количество почвы и раствора, как уже говорилось, при этом должно быть большим) и доводят их до кипения для удаления CO_2 .

Одну из проб титруют, как указано выше, получая общую величину ОК (сумму H^+ и Al^{3+}). В другую пробу добавляют

* В органогенных горизонтах (торф, подстилка) навеску уменьшают в 5–10 раз: ее объем должен примерно соответствовать объему 40-граммовой навески из минеральных горизонтов. При необходимости отдельного определения H^+ и Al^{3+} навеску и объем раствора увеличивают пропорционально, например 100 г и 250 мл для минеральных горизонтов

3 мл 3,5%-ного раствора фтористого натрия для связывания обменного алюминия в комплексный ион AlF_6^{3-} :



После энергичного перемешивания и 3-минутного отстаивания пробу титруют, как и в первый раз, определяя количество обменного H^+ .

Расчет

Общую обменную кислотность (сумму H^+ и Al^{3+}) вычисляют по формуле

$$\text{OK, мг-экв/100 г} = V N k \cdot 100 / a,$$

где V — объем щелочи, мл; N — нормальность щелочи; k — коэффициент пересчета на весь объем; a — навеска почвы, г.

Иногда результат умножают еще на коэффициент 1,75 (поправка на неполноту вытеснения H^+ , найденная эмпирическим путем для многих образцов подзолистых почв); в этом случае, приводя полученные результаты, необходимо это оговаривать, поскольку использование коэффициента не является общепринятым правилом.

В случае отдельного определения обменных Al^{3+} и H^+ по разности объемов щелочи рассчитывают количество ионов H^+ , эквивалентное обменному алюминию. Если на первое и второе титрование расходуется одинаковое количество щелочи, это означает, что обменного алюминия в почве нет. Расчеты выполняют аналогично расчету общей ОК.

Реактивы. 1. 1,0 н. раствор KCl . 74,5 г KCl растворяют в 300–400 мл дистиллированной воды, фильтруют в мерный цилиндр и доводят объем до 1 л. Проверяют pH с универсальным индикатором и при необходимости добавляют несколько капель щелочи или соляной кислоты, чтобы pH был 6,0–6,5.

2. 3,5%-ный раствор NaF . 3,5 г «х.ч.» фторида натрия растворяют в 100 мл дистиллированной воды, не содержащей CO_2 . pH раствора доводят до 8,2 (слабо-розовая окраска с фенолфталеином), добавляя при необходимости щелочь или кислоту.

3. 0,1 н. раствор NaOH .

4. Фенолфталеин. 1,0 г сухого индикатора растворяют в 100 мл 60%-ного этилового спирта.

5.5.5. Определение гидролитической кислотности

Гидролитической называют такую обменную кислотность, которая обусловлена взаимодействием почвы с раствором гидролитически щелочной соли:



Уксуснокислый натрий, как соль сильного основания и слабой кислоты, в водном растворе гидролизуеться с образованием ионов OH^- , вследствие чего раствор подщелачивается, диссоциация коллоидов ППК усиливается, и в раствор переходят не только ионы водорода обменной кислотности, но и ионы H^+ , более прочно связанные с коллоидным комплексом почвы.

Гидролитическую кислотность (H_1) обнаруживают многие почвы, не проявляющие собственно обменной кислотности. H_1 менее вредна для растений, чем ОК, в связи с меньшей подвижностью ионов H^+ . Величину H_1 используют для оценки общего содержания ионов H^+ в почве и расчетов степени насыщенности почвы основаниями.

Ход анализа

На технических весах берут такую же, как и при определении ОК, навеску почвы, пропущенной через сито в 1 мм, помещают в колбу на 250 мл, приливают 100 мл 1,0 н.раствора CH_3COONa , закрывают колбу пробкой и взбалтывают в течение 1 ч (или после 3-минутного взбалтывания оставляют на ночь). Фильтруют через складчатый фильтр, стараясь сразу перенести всю почву на фильтр. Первую порцию фильтрата отбрасывают из-за возможного подкисления его фильтром.

После полного отделения всего фильтрата титруют 1 или 2 аликвоты 0,1 н.раствором NaOH , соблюдая те же условия, что и при определении обменной кислотности (см.разд. 5.5.4.).

Расчет H_1 выполняют аналогично расчету ОК. В случае применения коэффициента 1,75 (поправка на неполноту вы-

теснения при однократной обработке) это необходимо оговорить.

Реактивы. 1. 1,0 н. раствор CH_3COONa . Взвешивают 136 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и растворяют в 500–600 мл воды, при необходимости фильтруют и доводят объем водой в мерном цилиндре до 1 л. Проверяют рН (в отдельной порции раствора) с фенолфталеином. Раствор должен окраситься от одной капли фенолфталеина в слабо-розовый цвет (рН 8,2). Если раствор остается бесцветным, добавляют 0,1 н. NaOH , при ярко-розовой окраске – 0,1 н. HCl . Раствор готовят перед использованием и долго не хранят.

2. 0,1 н. раствор NaOH .

5.5.6. Определение рН почвы. рН водной суспензии (рН H_2O)

Этот показатель не является собственно характеристикой поглотительной способности почв как таковой, но позволяет составить программу ее изучения. Так, например, рН солевой вытяжки (рН $_{\text{KCl}}$) и другие показатели титровальной обменной кислотности принято определять в почвах с рН $\text{H}_2\text{O} < 7$.

Градации кислотности (щелочности) почв по величине рН H_2O приведены в табл. 9.

Таблица 9. Градации кислотности (щелочности) почв по величине рН

| Почвы | рН H_2O | Почвы | рН $_{\text{KCl}}$ |
|----------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|
| Сильнокислые | 3,0 – 4,5 | Сильнокислые | $\leq 4,5$ |
| Кислые | 4,5 – 5,5 | Среднекислые | 4,6 – 5,0 |
| Слабокислые | 5,5 – 6,5 | Слабокислые | 5,1 – 5,5 |
| Нейтральные | 6,5 – 7,0 | Близкие к нейтральным | $\geq 5,6$ |
| Слабощелочные | 7,0 – 7,5 | | |
| Щелочные | 7,5 – 8,5 | | |
| Сильнощелочные | $> 8,5$ | | |

Кислая реакция водной суспензии характерна для подзолистых и дерново-подзолистых, а также некоторых болотных почв. Серые лесные почвы обычно слабокислые, в черноземах реакция нейтральная, переходящая в слабощелочную

в карбонатных горизонтах. Каштановые почвы и сероземы обычно имеют слабощелочную реакцию водной суспензии. Щелочная реакция характерна для солонцов, сильнощелочная – для почв с содовым засолением.

Приготовление водной суспензии. Перед приготовлением суспензии надо обратить особое внимание на качество дистиллированной (бидистиллированной) воды, которая должна быть освобождена от CO_2 и иметь рН 6,6–6,8, а также на особую чистоту посуды, так как ничтожные примеси сильно изменяют величину рН H_2O . Суспензию готовят

при соотношении почвы и воды 1:2,5 (в торфяных горизонтах и лесных подстилках 1:25). Для потенциометрического определения рН на рН-метре со стеклянным электродом берут 8–10 г почвы и соответственно 20–25 мл воды. Если почва влажная, определяют влажность термостатно-гравиметрическим методом (см. разд. 4.2.1), но с большими навесками, взвешиваемыми на технических весах. Рассчитав влажность, соответственно изменяют навеску почвы (см. с. 218) и объем воды для приготовления суспензии.

Почву взвешивают на технических весах и помещают в стаканчики на 50 мл. Воду приливают дозатором, пипеткой или мерным цилиндром. Содержимое стаканчиков перемешивают энергичными круговыми движениями в течение 5 мин и сразу же, чтобы по возможности исключить обменные реакции между ППК и перешедшими в вытяжку катионами, измеряют рН.

Измерение рН на рН-метре. Техника работы на конкретном приборе зависит от его конструктивных особенностей и изложена в правилах эксплуатации, прилагаемых к каждому прибору. С этими правилами нужно ознакомиться заранее. Показания прибора проверяют по двум-трем буферным растворам и при необходимости корректируют настройку прибора.

При измерении рН водной суспензии электроды помещают непосредственно в стаканчики с почвенной взвесью. Показания записывают с точностью до 0,01 единицы рН. После измерения электроды обмывают дистиллированной

водой и возвращают в специальный сосуд, где они хранятся. Прибор выключают.

pH солевой вытяжки (pH_{KCl}). pH_{KCl} измеряется в почвах с $pH_{H_2O} < 7$. По величине pH_{KCl} определяют степень кислотности почв (см. табл. 10) и их нуждаемость в известковании (см. с. 210). По величине pH_{KCl} косвенно судят также о генезисе торфа: верховой торф имеет pH_{KCl} 2,5–4,0, переходный – 4,0–6,0, низинный – 4,5–7,5.

От величины pH_{KCl} зависит порядок дальнейшего изучения поглотительной способности почв. При $pH_{KCl} > 6$ в почвах определяют только H_r , при более низких – H_r и собственно обменную кислотность (в KCl-вытяжке). Если $pH_{KCl} \leq 4,5$, определяют, кроме того, обменный алюминий. В почвах с $pH_{KCl} < 3,5$ вытеснение Ca^{2+} и Mg^{2+} проводят раствором не NaCl или NH_4Cl , а NH_4CH_3COO .

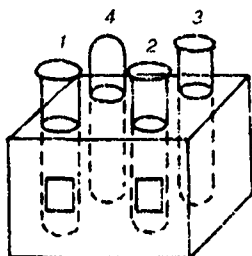
Для измерения pH в солевой вытяжке используют 1,0 н. раствор KCl ($pH \sim 6,0$) при соотношении почвы и раствора 1:2,5, а в органогенных горизонтах (торф) – 1:25.

Измерение pH_{KCl} на pH-метре. На технических весах взвешивают 8 или 10 г почвы (для торфа – 1 г), пропущенной через сито в 1 мм, и помещают в стаканчики емкостью 50 мл, тщательно промытые водой и ополоснутые раствором KCl. Дозатором, пипеткой или мерным цилиндром приливают 2,5-кратный объем (для торфа 25 мл) 1,0 н. раствора KCl ($pH \sim 6,0$; pH раствора проверить!). Суспензию энергично взбалтывают круговыми движениями в течение 5 мин, накрывают чистыми стеклами и оставляют до следующего дня для вытеснения обменного H^+ -иона ионами калия.

На следующий день измеряют pH_{KCl} с помощью pH-метра так же, как pH_{H_2O} . При этом следует помнить о существовании так называемого суспензионного эффекта (эффект Вигнера): в кислых почвах вытяжки имеют более высокий pH, чем суспензии, а суспензии – более высокий, чем пастообразная почва. Иными словами, в присутствии частиц твердой фазы обнаруживается большая концентрация ионов H^+ . Не вдаваясь в причины этого явления, отметим лишь, что результаты pH-метрии в суспензии суще-

ственно зависят от положения электрода — в отстоявшемся слое или во взмученной части. Чтобы свести ошибку к минимуму, нужно всегда вводить электрод в суспензию единообразно.

Колориметрическое измерение pH. При наличии хорошей цветной шкалы этим способом можно измерять pH с точностью до 0,1, в большинстве случаев достаточной для анализов. Стандартные цветные шкалы (пробирочные или на прозрачных пластинках) входят в готовые комплекты для измерения pH, известные под названием прибора Алямовского. При отсутствии готовой шкалы невыцветающую пробирочную шкалу можно изготовить самим (см. с. 203). Кроме шкалы необходим компаратор — коробка из непрозрачного материала с двумя сквозными окошками и гнездами для пробирок (рис.30).



Р и с. 30. Компаратор.

1 — пробирка с испытуемой вытяжкой; 2 — то же плюс индикатор Алямовского; 3 — пробирка с дистиллированной водой; 4 — ампула с цветным эталоном.

Вытяжка для колориметрического определения pH_{KCl} готовится так же, как описано выше, однако нужно обратить внимание на тщательное отделение прозрачного отстоя от осадка почвенных частиц: даже небольшим количеством муты в вытяжке обесцвечивается индикатор. Поэтому при приготовлении вытяжки через 10–20 мин после взбалтывания, когда большая часть почвы осядет, стаканчики с вытяжкой

наклоняют так, чтобы отстоявшейся жидкостью смыть со стенок приставшие частицы. Если за один прием очистить стенки не удастся, его повторяют еще раз минут через 10. Пробы оставляют до следующего дня.

На следующий день прозрачный отстой аккуратно переносят в пробирки для колориметрирования (пробирки должны быть подобраны по цвету, толщине стекла и по диаметру и хорошо промыты). Отделять отстой можно осторожным сливанием из наклоненного стаканчика или с помощью пипетки. При этом носик пипетки должен находиться не ближе 1 см от поверхности осевшего слоя почвы.

Отделенную от осадка вытяжку делят на 2 пробирки (на рис.30 пробирки 1 и 2), помещая в каждую по 3—5 мл (столько, чтобы уровень жидкости был выше окошка компаратора). В одну из пробирок градуированной пипеткой добавляют комбинированный индикатор из расчета 0,15 мл на 2,5 мл вытяжки (можно отсчитывать индикатор по каплям, заранее узнав число капель в единице объема). Содержимое пробирки хорошо перемешивают.

Позади окрашенной пробирки помещают пробирку 3 с дистиллированной водой, позади неокрашенной — последовательно, одну после другой, пробирки шкалы с цветным эталонным раствором 4, добиваясь совпадения окраски при просматривании через окошки. Если до прибавления индикатора вытяжка совершенно бесцветна и прозрачна, вторую (компенсирующую) пробирку можно не использовать и ограничиться лишь одной парой пробирок: вытяжка с индикатором и эталон.

Разница между соседними эталонами в шкале (шаг шкалы) составляет 0,2 единицы pH. Если окраска в почвенной вытяжке окажется промежуточной между двумя соседними эталонами, это соответствует интервалу в 0,1 единицы pH.

Реактивы. А Для приготовления вытяжек:

1. Бидистиллированная вода с pH 6,6—6,8. Бидистиллят освобождают от CO_2 получасовым кипячением и хранят в колбе, закрытой пробкой с двумя отверстиями (см.рис.11). В одно из отверстий вставляют сифон — П-образную трубку, один конец которой (наружный) опущен ниже уровня жидкости в колбе, а другой (внутренний) доходит до дна колбы. В другое отверстие вставляют хлоркальциевую трубку, заполненную натриевой известью.

или аскаритом. Проверяют pH воды на pH-метре. Кислую воду доводят до pH 6,8 добавлением нескольких капель 0,02 н. раствора NaOH.

2. 1,0 н. раствор KCl. 75 г хлористого калия растворяют в 1 л дистиллированной воды.

Б. Для инструментальной pH-метрии:

1. Насыщенный раствор KCl (готовят из дважды перекристаллизованной соли) для хранения электродов.

2. Буферные смеси. Если отсутствуют стандартные буферные растворы, поставляемые в комплекте с pH-метрами, можно приготовить следующие:

а) хлоридный буфер (раствор Вейбеля) с pH 2,04. В мерную колбу емкостью 1 л помещают 100 мл 0,1 н. раствора HCl и 6,71 г кристаллического «х.ч.» KCl. Доливают до метки бидистиллятом и перемешивают;

б) ацетатный буфер с pH 4,62. В мерной колбе емкостью 1 л смешивают 100 мл 1,0 н. раствора NaOH и 200 мл 1,0 н. раствора CH_3COOH . Доливают до метки бидистиллированной водой (без CO_2) и тщательно перемешивают.

В. Реактивы для колориметрического определения pH:

1. Комбинированный индикатор Алямовского для области pH 4,0–7,8 состоит из двух компонентов:

а) 0,02%-ный раствор метилового красного. 0,1 г метилового красного после предварительного тщательного растирания в агатовой ступке растворяют в 300 мл этилового спирта. Для перевода индикатора в более растворимую натриевую соль добавляют 3,7 мл 0,1 н. раствора NaOH. Доводят объем дистиллированной водой до метки в мерной колбе емкостью 1 л.

б) 0,04%-ный раствор бромтимолового синего. 0,4 г бромтимолового синего растворяют в 208 мл этилового спирта, добавляют 6,4 мл 0,1 н. NaOH и доводят объем до 1 л дистиллированной водой.

Для приготовления комбинированного индикатора 1 часть метилового красного смешивают с 2 частями бромтимолового синего, подливая второй раствор к первому при помешивании. Готовый раствор имеет зеленый цвет. Приготовленный индикатор проверяют по буферным смесям с точно установленными значениями pH и по стандартной цветной шкале. Несовпадение окрасок чаще всего бывает в интервале pH 4–5. Прибавлением небольшого количества метилового красного указанный недостаток удается исправить. Индикатор хранят в темной склянке. Через 6–7 месяцев его следует периодически проверять по буферным растворам (приблизительно 1 раз в месяц).

2. Универсальный индикатор для области pH 2–10. Выпускается в продажу в сухом виде (коробки, содержащие по 5 ампул порошка розового цвета) или в виде спиртового раствора оранжево-красного цвета. Может быть также изготовлен из 0,1%-ных спиртовых растворов следующих индикаторов: метиловый красный – 5 мл, диметиламиноазобензол – 15, бромтимоловый синий – 20, фенолфталеин – 20, тимолфталеин – 20 мл. Хранят в темной склянке в темном месте. Для работы со стандартной цветной шкалой Алямовского этот индикатор не подходит. С помощью универсального индикатора определяют pH с точностью до единицы по бумажной шкале, прилагаемой к индикаторной бумаге, пропитанной тем же составом.

3. Невыцветающая пробирочная шкала для определения pH. Готовая шкала из 21 пробирки с окрашенными растворами, соответствующими pH от 4,0 до 8,0 с шагом 0,2 единицы pH, входит в комплекты, известные под названием прибора Алямовского. При отсутствии стандартной шкалы ее гото-

вля: из следующих растворов: CoCl_2 , FeCl_3 , CuCl_2 и CuSO_4 . Первые три раствора готовят на 1%-ном растворе HCl растворяя из расчета на 1 л $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 59,5 г, $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 45,05 г; $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 400 г. Четвертый раствор приготавливают на 1%-ном растворе H_2SO_4 , используя 200,0 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Указанные растворы смешивают в количествах, приведенных в табл. 10

Таблица 10. Объемы (в мл) исходных растворов солей Fe, Co и Cu и воды для приготовления цветной шкалы pH (общий объем 10 мл)

| pH | CoCl_2 | FeCl_3 | CuCl_2 | CuSO_4 | H_2O | pH | CoCl_2 | FeCl_3 | CuCl_2 | CuSO_4 | H_2O |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|-----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| 4,0 | 9,50 | 0,30 | — | — | 0,10 | 6,0 | 1,30 | 5,50 | 0,15 | — | 3,05 |
| 4,2 | 9,15 | 0,45 | — | — | 0,40 | 6,2 | 1,40 | 5,50 | 0,25 | — | 2,85 |
| 4,4 | 8,05 | 0,65 | — | — | 1,30 | 6,4 | 1,40 | 5,00 | 0,40 | — | 3,20 |
| 4,6 | 7,25 | 0,90 | — | — | 1,85 | 6,6 | 1,40 | 4,20 | 0,70 | — | 3,70 |
| 4,8 | 6,05 | 1,50 | — | — | 2,45 | 6,8 | 1,90 | 3,05 | 1,00 | 0,40 | 3,65 |
| 5,0 | 5,25 | 2,80 | — | — | 1,95 | 7,0 | 1,90 | 2,50 | 1,05 | 1,15 | 3,40 |
| 5,2 | 3,85 | 4,00 | — | — | 2,15 | 7,2 | 2,10 | 1,80 | 1,75 | 1,10 | 3,25 |
| 5,4 | 2,60 | 4,70 | — | — | 2,70 | 7,4 | 2,20 | 1,60 | 1,80 | 1,90 | 2,50 |
| 5,6 | 1,65 | 5,55 | — | — | 2,80 | 7,6 | 2,20 | 1,10 | 2,25 | 2,20 | 2,25 |
| 5,8 | 1,35 | 5,85 | 0,05 | — | 2,75 | 7,8 | 2,20 | 1,05 | 2,20 | 3,10 | 1,45 |
| | | | | | | 8,0 | 2,20 | 1,00 | 2,10 | 4,00 | 0,70 |

5.5.7. Определение поглотительной способности солонцеватых почв

В солонцах и солонцеватых почвах, верхние горизонты которых не содержат легкорастворимых солей, оказывающих коагулирующее воздействие на коллоиды, свойства тонкодисперсной части почв определяются содержанием обменного натрия и долей его участия в ППК.

Определение обменного натрия. Метод, предложенный И.Н. Антиповым-Каратаевым и Л.Я. Мамаевой, основан на вытеснении из почвы обменного натрия титрованным раствором гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по схеме



где m и n — соответственно количество обменного натрия почвы и добавленного кальция гипса, причем $n \gg m$. Избыток Ca^{2+} осаждают в виде CaCO_3 добавлением измеренного количества титрованной щелочной смеси (2 части 0,1 н. раствора Na_2CO_3 и 1 часть 0,1 н. раствора NaOH). Непрореагировавший остаток смеси оттитровывают кислотой. Таким образом, количество обменного натрия определяется по объему кислоты, пошедшему на титрование.

Метод не пригоден для почв, содержащих гипс и большое количество растворимых солей магния так как эти компоненты приведут к дополнительному расходу щелочной смеси.

Ход анализа

Навеску 5–10 г почвы (в зависимости от выраженности в ней признаков солонцеватости), пропущенной через сито с размером ячеек 1 мм, помещают в колбу емкостью 250–500 мл и из мерной колбы приливают 200 мл титрованного (насыщенного) раствора гипса. Колбу закрывают пробкой, несколько раз взбалтывают и оставляют на 24–48 ч.

Раствор отфильтровывают через плотный беззольный фильтр в сухую колбу. Отмеривают пипеткой 100 мл прозрачного фильтрата в сухую термостойкую коническую колбу и нагревают до кипения.

К горячему раствору постепенно и осторожно, во избежание разбрызгивания, приливают из бюретки 70 мл щелочной смеси. Выпадает белый осадок, содержащий кроме CaCO_3 гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, поскольку в равновесный раствор вместе с натрием переходит и магний. Раствор с выпавшим осадком $\text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ кипятят 2–3 мин и помещают на 15–20 мин на электроплитку с небольшим нагревом для лучшего созревания осадка.

После охлаждения сначала на воздухе, а потом в холодной воде (охлаждение следует ускорить для предотвращения частичного растворения осадка) раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу на 200 мл, доливают дистиллированной водой, не содержащей CO_2 , до метки, перемешивают и фильтруют через плотный беззольный фильтр в сухую колбу. Фильтрацию следует проводить быстро во избежание растворения CaCO_3 при соприкосновении с CO_2 воздуха.

Берут пипеткой 100 мл прозрачного фильтрата, помещают в сухую колбу для титрования и титруют 0,1 н. раствором HCl по мегиловому оранжевому до перехода окраски из желтой в оранжевую (или по смешанному индикатору Гроака до перехода из зеленой окраски в розовато-фиолетовую).

Выполняют холостое определение: к 100 мл исходного раствора гипса добавляют 70 мл щелочной смеси, нагревают, фильтруют и титруют так же, как и рабочую пробу.

Расчет

Содержание обменного натрия вычисляют по формуле

$$\text{Na}^+, \text{ мг-экв/100 г} = (V_1 - V_2)N \cdot 4 \cdot 100/a,$$

где V_1 – объем раствора HCl в мл, затраченный на титрование рабочей пробы; V_2 – объем раствора HCl , затраченный на титрование холостой пробы; N – нормальность раствора HCl ; 4 – коэффициент пересчета на весь объем; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы; a – навеска сухой почвы, г.

Из результатов анализа следует вычесть величину общей щелочности водной вытяжки (см. разд. 6.3.4.), если она больше 2 мг-экв/100 г, так как часть кальция гипсового раствора затрачивается на осаждение нормальных карбонатов почвы.

Реактивы. 1. Титрованный (насыщенный) раствор гипса. На технических весах взвешивают «ч.д.а.» или «ч.» $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из расчета 3 г на 1 л раствора, помещают навеску в бутылку и приливают соответствующий объем воды, взбалтывают и оставляют на сутки при периодическом помешивании. Фильтруют через плотный беззольный фильтр. Концентрация прозрачного раствора при 20°С составляет 0,20 г/л

2. Щелочная смесь. Приготавливают отдельно точно 0,1 н. растворы Na_2CO_3 и NaOH и смешивают их в соотношении 2:1 (по объему)

3. 0,1 н. раствор HCl из фиксаля

4. Метилоранжевый (приготовление см. в Приложении III) или индикатор Гроака (см. с 102).

Определение емкости поглощения солонцеватых почв. Метод предложен теми же авторами, что и предыдущий, и основан на насыщении почвы натрием путем обработки навески почвы 0,5 н. раствором NaCl с последующим определением обменного натрия по методу, описанному выше. В связи с тем, что энергия поглощения иона кальция почвенными коллоидами больше, чем энергия поглощения иона натрия, для вытеснения натрия кальцием достаточно однократной обработки (при большом соотношении раствор:почва, что и имело место в предыдущем методе). Для полного же вытеснения из почвы поглощенных катионов, в том числе Ca^{2+} и Mg^{2+} , ионом натрия навеску обрабатывают раствором NaCl многократно.

Метод не пригоден для гипсоносных почв.

Ход анализа

Навеску почвы 5 г для суглинистых и глинистых почв и 10 г для песчаных и супесчаных помещают в химический стакан на 150–300 мл и заливают небольшим количеством (около 50 мл) 0,5 н. раствора NaCl . Почву с раствором перемешивают стеклянной палочкой, дают отстояться и прозрачный отстой пропускают через плотный беззольный фильтр. Продолжают декантацию тем же раствором до полного вытеснения кальция из почвы. Для этого обычно достаточно около 1 л раствора NaCl .

После насыщения навеску из стакана полностью переносят на фильтр, обмывая тем же раствором над фильтром и стакан, и промывают небольшой порцией дистиллированной воды для удаления избытка механически удерживаемого почвой и фильтром раствора NaCl .

Фильтр с почвой высушивают сначала на воздухе, а потом в слабом нагревом термостате при температуре не выше 50°С. Затем почву вместе с фильтром помещают в колбу на 250–500 мл, приливают 200 мл раствора гипса и дальше поступают так же, как описано в методе определения обменного натрия.

Реактивы. 0,5 н. раствор NaCl . На технических весах взвешивают «ч.д.а.» NaCl из расчета 29,23 г на 1 л и растворяют в соответствующем объеме дистиллированной воды. Остальные реактивы те же, что и при определении обменного натрия.

5.6. ОБРАБОТКА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ О ПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЧВ

Перед тем как делать выводы по данным о поглотительной способности почв, следует проверить, нет ли в них грубых ошибок. Косвенными указаниями на такие ошибки можно считать:

1) несоответствие между величиной ЕКО и суммой $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (эта сумма не должна сколько-нибудь заметно превышать ЕКО, а в кислых почвах должна быть значительно меньше, чем ЕКО);

2) отсутствие сопряженности между различными показателями кислотности (величины $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH_{KCl} , H_r , ОК, V должны изменяться с глубиной более или менее согласованно, т.е. большим значениям pH должна соответствовать меньшая титровальная кислотность (ОК, H_r) и (или) большая степень насыщенности основаниями; наличие обратных зависимостей должно настораживать);

3) резко несогласованные профильные изменения параметров ППК (ЕКО, сумма $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{H}_r$) с другими показателями, характеризующими количество тонкодисперсного материала в почве (указанные параметры ППК должны быть связаны прямой зависимостью с содержанием ила, физической глины, количеством гумуса, удельной поверхностью, максимальной гигроскопичностью и просто с гигроскопической влажностью, если последняя определялась в хорошо «вылежавшихся» образцах).

Отсутствие перечисленных аномалий и, наоборот, сопряженность всех характеристик ППК друг с другом и с иными аналитическими показателями при сравнении некоторого множества почвенных образцов позволяют рассчитывать на объективность полученных данных.

Убедившись в отсутствии грубых несоответствий, сопоставляют величины ЕКО, состав обменных катионов и другие показатели ППК, полученные для исследованных образцов, с имеющимися в литературе для почв в сходных условиях

почвообразования. При этом обращают внимание как на абсолютные значения ЕКО и других показателей, так и на характер их дифференциации по генетическим горизонтам.

Таблица 11. Состав обменных катионов в некоторых почвах, мг-экв/100 г почвы (по данным Н.П.Ремезова, Д.С.Орлова и др. авторов)

| Почва | Горизонт | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | H ⁺ +Al ³⁺ | Na ⁺ | Сумма (ЕКО) |
|--------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|----------------------------------|-----------------|-------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Тундровая глеевая суглинистая | A ₁ | 6,7 | 4,9 | 0,7 | - | 12,3 |
| | G | 5,0 | 1,5 | - | - | 6,5 |
| | C | 8,0 | 0,6 | - | - | 8,6 |
| Торфяно-глеевая суглинистая | T | 7,0 | 0,6 | 140,0 | - | 147,6 |
| | T | 1,0 | 0,1 | 129,5 | - | 130,6 |
| | G | 2,0 | 0,4 | 28,9 | - | 31,3 |
| Сильнопodzолистая глинистая | A ₁ | 13,9 | 1,1 | 14,1 | - | 29,1 |
| | A ₂ | 2,6 | 1,7 | 8,7 | - | 13,0 |
| | B ₁ | 7,8 | 3,1 | 12,7 | - | 23,6 |
| | B ₂ | 11,2 | 3,3 | 10,2 | - | 24,7 |
| Подзол легкосуглинистый | A ₁ A ₂ | 1,8 | 0,6 | 9,2 | - | 11,6 |
| | A ₂ | 1,5 | 0,4 | 6,6 | - | 8,5 |
| | B ₁ | 3,8 | 0,7 | 5,4 | - | 9,9 |
| | B ₂ | 11,4 | 2,2 | 5,1 | - | 18,7 |
| | C | 10,7 | 2,1 | 4,8 | - | 17,6 |
| Дерново-подзолистая песчаная | A _{пах} | 0,9 | 0,3 | 2,3 | - | 3,5 |
| | B ₁ | 0,2 | 0,1 | 1,1 | - | 1,4 |
| | B ₂ | 0,3 | 0,1 | 0,6 | - | 1,0 |
| | B ₃ | 0,5 | 0,1 | 0,7 | - | 1,3 |
| Серая лесная суглинистая | A ₁ | 12,5 | 2,5 | 2,5 | - | 17,5 |
| | A ₁ A ₂ | 2,5 | 0,5 | 2,0 | - | 5,0 |
| | B ₁ | 7,0 | 0,8 | 3,2 | - | 11,0 |
| | B ₂ | 10,0 | 1,7 | 2,9 | - | 14,6 |
| | C | 13,5 | 2,5 | 2,5 | - | 18,6 |
| Темно-серая лесная суглинистая | A ₁ | 37,7 | 6,2 | 2,1 | - | 46,0 |
| | A ₁ A ₂ | 26,0 | 6,1 | 1,6 | - | 33,7 |
| | B ₁ | 25,1 | 4,1 | 2,9 | - | 32,1 |
| | BC | 33,5 | 2,1 | 0,8 | - | 36,4 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|-------------------------------|------|-----|-------|-----|------|
| Чернозем типичный суглинистый | A | 39,1 | 6,0 | - | - | 45,1 |
| | A | 34,6 | 3,4 | - | - | 38,0 |
| | AB | 27,2 | 2,7 | - | - | 29,9 |
| Темнокаштановая суглинистая | A _{пкx} | 27,5 | 5,5 | - | 1,0 | 34,1 |
| | AB | 26,5 | 3,6 | - | 1,0 | 33,2 |
| | B | 23,5 | 4,9 | - | 1,1 | 29,5 |
| Солонец средне- столбчатый суглинистый | A ₁ A ₂ | 19,9 | 5,8 | - | 1,3 | 27,0 |
| | B _{Na} | 24,3 | 5,7 | - | 5,5 | 36,5 |
| | B ₂ | 19,0 | 6,5 | - | 5,6 | 31,1 |
| | B ₃ | 16,3 | 6,2 | - | 6,4 | 29,5 |
| Серозем типичный легко суглинистый | A | 11,0 | 1,5 | - | 0,7 | 14,1 |
| | A | 7,1 | 1,4 | - | 0,7 | 9,2 |
| | B ₁ | 6,5 | 1,7 | - | 1,0 | 9,2 |
| Краснозем легко суглинистый | A | 1,9 | 4,0 | 12,1 | - | 18,3 |
| | AB | 1,0 | 1,2 | 8,2 | - | 10,4 |
| | B | 0,9 | 2,0 | 6,9 | - | 11,8 |
| Бурая горно-лесная легкосуглинистая | A | 9,8 | 7,4 | 8,9 | - | 26,1 |
| | AB ₁ | 2,1 | 3,0 | 12,1 | - | 17,2 |
| | B ₂ | 1,4 | 2,7 | 11,6 | - | 15,7 |
| | B ₃ | 1,4 | 3,0 | 12,8 | - | 17,2 |
| Горно-луговая субальпийская суглинистая | A | 29,8 | 8,2 | Следы | - | 38,0 |
| | AB | 14,1 | 3,6 | 3,9 | - | 21,6 |
| | B | 5,8 | 1,1 | 3,5 | - | 10,4 |
| | C | 2,5 | 0,6 | 2,8 | - | 6,0 |

Примеры характерных значений ЕКО и состава обменных катионов в почвах разных типов приведены в табл. 11. Из таблицы следует, что ЕКО определяется в первую очередь содержанием органического вещества (максимальная ЕКО — в торфяном горизонте) и содержанием глины (минимальная ЕКО — в почве песчаного гранулометрического состава). Четко выявляется профильный ход ЕКО — снижение в элювиальных горизонтах (почвы подзолистой зоны, серые лесные, солонец) и увеличение в иллювиальных горизонтах тех же почв. Закономерно соотношение отдельных обменных катионов.

Таким образом, данные о поглотительной способности почв, дополняя результаты валового анализа, помогают определить характер почвообразования.

По результатам изучения состава обменных оснований можно делать и более частные выводы и рекомендации.

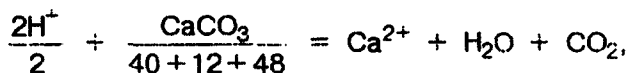
Определение потребности в известковании и расчет доз извести. По значению pH_{KCl} определяют нуждаемость почв в известковых удобрениях: больше 5,5 – не нуждаются, от 5,5 до 5,0 – слабо нуждаются, от 5,0 до 4,5 – средне нуждаются, меньше 4,5 – сильно нуждаются в известковании. Нуждаемость в известковании может быть определена также по степени насыщенности почв основаниями (V , %): при $V < 50\%$ почвы сильно нуждаются в известковании, от 55 до 70% – средне, от 70 до 80% – слабо и более 80% – не нуждаются в известковании.

Ориентировочно дозы извести могут быть определены по величине pH_{KCl} в зависимости от гранулометрического состава почв (табл. 12).

Таблица 12. Дозы извести в зависимости от pH солевой вытяжки почв (при содержании гумуса < 3%)

| Класс гранулометрического состава почв | Доза $CaCO_3$ (т/га) при pH_{KCl} | | | | | |
|--|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|---------|
| | <4,5 | 4,6 | 4,8 | 5,0 | 5,2 | 5,4–5,5 |
| Супеси и легкие суглинки | 5,0 | 4,5 | 4,0 | 3,5 | 3,0 | 2,5 |
| Средние суглинки | 6,0 | 5,5 | 5,0 | 4,5 | 4,0 | 3,5 |
| Тяжелые суглинки | 8,0 | 7,5 | 6,5 | 5,5 | 5,0 | 4,5 |

Более точно дозы извести рассчитывают по гидролитической кислотности H_T . Нейтрализация водородного иона идет по схеме



т.е. на 1 кг H^+ необходимо ввести 50 кг $CaCO_3$.

По формуле (3) (см. с. 177)

$$\text{Запас } H^+, \text{ т/га} = H_r \cdot 0,001 \cdot h \cdot \rho_t,$$

где H_r – гидролитическая кислотность, мг-экв/100 г; 0,001 – масса в граммах 1 мг-экв H^+ ; h – мощность известкуемого слоя, см; ρ_t – плотность сложения почвы, г/см³. Если H_r составляет, например, 5,4 мг-экв/100 г, $h = 20$ см и $\rho_t = 1,5$ г/см³, то запас водорода составит $5,4 \cdot 0,001 \cdot 20 \cdot 1,5 = 0,162$ т. Соответственно расход $CaCO_3$ будет равен $0,162 \cdot 50 = 8,1$ т/га.

Определив содержание $CaCO_3$ в удобрении (например, одним из методов, приведенных в разд. 4 б), рассчитывают дозу известкового удобрения (ДУ):

$$\text{ДУ, т/га} = \frac{\text{доза } CaCO_3 \cdot 100}{\%CaCO_3 \text{ в удобрении}}$$

Определение степени солонцеватости почв. В.А.Ковда, Б.Г.Розанов, Е.М.Самойлова предложили называть солонцами почвы, имеющие следующие сочетания признаков: 1) профиль дифференцированный по элювиально-иллювиальному типу; 2) щелочную реакцию иллювиального и нижележащих горизонтов; 3) столбчатую, призматическую, глыбистую или крупно-ореховую структуру иллювиального горизонта при его высокой плотности; 4) наличие в иллювиальном горизонте обменного натрия в количестве более 15% от ЕКО (или обменного магния в количестве более 40% от ЕКО при меньшем, чем 15%, содержании обменного натрия); 5) наличие солей в нижней части профиля под иллювиальным горизонтом.

По содержанию обменного натрия в горизонте B_{Na} солонцы подразделяются на уровне вида на малонатровые (менее 10% от ЕКО), средненатровые (10–25%) и многонатровые (более 25% от ЕКО).

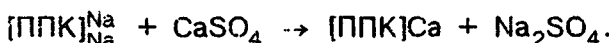
Солонцеватыми предлагается считать почвы тех или иных типов (черноземы, каштановые и др.), имеющие некоторые признаки солонцов: щелочную реакцию, наличие обменного Na^+ в ППК в количестве от 3–5 до 15% от ЕКО, глыбистую или призмовидную структуру, плотность и сли-

тость почвенной массы, начало элювиально-иллювиальной дифференциации профиля, но все эти признаки выражены недостаточно четко, чтобы определить почву как солонец.

Таким образом, доля обменного натрия от емкости поглощения является значимой характеристикой степени солонцеватости почв и классификационным признаком солонцов на уровне вида.

Часто используется также классификация почв по степени солонцеватости, предложенная ранее И.Н.Антиповым-Каратаевым. Содержание обменного натрия в процентах от ЕКО составляет > 20 для солонцов, 15–20 – для сильносолонцеватых почв, 10–15 – для среднесолонцеватых, 5–10 – для слабосолонцеватых. Почвы, содержащие обменный Na^+ в количестве менее 5% от емкости поглощения, не считаются солонцеватыми, так как натрий в указанном количестве не вызывает пептизации почвенных коллоидов.

При содержании обменного Na^+ более 10% от ЕКО почвы нуждаются в гипсовании. При внесении гипса в почву кальций этой соли устраняет соду из почвенного раствора (если она есть) и вытесняет поглощенный натрий по схеме



Образующийся Na_2SO_4 не вредит растениям, если его содержание невелико (в солонцеватых почвах), при больших же количествах (в солонцах) избыток этой соли необходимо удалять промыванием.

Количество гипса, необходимое для замены избытка обменного натрия кальцием, находят по формуле

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{ т/га} = 0,086(\text{Na} - 0,05 \text{ ЕКО})h\rho_z,$$

где Na – содержание обменного Na^+ , мг-экв/100 г почвы; h – мощность пахотного слоя, см; ρ_z – плотность сложения солонцового горизонта, г/см³; 0,086 – масса в граммах 1 мг-экв гипса. Так как в различных материалах, применяемых для гипсования, содержание сульфата кальция различно, дозу удобрения находят по формуле

$$\text{ДУ}, \text{ т/га} = \frac{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\% \text{CaSO}_4 \text{ в удобрении}} \cdot 100.$$

Глава 6. ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ВЕЩЕСТВА ПОЧВ

6.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Основная масса твердого вещества почвы представлена соединениями, которые не растворяются в воде, кислотах, щелочах, органических растворителях. Однако во всех почвах имеется некоторое количество легко- и среднерастворимых (извлекаемых водой) соединений. Обычно содержание их невелико (от нескольких сотых до двух-трех десятых процента от массы почвы), но в почвах, формирующихся на засоленных породах или при участии засоленных грунтовых вод, оно может составлять целые проценты. Среди водорастворимых веществ в этом случае преобладают различные соли.

К легкорастворимым солям, представленным в почвах, относятся хлориды натрия*, магния и кальция, сульфаты натрия* и магния, карбонат натрия*, гидрокарбонаты натрия*, кальция и магния, а также в небольших количествах натриевые соли кремниевых и фосфорных кислот. К легкорастворимым солям относятся также нитриты, нитраты и соли аммония, встречающиеся в заметных количествах в хорошо удобренных почвах. В природных условиях все эти соли находятся частично в составе почвенного раствора, частично – в составе твердой фазы почв.

Среднерастворимые соли – карбонат магния и сульфат кальция – тоже в некоторых количествах могут переходить в почвенный раствор. Закономерности перехода легко- и среднерастворимых солей в водную вытяжку различны (табл.13). В почве, практически не содержащей растворимых солей (чернозем), концентрация вытяжки ничтожна, не-

* И калия, но в 10 - 100 раз меньшем количестве, чем соответствующие натриевые соли (см с. 149)

велик и общий выход веществ в пересчете на 100 г почвы, хотя он и возрастает с увеличением объема воды, взаимодействовавшей с почвой. В натриевом солончаке, где в составе солей преобладают легкорастворимые, они переходят в вытяжку полностью уже при соотношении почва:вода, равном 1:1. Дальнейшее увеличение объема воды не извлекает дополнительного количества солей, а только разбавляет вытяжку. В гипсовом же солончаке количество растворившихся веществ в пересчете на 100 г почвы оказалось тем большим, чем большим объемом воды обрабатывалась почва, концентрация же раствора не изменяется.

Таблица 13. Количество водорастворимых веществ в различных типах почв (по К.К.Гедройцу)

| Соотношение почва:вода | Чернозем | Натриевый солончак | Гипсовый солончак |
|------------------------|--------------|--------------------|-------------------|
| 1:1 | 0,019/0,019* | 3,70/3,70 | 0,19/0,19 |
| 1:2 | 0,011/0,022 | 1,85/3,70 | 0,19/0,38 |
| 1:5 | 0,006/0,030 | 0,74/3,70 | 0,19/0,95 |
| 1:10 | 0,004/0,040 | 0,37/3,70 | 0,19/1,93 |
| 1:20 | 0,002/0,040 | 0,18/3,70 | 0,19/3,86 |

*Числитель – количество веществ, перешедших в раствор, г/100 мл вытяжки; знаменатель – г/100 г почвы

Помимо растворимых минеральных солей, в почвах присутствует и водорастворимое органическое вещество, количество которого, как правило, мало (сотые и тысячные доли процента от массы почвы). Исключение составляют органогенные горизонты A_0 , A_T , а также щелочные почвы. Однако в природных условиях роль водорастворимого органического вещества, несмотря на его малые количества, очень велика. Железо, алюминий, фосфор, кремний и многие микроэлементы в почвенных растворах находятся главным образом в составе органического вещества. При этом металлы присутствуют в виде солей органических (в том числе и гумусовых) кислот или в виде комплексных органо-минеральных соединений.

Водорастворимые вещества почвы являются главным источником минерального питания растений. Условия питания растений определяются не только наличием и количеством биофильных элементов в почвенном растворе, но и осмотическим давлением, в значительной мере зависящим от общей концентрации раствора. При высоком осмотическом давлении раствора, превышающем сосущую силу корней растений (у большинства сельскохозяйственных культур 1,0-2,0 МПа), поступление воды и элементов питания в растения прекращается.

Для изучения водорастворимых веществ почв используют как природные почвенные растворы, выделенные разными способами (отпрессовывание, вытеснение другими жидкостями, улавливание с помощью специальных устройств – лизиметров), так и искусственно приготовленные водные вытяжки из почв. Метод водных вытяжек отличается простотой и быстротой выполнения анализа, дает хороший сравнительный материал, позволяющий ответить на целый ряд вопросов, имеющих практическое значение (см. разд. 6.4). Однако по ряду причин водная вытяжка существенно отличается от почвенных растворов как по количеству, так и по составу растворенных веществ.

В почвенно-грунтовых растворах растворимость солей может сильно изменяться по сравнению с табличными значениями (табл. 14). Она может возрасти при наличии метастабильных, т.е. неравновесных для данных условий, минералов класса простых солей или уменьшиться при наличии других солей, содержащих одноименные ионы. Так, в растворах, насыщенных CaCl_2 , растворимость NaCl снижается почти в 100 раз, а растворимость CaSO_4 – более чем в 5 раз. Напротив, в растворах, насыщенных NaCl , растворимость CaSO_4 возрастает в 4–5 раз. Растворимость карбонатов кальция и магния очень мала: CaCO_3 – 0,014–0,015 г/л. MgCO_3 – 0,3–1,0 г/л, но при искусственном насыщении раствора диоксидом углерода их растворимость значительно повышается в связи с образованием гидрокарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (4,3 г/л) и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ (8,26 г/л).

Таблица 14 Растворимость солей в воде

| Соль | Растворимость соли в воде в г/л при температуре (°C) | | | | | |
|---|--|------|------|------|------|------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | 756 | 816 | 879 | 958 | 1085 | - |
| NaNO_3 | 570 | 607 | 646 | 686 | 724 | 762 |
| $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ | 547 | 566 | 585 | 608 | 630 | 657 |
| CaCl_2 | 513 | - | 725 | 797 | - | - |
| MgCl_2 | 460 | 467 | 473 | 480 | 491 | 502 |
| NaCl | 318 | 317 | 317 | 317 | 318 | 319 |
| Na_2SO_4 | 45 | 90 | 185 | 373 | 430 | 415 |
| MgSO_4 | 208 | - | 355 | - | 419 | 466 |
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,76 | 1,93 | 2,06 | 2,12 | 2,10 | 2,07 |
| $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ | - | 9,9 | 7,8 | 6,6 | 5,5 | 4,6 |
| NaHCO_3 | 68 | 80 | 93 | 107 | 121 | 137 |
| Na_2CO_3 | 70 | 122 | 213 | 371 | 444 | 429 |

В зависимости от растворимости в водную вытяжку переходят разные количества имеющихся в почве солей. Концентрация солей натрия и калия, некоторых солей магния редко достигает высоких степеней насыщения, поэтому они могут быть достаточно полно извлечены водной вытяжкой. Что же касается малорастворимых солей, таких, как CaSO_4 , CaCO_3 , MgCO_3 , фосфаты и силикаты кальция и магния, то вытяжка будет представлять собой насыщенный по отношению к названным солям раствор. Выход этих солей в водную вытяжку будет зависеть от соотношения почва:раствор и увеличиваться по мере увеличения объема раствора.

Другая особенность взаимодействия почвенного образца с водой заключается в том, что с момента растворения солей в воде на почву действует уже не вода, а солевой (в солончаках), щелочной (в солончаках и почвах содового засоления) или кислый (в подзолистых почвах) раствор, в результате чего повышается растворимость труднорастворимых солей и органического вещества почвы. Кроме реакций, сопровождающих растворение, происходит гидролиз, а

также реакция обмена между катионами растворимых солей и катионами почвенного поглощающего комплекса. Чем сильнее засолены почвы, тем интенсивнее происходят такие реакции и более резко изменяется катионный состав вытяжки. Гидролитическое расщепление солей ведет к увеличению их концентрации в вытяжке, причем в основном за счет ионов, обычно не определяемых при анализе (Al^{3+} , SiO_4^{2-} , SiO_3^{2-}). Поэтому наиболее достоверно в водной вытяжке определяются те ионы, которые не вступают в обменные реакции и, кроме того, не дают нерастворимых соединений: NO_2^- , NO_3^- и Cl^- . Все остальные ионы в той или иной степени способны обмениваться с ионами ППК или давать труднорастворимые соединения и потому не могут быть отнесены к ионам, точно определяемым в водной вытяжке. Таким образом, о содержании водорастворимых веществ в почве с помощью метода водных вытяжек можно судить лишь условно.

Для получения сравнимых результатов все условия получения водной вытяжки должны быть стандартизированы. Это относится к соотношению почва:вода, к времени взаимодействия, степени измельчения почвенных образцов, температуре, качеству используемой для приготовления вытяжки воды. Чем больше в вытяжке объем воды, чем тоньше измельчена почва, чем больше время взаимодействия, тем больше веществ переходит в вытяжку. Наибольшие различия наблюдаются при малом содержании солей (менее 0,3%), с увеличением засоления эти различия уменьшаются.

Водную вытяжку принято готовить при следующих условиях. Почву измельчают и пропускают через сито с размером ячеек в 1 мм (см. рис. 21, и), соотношение почва:вода составляет 1:5, время взаимодействия — 3 мин, температура воды 20°C. Особые требования предъявляются к качеству дистиллированной (бидистиллированной) воды, которая должна быть свободной от CO_2 , а также от примесей, образующихся при поглощении лабораторных паров и газов (HCl , NH_3 , NO_2 и др.). Вода для приготовления вытяжки должна иметь pH 6,6–6,8.

Кроме обычной водной вытяжки, приготовляемой в условиях, перечисленных выше, может быть применена декантационная водная вытяжка, предусматривающая многократную обработку почвы водой до отрицательной реакции на SO_4^{2-} и Cl^- . Такая вытяжка позволяет более полно определить запасы водорастворимых солей в засоленных почвах.

Для выявления причин засоления почв проводят также анализ грунтовых вод.

6.2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Приготовление водной вытяжки. На технических весах берут навеску, соответствующую 50 или 100 г сухой почвы. Для этого предварительно определяют гигроскопическую (для воздушно-сухих образцов) или полевую влажность (для свежих, взятых непосредственно перед анализом). Свежие образцы используют для изучения динамики водорастворимых элементов питания растений. Навеску почвы соответственно увеличивают. Например, при влажности почвы, равной 20% от массы, вместо 100 г взвешивают $100+20=120$ г, вместо 50—60 г.

Навеску помещают в сухую колбу емкостью 500—750 мл и приливают 5-кратный объем дистиллированной воды, не содержащей CO_2 , так как в присутствии CO_2 происходит растворение карбонатов кальция и магния с образованием гидрокарбонатов. В этом случае сухой остаток и общая щелочность вытяжки получаются завышенными.

Колбу закрывают резиновой пробкой и встряхивают 2—3 мин, после чего вытяжку пропускают через сухой беззольный складчатый фильтр. Фильтрацию следует производить в комнате, свободной от паров кислот и аммиака. Воронка для фильтрования должна иметь диаметр 15—20 см. Край фильтра должен лежать на 0,5—1 см ниже края воронки. Если фильтр возвышается над краем воронки, по краю фильтра образуются выцветы солей, и концентрация их в фильтрате снижается. Чтобы фильтр не прорвался под тя-

жестью почвы и вытяжки, под него следует подложить простой беззольный фильтр диаметром 9 см. Предварительно фильтр рекомендуется 2–3 раза промыть дистиллированной водой для удаления адсорбированных кислот.

Если используют фильтры из обычной (необеззоленной) фильтровальной бумаги, их следует заранее обработать 1%-ным раствором HCl (до отсутствия реакции на Ca^{2+}), а затем промыть дистиллированной водой от Cl^- (проба с AgNO_3), после чего фильтры высушивают на воздухе или в сушильном шкафу при температуре выше 50°C . Такая обработка необходима потому, что простая фильтровальная бумага содержит примеси минеральных веществ и среди этих примесей больше всего кальция.

Перед тем как вылить вытяжку на фильтр, содержимое колбы встряхивают, чтобы взмутить навеску, и на фильтр стараются перенести, по возможности, всю почву. Это необходимо для того, чтобы частички почвы забили поры фильтра, что способствует получению прозрачного фильтрата. При вливании струю суспензии направляют на боковую стенку фильтра, чтобы он не прорвался.

Первую порцию фильтрата (~10 мл) собирают в химический стакан и выбрасывают. Это делают для того, чтобы исключить влияние компонентов фильтра на состав вытяжки. Последующие порции перефильтровывают до тех пор, пока вытяжка не станет прозрачной. Поэтому вытяжку фильтруют сначала в ту же колбу, из которой была вылита суспензия. Как только фильтрат станет прозрачным, его собирают в чистую колбу емкостью 250–500 мл, а мутный фильтрат из первой колбы выливают на фильтр.

Во время фильтрования следят за скоростью фильтрации, окраской и прозрачностью фильтрата. Если почва не щелочная и содержит много растворимых солей, то фильтрация идет быстро и фильтрат получается прозрачным, бесцветным, так как катионы солей препятствуют пептизации почвенных коллоидов. Если же солей в почве мало, коллоиды забивают поры фильтра, что ведет к снижению скорости фильтрации. В кислых и особенно щелочных вытяжках растворяется органическое вещество, поэтому они всегда

окрашены. При длительной фильтрации во избежание испарения вытяжки воронку прикрывают часовым стеклом, а в горло колбы вставляют тампон ваты. В рабочем журнале надо всегда отмечать фильтруемость вытяжки, а также прозрачность и окраску фильтрата.

К анализу вытяжки приступают по окончании фильтрации, перемешав круговым движением содержимое колбы, так как состав первой и последней порций фильтрата может быть различным в отношении некоторых компонентов. При анализе вытяжек обязательно следует проводить холостой опыт. Для этого с 250–500 мл дистиллированной воды выполняют все операции анализа, включая фильтрование. Результаты анализа «холостого» раствора вычитают из результатов каждого из определений.

Водные вытяжки анализируют сразу после их получения, так как под влиянием микробиологической деятельности может изменяться их состав (щелочность, окисляемость). Хранят вытяжку в колбе, закрытой пробкой.

Реактивы Дистиллированная вода без CO_2 . Бутыль емкостью 5–10 л заполняют на 3/4 объема дистиллированной водой и пропускают 5–6 ч через воду воздух, очищенный от CO_2 с помощью специальной установки. Если требуется 2–3 л воды, то ее освобождают от CO_2 получасовым кипячением или выпариванием до 2/3 объема. Воду хранят в бутылки или колбе, закрытой пробкой, с сифоном и хлоркальциевой трубкой, заполненной аскаритом или натронной известью (см. рис. 11).

Качественные испытания вытяжки. Перед тем как приступить к анализу водной вытяжки, следует провести качественные реакции на содержание в ней ионов Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} . Эти реакции позволяют установить объем вытяжки для количественного определения указанных ионов в соответствии с содержанием их в анализируемом растворе, что немаловажно для получения точных результатов анализа.

Проба на Cl^- . Берут в пробирку 5 мл водной вытяжки, подкисляют азотной кислотой для разрушения бикарбонатов, которые образуют осадок углекислого серебра по реакции



Прибавляют несколько капель раствора азотнокислого серебра и перемешивают. По характеру осадка AgCl устанавливают объем вытяжки для определения хлоридов, исходя из табл. 15.

Таблица 15. Объем водной вытяжки для количественного определения ионов Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} в зависимости от результатов качественных реакций

| Ион | Характер осадка | Содержание иона | | Объем вытяжки для количественного определения иона, мл |
|--------------------|---------------------------------------|-------------------|-------------------|--|
| | | мг/100 мл вытяжки | г/100 г почвы (%) | |
| Cl^- | Большой хлопьевидный | >10 | Десятые доли | 5 |
| | Сильная муть | 10--5 | Сотые | 25 |
| | Опалесценция | 1-0.1 | Тысячные | 50 и более |
| SO_4^{2-} | Большой, быстро оседающий на дно | >50 | Десятые доли | 5 |
| | Муть, появляющаяся сразу | 10-1 | Сотые | 25 |
| | Медленно появляющаяся слабая муть | 1-0.5 | Тысячные | 50 и более |
| Ca^{2+} | Большой, выпадающий сразу | >50 | Десятые доли | 5 |
| | Муть, выделяющаяся при перемешивании | 10-1 | Сотые | 25 |
| | Слабая муть, выделяющаяся при стоянии | 1-0.1 | Тысячные | 50 и более |

Проба на SO_4^{2-} . В пробирку приливают 5 мл водной вытяжки, подкисляют для разрушения карбонатов и бикарбонатов бария двумя каплями 10%-ного раствора HCl (не содержащей H_2SO_4), прибавляют 2-3 капли 5%-ного раствора BaCl_2 и перемешивают. По характеру осадка BaSO_4 устанавливают объем вытяжки для определения SO_4^{2-} (см. табл. 15).

Проба на Ca^{2+} . 5 мл вытяжки помещают в пробирку, подкисляют каплей 10%-ного раствора CH_3COOH , прибавляют 2-3 капли 4%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и перемешивают.

вают. По характеру осадка CaC_2O_4 устанавливают объем вытяжки для определения Ca^{2+} (см. табл. 15).

Последовательность определения (анализ водной вытяжки). В анализ водной вытяжки входит определение pH, ионов CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , сухого и прокаленного остатка вытяжки. Это наиболее широко распространенный набор определений, который называется сокращенным анализом водной вытяжки. В окрашенных вытяжках кроме этих основных можно определять углерод водорастворимых органических веществ и другие компоненты.

Начинают анализ с определения pH водной вытяжки и содержания ионов CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- . Сложным является анализ темноокрашенных и мутных вытяжек. Щелочность в них определяют потенциометрически, а Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} — в прокаленных остатках, из которых хлор выделяется дистиллированной водой. Для определения SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} прокаленный остаток в фарфоровой чашке смачивают несколькими каплями концентрированной HCl , высушивают содержимое на песчаной бане, еще раз обрабатывают остаток концентрированной HCl , приливают 2--3 мл дистиллированной воды и отфильтровывают SiO_2 через маленький беззольный фильтр. Фильтр и осадок промывают 1%-ным раствором HCl . Если необходимо, фильтр высушивают, помещают в тигель, озоляют, прокаливают и определяют SiO_2 . В фильтрате и промывных водах определяют SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Результаты определения в водных вытяжках содержания анионов и катионов выражают в процентах и мг-экв/100 г почвы. Первый способ (в %) позволяет рассчитать запас солей в почве, проверить точность анализа. Второй дает возможность оценить роль отдельных ионов в составе солей, расчетным путем установить их состав, по сумме анионов и катионов вычислить содержание натрия без непосредственного его определения.

Концентрацию ионов в водной вытяжке рассчитывают по формулам

$$C_1 = V \cdot N \cdot 100 / u \quad \text{и} \quad C_2 = C_1 \cdot k,$$

где C_1 и C_2 – концентрация иона соответственно в мг-экв/100 г почвы и в %; V – объем раствора в мл, затраченный на титрование; N – нормальность раствора; a – навеска, соответствующая аликвоте, г; k – масса в граммах 1 мг-экв.

6.3. АНАЛИЗ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

6.3.1. Определение сухого остатка вытяжки

Сухой, или плотный, остаток вытяжки дает представление об общем содержании в почве растворимых в воде органических и минеральных соединений. По количеству сухого остатка определяют степень засоления почв.

Ход анализа

25–50 мл вытяжки (в зависимости от показаний качественных проб на Cl^- и SO_4^{2-}) помещают в фарфоровую чашечку диаметром 7 см, предварительно высушенную и взвешенную. Выпаривание проводят на водяной бане с электронагревателем, чтобы избежать влияния на сухой остаток сернистых соединений светильного газа. В процессе выпаривания следят за тем, чтобы кипящая вода из водяной бани не попадала на дно чашки.

По окончании выпаривания чашку с остатком вытирают снаружи полотенцем, высушивают в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 3 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Если масса остатка не превышает 0,1 г, ограничиваются одним взвешиванием, если она больше 0,1 г, осадок высушивают еще раз в течение 1–2 ч.

Расчет

Содержание водорастворимых веществ в водных вытяжках, характеризуемое величиной сухого остатка, выражают в процентах:

$$\text{Сухой остаток, \%} = m \cdot 100 / a,$$

m – масса остатка, г; a – навеска почвы, соответствующая взятому объему вытяжки, г

6.3.2. Определение прокаленного остатка вытяжки

Прокаленный остаток дает представление об общем количестве водорастворимых минеральных солей и характеризует минерализацию водной вытяжки.

Ход анализа

Высушенный и взвешенный сухой остаток прокаливают в той же чашке в муфельной печи при температуре 600 °С (темно-красное каление). Первое прокаливание проводят в течение 10–15 мин с момента достижения указанной температуры. Если за это время остаток не побелеет, чашку охлаждают и смачивают ее содержимое несколькими каплями дистиллированной воды. Подсушивают остаток на водяной бане и снова ставят в муфельную печь.

В том случае, если после обработки охлажденного остатка дистиллированной водой не достигается полного сжигания органических веществ при повторном прокаливании, остаток растворяют в воде, отфильтровывают частицы угля через маленький беззольный фильтр, выпаривают фильтрат в этой же чашке на водяной бане досуха, озоляют в ней фильтр с углем и снова проводят прокаливание.

В случае темноокрашенной вытяжки лучше брать небольшое ее количество для определения прокаленного остатка, так как сжигать водорастворимые органические вещества в некоторых случаях очень трудно.

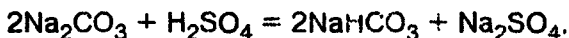
После полного сгорания органических веществ чашку с остатком охлаждают в эксикаторе, взвешивают и по достижении постоянной массы вычисляют процентное содержание минеральных солей тем же способом, что и при определении сухого остатка.

6.3.3. Определение щелочности от растворимых карбонатов

Щелочность от растворимых карбонатов характерна для водных вытяжек из содовых солонцов и содовых со-

лончаков, поскольку она обусловлена присутствием в почве соды Na_2CO_3 , а также солей щелочных металлов кремниевой и органических кислот. В карбонатных почвах эта щелочность, кроме того, обусловлена в какой-то мере углекислым магнием, который даже в небольших количествах подщелачивает раствор.

Растворимые карбонаты в результате гидролиза создают щелочную реакцию вытяжки, вследствие чего вытяжка окрашивается в розовый цвет при добавлении к ней фенолфталеина. Титруя окрашенную фенолфталеином вытяжку кислотой до обесцвечивания индикатора



узнают содержание в ней растворимых карбонатов. Как показывает реакция, нейтрализация соды по фенолфталеину идет до образования бикарбоната, т.е. сода оттитровывается по этому индикатору лишь наполовину. Образующиеся ионы HCO_3^- подкисляют раствор, вследствие чего рН снижается (становится меньше 8,2) и фенолфталеин обесцвечивается. Поэтому общее количество CO_3^{2-} равно удвоенному количеству кислоты, затраченному на титрование.

Ход анализа

25–30 мл водной вытяжки помещают в колбу для титрования и прибавляют 2 капли фенолфталеина. В зависимости от интенсивности окраски вытяжку титруют 0,01 н. или 0,02 н. раствором H_2SO_4 до обесцвечивания индикатора. Титрование следует вести быстро, чтобы избежать насыщения вытяжки углекислотой, которая обесцвечивает чувствительный к слабым кислотам фенолфталеин.

Слабоокрашенные вытяжки титруют со «свидетелем», в качестве которого берут такой же объем вытяжки (в колбе той же емкости), но без фенолфталеина. Титрование ведут до момента, когда цвет вытяжки в обеих колбах станет одинаковым. В сильноокрашенных вытяжках CO_3^{2-} определяют потенциометрическим титрованием.

После титрования CO_3^{2-} в этой же пробе определяют общую щелочность.

Расчет

Содержание CO_3^{2-} в водной вытяжке вычисляют по формуле

$$\text{CO}_3^{2-}, \text{ мг-экв/100 г} = V_1 N \cdot 100 \cdot 2/a,$$

где V_1 – объем раствора H_2SO_4 в мл, затраченный на титрование; N – нормальность раствора; a – навеска сухой почвы, соответствующая взятому объему фильтрата, г. Масса 1 мг-экв CO_3^{2-} в граммах равна 0,03.

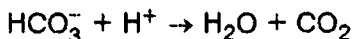
Реактивы. 1. 0,01 или 0,02 н. раствор H_2SO_4 .

2. 1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте (к 60 мл 90-100%-ного спирта приливают 40 мл дистиллированной воды)

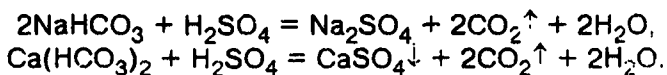
6.3.4. Определение общей щелочности

Определение общей щелочности, или щелочности от бикарбонатов (гидрокарбонатов), состоит в учете содержания HCO_3^- в вытяжке. Общую щелочность определяют в водных вытяжках из всех почв путем титрования взятого объема вытяжки кислотой в присутствии индикатора метилового оранжевого, т.е. до pH 4,4.

Взаимодействие HCO_3^- с ионом водорода кислоты идет по схеме



или в молекулярном виде:



Из реакции видно, что общая щелочность обусловлена присутствием в вытяжке двууглекислых солей щелочных и щелочноземельных металлов. По метиловому оранжевому

бикарбонаты оттитровываются полностью, поэтому общая щелочность характеризует суммарное количество всех бикарбонатов вытяжки.

Ход анализа

По окончании титрования растворимых карбонатов, а если они отсутствуют, непосредственно после добавления фенолфталеина в ту же вытяжку приливают 1–2 капли метилового оранжевого и титруют 0,01–0,02 н. раствором H_2SO_4 до изменения окраски индикатора из розовой в оранжевую («персиковую»).

Титрование по метиловому оранжевому следует вести со «свидетелем», в качестве которого берут такой же объем вытяжки, в которую индикатор прибавлен в том же количестве (колба должна быть той же емкости). Сравнение окрасок проводят на белом фоне, и титрование считается законченным в тот момент, когда окраска титруемого раствора из желтой перейдет в оранжевую. Поскольку уловить изменение окраски метилового оранжевого довольно трудно, можно пользоваться смешанным индикатором Гроака, титруя раствор до перехода зеленой окраски в явно фиолетовую.

При небольшом содержании Cl^- в вытяжке определение хлоридов проводят в этой же пробе. В окрашенных вытяжках общую щелочность определяют потенциометрическим методом.

Расчет

Общую щелочность в присутствии иона CO_3^{2-} вычисляют по суммарному объему кислоты, затраченному на титрование по фенолфталеину (V_1 , мл) и метиловому оранжевому (V_2 , мл). Если растворимых карбонатов нет, расчет ведут по объему кислоты, затраченному на титрование только по метиловому оранжевому.

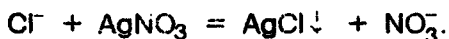
$$HCO_3^- \text{ мг-экв/100 г} = (V_1 + V_2)N \cdot 100/a,$$

где N — нормальность кислоты; a — сухая навеска почвы, соответствующая взятому на определение объему вытяжки, г. Масса 1 мг-экв HCO_3^- в граммах равна 0,061.

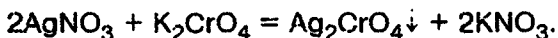
- Реактивы. 1. 0,01 или 0,02 н раствор H_2SO_4 .
2. 1%-ный раствор фенолфталеина в 60%-ном спирте.
3. Раствор метилового оранжевого или индикатор Гроака (см.с. 102).

6.3.5. Определение хлора

Для определения хлора в водной вытяжке наиболее широко применяется аргентометрический метод Мора — титрование раствором AgNO_3 в присутствии хромата калия как индикатора. Сначала из раствора выделяется белый осадок AgCl , раствор же сохраняет желтую окраску от присутствия в нем ионов CrO_4^{2-} :



После связывания всех ионов хлора образуется красноватый осадок Ag_2CrO_4 , и раствор приобретает красноватый оттенок:



Это служит показателем эквивалентной точки. Так как в присутствии карбонат-ионов часть серебра расходуется на образование Ag_2CO_3 , то перед титрованием хлорид-ионов карбонаты следует разрушить кислотой (по метилому оранжевому), что позволяет определить ионы Cl^- и щелочность в одной пробе.

Ход анализа

При небольшом содержании хлора в вытяжке определение хлоридов проводят в той же пробе, где определяли щелочность. Если же хлора много, берут соответственно меньший объем вытяжки, разбавляют дистиллированной водой, оттитровывают общую щелочность, прибавляют 1 мл 10%-ного раствора K_2CrO_4 и проводят титрование ионов Cl^-

0,02 н. раствором AgNO_3 до появления исчезающей красно-бурой окраски. Титрование ведут при энергичном взбалтывании раствора, чтобы освободить сорбируемый осадком Cl^- .

Переход окраски плохо заметен при малом и большом количестве хлоридов. В первом случае вытяжку сгущают выпариванием, во втором – разбавляют дистиллированной водой. Титрование проводят со «свидетелем», в качестве которого используют вытяжку с добавлением 1 мл раствора K_2CrO_4 (можно добавить несколько капель AgNO_3). Все растворы, содержащие отходы серебра, сливают затем в склянку для его последующей регенерации.

Если вытяжка окрашена, ее перед титрованием разбавляют дистиллированной водой. В очень темных вытяжках ион хлора определяют потенциметрически или после предварительного разрушения органического вещества прокаливанием.

Расчет

Содержание Cl^- в водной вытяжке рассчитывают по формуле

$$\text{Cl}^-, \text{ мг-экв/100 г} = V \cdot N \cdot 100 / a,$$

где V – объем раствора AgNO_3 в мл, затраченный на титрование; N – нормальность раствора; a – навеска, соответствующая взятому объему вытяжки, г. Масса 1 мг-экв Cl^- в граммах равна 0,035.

1. 10%-ный раствор K_2CrO_4 .
2. 0,02 н. титрованный раствор AgNO_3 .

6.3.6. Определение кальция и магния

Метод основан на комплексонометрическом определении суммы ионов кальция и магния в присутствии индикатора хромогена черного. Вычитая из суммы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ содержание Ca^{2+} , который определяется комплексонометрически в присутствии индикатора мурексида, узнают содер-

жание Mg^{2+} в растворе. Принцип комплексонометрического титрования описан в разд. 2.7.

Ход анализа

Для определения суммы кальция и магния 25–50 мл водной вытяжки отмеривают пипеткой в колбу емкостью 100–250 мл, разбавляют приблизительно в 2 раза дистиллированной водой, проверенной на содержание ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , приливают 5 мл хлоридно-аммиачного буфера и вносят индикатор хромоген черный в таком количестве, чтобы окрасить раствор в ярко-розовый цвет. Если окраска не образуется (раствор серый), что свидетельствует о наличии примесей, прибавляют 0,1 г кристаллического или 5–10 капель 1%-ного раствора гидроксилamina и 2–3 капли 1%-ного раствора Na_2S , или 30–40 мг диэтилдитиокарбамината натрия (на кончике шпателя).

Титруют 0,05 н. раствором трилона Б при постоянном и энергичном перемешивании содержимого колбы до перехода окраски через лиловую в сине-голубую. При появлении фиолетово-синей окраски титровать следует особенно осторожно. В качестве эталона можно взять перетитрованную пробу.

Для определения кальция берут такой же объем вытяжки, как и для определения суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} , так же разбавляют дистиллированной водой. Для создания щелочной среды приливают 2 мл 10%-ного раствора $NaOH$ и вносят сухую смесь мурексида с $NaCl$ в таком количестве, чтобы вытяжка окрасилась в явно розовый цвет. В случае обесцвечивания индикатора добавляют те же вещества для устранения мешающих примесей, что и при титровании суммы кальция и магния, и в тех же количествах.

Окрашенную пробу титруют сразу же, так как при стоянии индикатор адсорбируется образующимся осадком $CaCO_3$. Титрование ведут трилоном Б той же нормальности, что и при определении суммы $Ca^{2+} + Mg^{2+}$. Титровать следует медленно, тщательно перемешивая раствор после каждой капли, до перехода розовой окраски в фиолетовую. В качестве эталона берут перетитрованную пробу.

Одновременно с титрованием вытяжки проводят холостое титрование для учета примесей кальция и магния во взятых для анализа реактивах. Все реактивы используют в тех же количествах, что и при рабочем титровании.

Расчет

Содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} в водной вытяжке вычисляют по формуле

$$\text{Ca}^{2+}, \text{мг-экв}/100 \text{ г} = V_2 N \cdot 100/a,$$

$$\text{Mg}^{2+}, \text{мг-экв}/100 \text{ г} = (V_1 - V_2) N \cdot 100/a,$$

где V_2 – объем трилона Б в мл, затраченный на титрование по мурексиду, V_1 – объем раствора трилона Б, затраченный на титрование по хромогену черному; N – нормальность раствора трилона Б; a – навеска почвы, соответствующая взятому объему вытяжки, г.

Реактивы для комплексонометрии см. на с. 124, 129.

6.3.7. Определение сульфат-иона

Суть метода состоит в осаждении SO_4^{2-} титрованным раствором BaCl_2 и оттитровывании избытка ионов Ba^{2+} трилоном Б по хромогену черному. Так как барий образует с хромогеном весьма непрочный комплекс, титрование ведут в присутствии ионов магния. Изменение окраски раствора, содержащего ионы Ba^{2+} и Mg^{2+} , произойдет лишь тогда, когда трилон извлечет из комплекса хромогена с магнием весь магний, что в данном случае служит косвенным показателем полного взаимодействия трилона с ионами Ba^{2+} . Комплексонометрическим методом определения SO_4^{2-} можно пользоваться только в том случае, если качественная проба дает заметный осадок BaSO_4 , в противном случае концентрацию SO_4^{2-} повышают путем выпаривания вытяжки.

Ход анализа

10–50 мл вытяжки помещают в колбу для титрования емкостью 250 мл и при большом содержании SO_4^{2-} (см. табл. 15) разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Подкисляют раствор соляной кислотой (1:1) до изменения окраски красной бумажки конго в сине-фиолетовую (рН 3,0). Кипятят 2–3 мин, чтобы предотвратить осаждение BaCO_3 , затем в горячий раствор медленно приливают из бюретки 5–10 мл 0,05 н. BaCl_2 (в зависимости от количества SO_4^{2-} в растворе) и охлаждают до комнатной температуры. Объем раствора BaCl_2 записывают.

Нейтрализуют кислоту 10%-ным раствором NH_4OH до изменения сине-фиолетовой окраски бумажки конго в ярко-красную (рН 5,2), приливают из бюретки такой же (как и BaCl_2) объем 0,05 н. раствора MgCl_2 , чтобы ввести в раствор такое количество ионов Mg^{2+} , которое превысило бы остаточную концентрацию Ba^{2+} не менее чем в 2 раза. Не отфильтровывая осадка, вносят в раствор 0,1 г гидроксилamina, в кислых вытяжках прибавляют 2–3 капли 1%-ного раствора Na_2S , приливают 5 мл хлоридно-аммиачного буфера, добавляют хромоген черный и титруют 0,05 н. раствором трилона Б до сине-голубой окраски раствора. В конце титрования следует добавить в раствор еще немного индикатора.

Предварительно или после определения оттитровывают смесь исходных растворов $\text{BaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, взятых в тех же объемах, которые внесены в исследуемый раствор. Смесь разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, вносят 5 мл хлоридно-аммиачного буфера, прибавляют хромоген и титруют 0,05 н. раствором трилона Б до сине-голубой окраски. Этим титрованием устанавливают количество ионов Ba^{2+} , внесенное в раствор для осаждения сульфат-ионов.

Для вычисления необходимо знать содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе. Его устанавливают предварительным титрованием отдельной пробы такого же объема водной вытяжки.

Расчет

Содержание SO_4^{2-} в водных вытяжках из почв вычисляют по формуле (с учетом показаний холостого опыта)

$$\text{SO}_4^{2-}, \text{ мг-экв/100 г} = [V_1 - (V_2 - V_3)]N \cdot 100/a,$$

где V_1 – объем трилона Б в мл, затраченный на титрование холостой пробы (смесь исходных растворов BaCl_2 и MgCl_2), V_2 – объем трилона, затраченный на титрование исследуемой водной вытяжки с добавлением BaCl_2 и MgCl_2 ; V_3 – объем трилона, затраченный на титрование суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} в отдельной пробе вытяжки; N – нормальность раствора трилона Б; a – навеска, соответствующая взятому объему вытяжки, г. Масса 1 мг-экв SO_4^{2-} в граммах равна 0,048.

Реактивы. 1. 0,05 н. раствор BaCl_2 .

2. 0,05 н. раствор MgCl_2 .

3. 0,05 н. раствор трилона Б. Другие реактивы для титрования по хромогену черному см. на с. 124, 129

6.3.8. Определение натрия и калия

Ионы натрия и калия в водных вытяжках можно определить или расчетным путем по разности между суммой анионов и катионов, вычисленных в мг-экв, или же путем непосредственного определения в вытяжке. В почвах водорастворимого натрия значительно больше, чем калия, поэтому обычно рассчитывают содержание натрия, а содержанием калия пренебрегают.

Расчетное определение ионов натрия основано на вычислении разностей между суммой анионов (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) и катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}). Для простоты считают, что в растворе сумма мг-экв анионов равна сумме мг-экв катионов, а разность между ними приходится на натрий. Полученную в мг-экв разность переводят в %, умножая ее на массу в граммах 1 мг-экв иона натрия, равную 0,023.

$$\% \text{Na}^+ = [(\text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-}) - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})] \cdot 0,023.$$

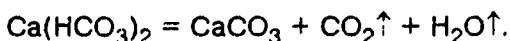
Для непосредственного определения K^+ и Na^+ в водной вытяжке применяют пламенный фотометр (см. разд. 4.5.3.). При малом содержании K^+ и Na^+ вытяжку сгущают упариванием.

6.4. ОБРАБОТКА И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

6.4.1. Проверка правильности выполнения анализа

Чтобы проверить, не допущены ли при анализе грубые ошибки, применяют разные способы контроля результатов.

1. Сопоставление сухого (плотного) остатка с суммой отдельных ионов: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- и $0.5 HCO_3^-$, выраженных в % к массе почвы. Общая щелочность учитывается лишь наполовину, потому что при выпаривании половина CO_2 гидрокарбонатов теряется:



При правильно выполненном анализе сумма ионов и сухой остаток должны быть равны друг другу, но лишь приблизительно: с одной стороны, определяются не все ионы, и при заметном содержании в почве K^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , $HSiO_3^-$, NO_3^- сухой остаток превысит сумму ионов; с другой стороны, сухой остаток может оказаться меньше суммы ионов при большом количестве в почве соли $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, которая при выпаривании вытяжки гидролитически расщепляется:



При высоком содержании водорастворимого органического вещества (болотные, подзолистые почвы), а также солей, в состав которых входит много кристаллизационной воды (засоленные почвы, содержащие сульфаты Mg и Na), сумму ионов лучше сопоставлять не с сухим, а с прокаленным остатком вытяжки.

При мутной водной вытяжке и сухой, и прокаленный остаток больше суммы ионов. Своевременно (при фильтрации

нии) сделанная запись о характере вытяжки может пояснить это несоответствие.

Если расхождение между сухим или прокаленным остатком и суммой ионов в прозрачной и неокрашенной органическим веществом вытяжке превышает 5% для слабозасоленных почв или 3% для сильнозасоленных, анализ следует повторить.

2. Сопоставление сумм анионов и катионов (в мг-экв). При правильно выполненном анализе они должны совпадать, исключая случаи наличия ионов, которые обычно не определяются (Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , HSiO_3^- , NO_3^-), что бывает в почвах с небольшим сухим остатком. При сокращенном варианте водной вытяжки содержание натрия определяют обычно по разности, вычитая сумму (в мг-экв), приходящуюся на Ca^{2+} и Mg^{2+} , из суммы анионов (см.с.233). Естественно, что при этом сумма анионов должна быть больше суммы определяемых катионов. При расчете Na^+ по разности именно на эту величину приходится все ошибки аналитического определения анионов и катионов.

3. Сопоставление количества Na^+ , полученного расчетным методом (по разности), с результатами непосредственного пламенно-фотометрического определения. Если прямое и косвенное определение Na^+ и K^+ дает близкие результаты, то все химические анализы выполнены правильно. Большие различия указывают на существование грубых ошибок. При таком способе контроля анализа водной вытяжки отпадает необходимость в определении сухого остатка, так как общее количество водорастворимых солей может быть найдено простым суммированием ионов, рассчитанных в процентах к массе почвы.

6.4.2. Интерпретация данных водной вытяжки

Определение степени засоленности почв. О степени засоления судят по общему количеству веществ, переходящих в водную вытяжку, т.е. по сухому остатку или по сумме отдельных компонентов, если правильность выполнения анализа доказана (см.выше). Принято следующее упрощенное

подразделение почв по степени засоления (величин сухого остатка в %): <0,25 – незасоленные, 0,25–0,5 – слабозасоленные, 0,5–1,0 – средnezасоленные, 1,0–2,0 – сильнозасоленные, >2,0 – очень сильнозасоленные. Однако эта шкала является несколько условной, так как вредное действие солей зависит не только от их общего количества, но и от состава, т.е. от типа засоления (см. табл. 17). Для почв сульфатного и хлоридно-сульфатного засоления границы между категориями засоления проходят при больших концентрациях этих ионов, чем для почв содового и смешанного засоления (табл. 16).

Таблица 16. Группировка почв по степени засоленности в зависимости от типа засоления

| Разновидности почв по степени засоленности | Сухой остаток (%) при типах засоления | | |
|--|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| | сульфатном и хлоридно-сульфатном | хлоридном и сульфатно-хлоридном | содовом и смешанном |
| Незасоленные | < 0,3 | <0,3 | <0,2 |
| Слабозасоленные | 0,3–1,0 | 0,3–0,5 | 0,2–0,5 |
| Средnezасоленные | 1,0–2,0 | 0,5–1,0 | 0,5 |
| Сильнозасоленные | 2,0–3,0 | 1,0–2,0 | 0,5–0,7 |
| Солончаки | >3,0* | >2,0** | >0,7*** |

* Содержание SO_4^{2-} >0,8%.

** Содержание Cl >0,2%.

*** Содержание Cl^- >0,2%, SO_4^{2-} >0,2%, HCO_3^- >0,4%.

Кроме величины сухого остатка при установлении степени засоления учитывают глубину залегания засоленных горизонтов. Если почва до глубины 150 см имеет плотный остаток меньше 0,25%, она считается незасоленной по всему профилю. Если плотный остаток больше 0,25% обнаруживается на глубине 80–150 см, почва глубокосолончаковатая, на глубине 30–80 см – солончаковатая, 5–30 – солончаковая. При наличии более 1% солей в слое 0–5 см почву относят к солончакам.

Определение типа засоления. Качественную оценку типа засоления дают по преобладающим в водной вытяжке анионам и катионам. По составу анионов различают хлоридный, сульфатный, карбонатный и смешанные (хлоридно-сульфатный, сульфатно-хлоридный, карбонатно-сульфатный) типы, по составу катионов — натриевый, кальциевый, магниевый и смешанный. Преобладающий ион ставится в названии типа засоления на последнее место. Для определения типа засоления рассчитывают отношение ионов (мг-экв) и пользуются табл. 17.

Таблица 17. Качественный состав засоления

| Тип засоления по анионам | $\frac{\text{Cl}^-}{\text{SO}_4^{2-}}$ | $\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}}$ | Тип засоления по катионам | $\frac{\text{Na}^+ + \text{K}^+}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}$ | $\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Ca}^{2+}}$ |
|--------------------------|--|---|---------------------------|--|---|
| | Хлоридный | >2 | | — | Натриевый |
| Сульфатно-хлоридный | 1–2 | — | Магниево-натриевый | 1–2 | >1 |
| Хлоридно-сульфатный | 0,2–1 | — | Кальциево-натриевый | 1–2 | <1 |
| Сульфатный | <0,2 | — | Кальциево-магниевый | <1 | >1 |
| Карбонатно-сульфатный | <0,2 | 1 | Магниево-кальциевый | >1 | <1 |
| Сульфатно-содовый | — | >2 | | | |

Название типа засоления почвы дают по тому ее горизонту, где соленакопление максимальное (для солончаков — по поверхностному слою, для глубокосолончаковатых почв — по горизонту, лежащему в пределах толщи 80–150 см, т.п.).

Для оценки относительного содержания иона в составе вытяжки и сравнения вытяжек по этому признаку вычисляют эквивалент-проценты ионов:

$$\mathcal{E} = n \cdot 100 / \Sigma,$$

где \mathcal{E} – эквивалент-процент иона; n – содержание иона в вытяжке, мг-экв; Σ – сумма анионов или катионов, мг-экв/100 г почвы.

Тип засоления позволяет косвенно судить о направленности процессов засоления-рассоления. Для этого используют соотношение $\text{Cl}^-:\text{SO}_4^{2-}$. Эти ионы всегда присутствуют в засоленных почвах. Ионы Cl^- более подвижны, чем SO_4^{2-} , поэтому при движении почвенных растворов хлориды опережают сульфаты. Если соотношение $\text{Cl}^-:\text{SO}_4^{2-}$ в поверхностном слое больше, чем в нижних слоях или грунтовых водах, это свидетельствует о прогрессировании процесса засоления. Если картина обратная, т.е. происходит относительное накопление сульфатов в верхних горизонтах, это говорит об остаточном или перемежающемся засолении.

Типы распределения солей по профилю. Выделяют 5 типов распределения солей (сухого остатка) по профилю почв.

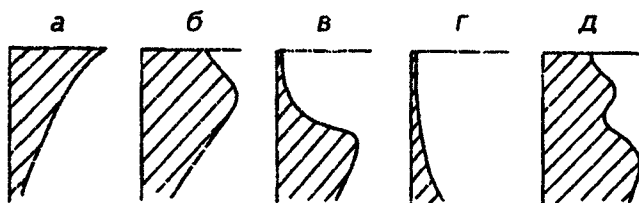
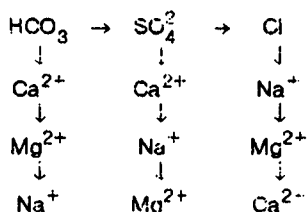


Рис. 31. Типы распределения солей по профилю засоленных почв.
Пояснения в тексте

При общем высоком содержании солей в верхней части профиля их максимум сосредоточен у поверхности (рис.31,а). Такой тип характерен для солончаков и свидетельствует о стадии прогрессирующего засоления. При общем высоком содержании солей в профиле их максимум расположен не на поверхности, а на некоторой (незначительной) глубине (рис.31,б). Такой тип свидетельствует о наличии сезонной миграции солей или о начавшемся рас-

солении почвы. Наличие максимума солей на глубине и рассоление верхних горизонтов (рис.31,в) свидетельствует о формировании иллювиального по отношению к солям горизонта (солонцы). При общем незначительном содержании солей их количество постепенно возрастает с глубиной (рис.31,г). Такой тип характерен для солончаковатых зональных почв (черноземы, каштановые и др.). Соли присутствуют в значительном количестве по всему профилю, имеется несколько солевых максимумов (рис.31,д). Такой тип распределения солей характерен для почв, в которых периоды засоления сменялись периодами рассоления.

Оценка токсичности солей. По данным о содержании различных ионов в водной вытяжке и по растворимости солей составляют условные соли и вычисляют их количество. Последовательность связывания катионов с анионами может быть представлена схемой.



Сначала связывают HCO_3^- с эквивалентным ему количеством Ca^{2+} , т.е. вычитают число мг-экв Ca^{2+} из числа мг-экв HCO_3^- . Переводят содержание ионов в проценты, умножая на 0,061 (HCO_3^-) и на 0,020 (Ca^{2+}) и суммируя, находят количество соли $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Если количества кальция не хватает на связывание всего гидрокарбоната, то избыток HCO_3^- связывают последовательно с Mg^{2+} и Na^+ . Если же Ca^{2+} больше, чем нужно для связывания HCO_3^- , то его последовательно связывают с SO_4^{2-} и Cl^- и т.д. Оставшееся количество натрия связывают со щелочностью от карбонатов, что дает представление о содержании соды.

Определяя сумму солей, найденных таким расчетом, сравнивают ее с сухим остатком. Допустимы расхождения в пределах 10--15%.

Из имеющихся солей нетоксичными являются $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и CaSO_4 , остальные токсичны. Рассчитывают сумму нетоксичных и токсичных солей в каждом горизонте, а также долю тех и других от общей суммы солей (сухого остатка).

Для оценки токсичности солей рекомендуется принимать во внимание так называемый суммарный эффект токсичных ионов, складывающийся из воздействия на растения всех токсичных ионов, присутствующих в почве. Его принято выражать в эквивалентах хлор-иона, исходя из следующих соотношений:

$$1\text{Cl}^- = 0,1\text{CO}_3^{2-} = (2,5 - 3,0)\text{HCO}_3^- = (5,0 - 6,0)\text{SO}_4^{2-}.$$

тогда суммарный эффект токсичных ионов равен:

$$\text{Cl}^- + \frac{\text{HCO}_3^-}{(2,5 - 3,0)} + \frac{\text{SO}_4^{2-}}{(5,0 - 6,0)} + \frac{\text{CO}_3^{2-}}{0,1}.$$

С учетом суммарного эффекта токсичных солей классификация почв по степени засоления приобретает иной вид, чем на с. 23б. К незасоленным относят почвы с суммарным эффектом (мг-экв) < 0,3, к слабозасоленным - 0,3-1,0 (1,5), к средnezасоленным - 1,0(1,5) - 3,0(3,5), к сильнозасоленным - 3,0(3,5) - 7,0(7,5) и к очень сильнозасоленным - > 7(7,5).

Прогноз осолонцевания почв при промывке (орошении). В зависимости от соотношения одно- и двухвалентных катионов в составе почвенных солей степень внедрения натрия в ППК и соответственно вероятность осолонцевания почв в случае их промывки от легкорастворимых солей будет разной. Сопоставляя количество ионов в водной вытяжке (в мг-экв), рассчитывают отношение $\frac{\text{K}^+ + \text{Na}^+}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}$. Считается,

что если это отношение меньше 1,0, осолонцевание исключено, при отношении 1-4 оно возможно, а при отношении > 4 - неизбежно. В таких случаях вместе с промывными водами нужно вносить гипс, чтобы снизить поступление иона натрия в ППК.

Инструкция по технике безопасности при работе в почвенно-химической лаборатории

Противопожарная безопасность. Для предупреждения возникновения пожара необходимо строгое соблюдение инструкций по всем видам работ (см. ниже). Каждый работающий в лаборатории должен знать, где размещаются электрические рубильники, газовые краны, средства пожаротушения, запасной выход. Доступы к ним всегда должны быть свободны.

В случае возникновения пожара надо обесточить помещение, отключить газ, убрать от огня горючие предметы. О пожаре сообщить администрации и вызвать пожарную команду.

Мелкие очаги огня следует засыпать песком, хранимым для этой цели в специальных ящиках, или плотно накрывать их противопожарными асбестовыми одеялами, закрывая доступ воздуха. Большие очаги огня следует ликвидировать с помощью огнетушителей. Нужно помнить, что газопенные огнетушители типа ОХП нельзя использовать для тушения установок, находящихся под током. Для этих целей применяют порошковые и углекислотные огнетушители. При загорании одежды на человеке необходимо использовать противопожарные одеяла или любую плотную ткань для прекращения доступа воздуха к очагу огня.

Правила безопасности при работе с химическими реактивами. Переливать концентрированные кислоты и аммиак можно только под тягой. Приготовление и переливание концентрированной щелочи можно производить только под тягой. Выполнять перечисленные виды работ необходимо в халате, шапочке, защитной маске или защитных очках и в резиновых перчатках.

Из бутылей емкостью более 10 л концентрированные кислоты и аммиак можно наливать только при помощи сифона. Переливая концентрированную азотную кислоту, следует помнить, что при попадании на органические материалы она способна вызывать их воспламенение.

Бутыли с агрессивными жидкостями можно переносить только в обрешетке.

Все работы с летучими, неприятно пахнущими веществами, а также с веществами, образующими при измельчении едкую или ядовитую пыль, нужно проводить под тягой.

Все химические опыты должны проводиться только в тех условиях, которые указаны в методических руководствах. Нюхать вещество надо с осторожностью, не наклоняясь над сосудом, а направляя к себе пары движением кисти руки. Нельзя наклоняться над сосудом, в котором что-либо кипит или в который наливается какая-либо жидкость. Нагревая пробирку с жидкостью, нужно направлять ее отверстием в сторону, а не к себе и не к другому работающему в лаборатории.

При приготовлении растворов серной кислоты необходимо вливать кислоту в воду, а не наоборот.

При работе по отгонке азота на аппарате Кьельдаля нужно убедиться, что используемая посуда из термостойкого стекла не имеет трещин и царапин. Во время отгонки надеть защитную маску или очки.

Всю работу с концентрированными кислотами и щелочами разрешается проводить только в присутствии в лаборатории не менее двух человек и при работающей вентиляции.

Запрещается:

- набирать концентрированные кислоты, щелочи и другие едкие и ядовитые вещества в пипетку ртом;
- пользоваться реактивами, находящимися в сосудах без этикеток;
- оставлять какие-либо вещества в сосудах без надписей;
- производить какие-либо опыты в грязной посуде;
- пробовать какие-либо вещества на вкус;
- сливать в раковину неразбавленные и не нейтрализованные отходы кислот, щелочей, сильных окислителей (хромовую смесь);
- при работах, связанных с опасностью взрыва, пожара, работать в лаборатории в одиночку;
- находиться в лаборатории в свободно болтающейся одежде (халаг внакидку, шаль на плечах и т.л.), а также с распущенными длинными волосами;
- хранить и принимать пищу в лабораторном помещении;
- курить в лаборатории и примыкающих к ней помещениях;
- оставлять без присмотра кипящие, выпариваемые или прокаливаемые вещества.

Правила обращения со стеклом. При разламывании надрезанных стеклянных трубок или прутков их концы следует не только сгибать, но и растягивать, как бы стараясь разорвать. Вставляя пробку в горлышко тонкостенного сосуда, держать сосуд нужно как можно ближе к пробке. Вставляя стеклянную трубку в пробку или надевая резиновую трубку, стеклянную трубку нужно держать как можно ближе к вставляемому концу, при этом руку следует обернуть полотенцем.

Большие тонкостенные сосуды (колбы, стаканы) с жидкостью следует ставить не прямо на твердую поверхность (стол, кафельная плитка), а на подложенный асбест. Большие химические стаканы с жидкостью поднимать следует только двумя руками, так, чтобы отогнутые края стекла упирались на указательные пальцы.

Перед тем как выполнять работы, связанные с нагреванием, следует убедиться, что на выбранном стеклянном сосуде имеется знак, свидетельствующий о термостойкости.

Правила безопасности при работе с газом и электричеством. Электронагревательные приборы и газовые горелки должны стоять на керамических или асбестовых подставках.

При работе с электронагревательными приборами следует проверить состояние контактов. Последние в процессе работы не должны нагреваться или искрить. Провода, подводимые к контакту, должны иметь запрессованные наконечники. Подводящие провода должны иметь хорошую изоляцию и защиту от внешнего механического и химического воздействия. Сечение проводов должно соответствовать потребляемой мощности и паспортной

характеристике прибора. Запрещается работа на электронагревательных приборах, не имеющих заземления.

Какие-либо переключения или замена деталей в измерительных приборах (фотоэлектроколориметры, потенциометры, электрические весы и др.) и в электронагревательных приборах могут производиться только после их полного отключения от электросети.

Пользоваться газовыми горелками можно только при включенной вентиляции. Пламя газовой горелки должно быть хорошо отрегулировано. Если пламя коптящее или если горение сопровождается сильным шумом, горелку нужно выключить, дать охладиться и отрегулировать подачу газа и воздуха.

В случае перерыва в действии вентиляции газовые горелки следует выключить.

При появлении запаха газа в помещении нельзя зажигать спички, вставлять или вынимать из розеток вилки электроприборов. Помещение нужно проветрить, утечку газа устранить, вызвав при необходимости аварийную службу.

Первая помощь при несчастных случаях в химической лаборатории

Термические ожоги. При ожогах 1-й степени (покраснение кожи, ощущение жжения) следует сразу же подвергнуть пораженный участок орошению холодной водой (под водопроводным краном) до исчезновения неприятных ощущений. При более сильных ожогах (2-й степени и больше, когда поражаются более глубокие слои кожи) рекомендуется наложить на пораженный участок сухую асептическую повязку и направить пострадавшего в ближайшее лечебное учреждение.

Химические ожоги. Пораженное место промокнуть фильтровальной бумагой или чистой тканью, промыть струей воды в течение не менее 15 мин, затем наложить примочки 2%-ного раствора бикарбоната натрия (NaHCO_3) – в случае ожога концентрированными кислотами, а при ожогах щелочами – 2%-ного раствора уксусной, лимонной или борной кислоты.

При ожоге плавиковой кислотой (H_2F_2) пораженное место промокнуть фильтровальной бумагой или чистой сухой тканью, промыть большим количеством воды, погрузить на 10–15 мин в 3%-ный раствор NH_4OH . Затем наложить компресс с пастой, приготовленной из суспензии MgO .

Если агрессивное вещество попало на кожу через одежду, ткань последней следует разрезать ножницами, чтобы не увеличивать площадь поражения.

В случае попадания на кожу разъедающего органического вещества необходимо обмыть ожог не водой, а одним из органических растворителей (спирт, бензол). Затем наложить сухую асептическую повязку и направить пострадавшего в лечебное учреждение.

Химические ожоги глаз. Промыть глаз водой, лучше с помощью душа или водяного фонтанчика, в течение 10–15 мин. В случае попадания в глаз кислоты продолжить промывание 2%-ным раствором бикарбоната натрия. При резких болях ввести 1–2 капли 1%-ного раствора новокаина. Особенно опасны поражения глаз щелочами. После удаления щелочи водой продолжить промывание глаза изотоническим (0,9%) раствором хлорида натрия в течение 30–60 мин. Затем следует немедленно обратиться к врачу. В Санкт-

Петербурге глазной травматологический пункт располагается по адресу: Литейный пр., д. 25.

Кровотечения. Для остановки капиллярного или венозного кровотечения достаточно наложить на рану давящую повязку. Из раны удалить осколки стекла, обработать кожу вокруг раны раствором иода. Нельзя допускать попадания иода внутрь раны! Нельзя прикасаться к ране руками! Непосредственно на кровоточащую рану наложить стерильный бинт, марлю, чистую ткань. Поверх ткани сделать плотный валик из бинта, ваты или чистого носового платка. Валик туго прибинтовать.

Для остановки артериального кровотечения следует наложить жгут (резиновую трубку) выше места ранения. Под жгут вложить записку с указанием точного времени его наложения. Рану забинтовать стерильным бинтом и немедленно отправить пострадавшего в ближайшее лечебное учреждение. Максимальное время использования жгута 1–1,5 часа. Если за это время пострадавший не доставлен в больницу, необходимо очень медленно и осторожно распустить жгут на несколько минут, чтобы не произошло омертвление конечности. Помните, что тяжелое кровотечение может привести пострадавшего к смерти за 3–5 мин!

Аптечка первой помощи в химической лаборатории

1. Бинт
2. Вата
3. Стрептоцид (порошок или таблетки)
4. Насыщенный раствор перманганата калия
5. 3%-ный спиртовой раствор иода
6. 2%-ный раствор буры или борной кислоты
7. 5%-ный раствор бикарбоната натрия
8. 3%-ный раствор перекиси водорода
9. 5%-ный раствор карболовой кислоты
10. 1%-ный раствор карболовой кислоты
11. Суспензия магнезии (10 г MgO на 500 мл воды)
12. Валериановые капли
13. Резиновый жгут
14. Активированный уголь

Реактивы для химического анализа почв

| Наименование реактива | Химическая формула | Молекулярная масса | Грамм-эквивалент | Тара * | Примечание |
|------------------------------|--|--------------------|------------------|------------------|------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Азотная кислота | HNO_3 | 63,02 | 63,02 | С-1 | Едкое вещество |
| Алюмоаммонийные квасцы | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 906,69 | 113,33 | Б-3 _п | |
| Алюмокалиевые квасцы | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | 948,81 | 118,60 | Б-3 _п | |
| Аммиак водный | NH_4OH | 35,05 | 35,05 | С-1 | Едкое, ядовитое вещество |
| Аммоний азотнокислый | NH_4NO_3 | 80,44 | 80,44 | Б-1 | |
| двууглекислый | NH_4HCO_3 | 79,06 | 79,06 | Б-1 | |
| молибденовокислый | $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 1235,90 | 205,98 | Б-1 | |
| надсернокислый (персульфат) | $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ | 228,21 | 114,10 | Б-1 | Сильный окислитель |
| роданистый | NH_4SCN | 76,12 | 76,12 | Б-1 | Ядовит |
| сернокислый | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 132,14 | 66,07 | Б-1 | |
| углекислый | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 114,11 | 57,06 | Б-1 | |
| уксуснокислый | $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ | 77,08 | 77,08 | Б-1 | |
| фосфорнокислый двузамещенный | $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | 132,06 | 66,03 | Б-1 | |
| хлористый | NH_4Cl | 53,50 | 53,50 | Б-1 | |
| шавелевокислый | $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 142,12 | 71,06 | Б-1 | |
| Аскорбиновая кислота | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ | 176,12 | 88,06 | Б-1 | |
| Ацетон (диметилкетон) | CH_3COCH_3 | 58,08 | - | С-1 | Легко воспламеняющ. жидкость |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|--|--------|--------|-------------------|---------------|
| Барий азотнокислый | $Ba(NO_3)_2$ | 261,35 | 130,68 | Б-1 | Ядовит |
| гидроксид | $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ | 315,48 | 157,74 | Б-1 | " |
| хлористый | $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ | 244,28 | 122,14 | Б-1 | " |
| уксуснокислый | $Ba(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ | 273,46 | 136,73 | Б-1 | " |
| Борная кислота | H_3BO_3 | 61,82 | 61,82 | Б-1 | |
| Гидроксиламин солянокислый | $NH_2OH \cdot HCl$ | 69,50 | - | Б-1 | |
| Глицерин | $C_3H_8O_3$ | 92,09 | - | С-1 | |
| Глюкоза (виноградный сахар) | $C_6H_{12}O_6$ | 180,16 | - | Б-1 | |
| Дифениламин | $C_{12}H_{11}N$ | 169,22 | - | Б _о -1 | |
| Диэтилдитиокарбаминат натрия | $C_8H_{10}NS_2Na \cdot 3H_2O$ | 225,31 | - | Б-1 | |
| Желатина пищевая | - | - | - | Б-1 | |
| Железоаммоний сернокислое закисное (соль Мора) | $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ | 392,16 | 392,16 | Б _о -1 | |
| Железоаммоний сернокислое окисное (железоаммонийные квасцы) | $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ | 964,43 | 482,22 | Б-1 | |
| Железо сернокислое закисное | $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | 278,03 | 278,03 | Б _о -1 | |
| сернокислое окисное | $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ | 562,04 | 281,02 | Б-1 | |
| хлорное | $FeCl_3$ | 162,22 | 162,22 | Б _о -1 | |
| хлорное кристаллическое | $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ | 270,32 | 270,32 | Б _о -1 | Гигроскопично |
| Известь натронная | - | - | - | Б-1 | |
| Калий азотнокислый | KNO_3 | 101,11 | 101,11 | Б-1 | |
| бромистый | KBr | 119,02 | 119,02 | Б _о -1 | |
| виннокислый кислый | $KHC_4H_4O_6$ | 188,19 | 188,19 | Б-1 | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|--------|--------|-------------------|--------------------|
| Калий двууглекислый (гидрокарбонат) | KHCO_3 | 100,12 | 100,12 | Б-1 | |
| двухромовокислый | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 294,19 | 49,03 | Б-1 | Сильный окислитель |
| гидроксид (едкое кали) | KOH | 56,11 | 56,11 | Б-3 _п | Едкое вещество |
| железистосинеродистый (желтая кровяная соль, феррицианид) | $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 422,41 | 422,41 | Б-1 | Ядовит |
| железосинеродистый (красная кровяная соль, ферроцианид) | $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | 329,26 | 329,26 | Б _о -1 | " |
| иодистый | KI | 166,01 | 166,01 | Б _о -1 | |
| марганцовокислый | KMnO_4 | 158,03 | 31,60 | Б-1 | Сильный окислитель |
| надсернокислый (персульфат) | $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ | 270,33 | 135,17 | Б-1 | Взрывоопасен |
| Калийнатрий виннокислый (сегнетова соль) | $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 282,23 | 141,11 | Б-1 | |
| роданистый | KSCN | 97,18 | 97,18 | Б-1 | Ядовит |
| сернокислый | K_2SO_4 | 174,27 | 87,13 | Б-1 | |
| сернокислый кислый | KHSO_4 | 136,17 | 136,17 | Б-1 | |
| Калий углекислый (поташ) | K_2CO_3 | 138,21 | 69,10 | Б-1 | |
| Калий фосфорнокислый (однозамещенный) | KH_2PO_4 | 136,09 | 136,09 | Б-1 | |
| хлористый | KCl | 74,55 | 74,55 | Б-1 | |
| хромовокислый | K_2CrO_4 | 194,21 | 64,74 | Б-1 | Сильный окислитель |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------------------|--|--------|--------|-----|---------------|
| Кальций гидроксид | $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 92,10 | 46,05 | Б-1 | |
| оксид | CaO | 56,08 | 28,04 | Б-1 | Гигроскопичен |
| сернокислый | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 172,18 | 86,09 | Б-1 | |
| углекислый | CaCO_3 | 100,09 | 50,04 | Б-1 | |
| уксуснокислый | $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 176,18 | 88,09 | Б-1 | |
| фосфорнокислый двузамещенный | $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 172,09 | 57,04 | Б-1 | |
| фосфорнокислый трехзамещенный | $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | 310,20 | 51,70 | Б-1 | |
| хлористый безводный | CaCl_2 | 110,99 | 55,49 | Б-1 | |
| хлористый двуводный гранулированный | $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 147,03 | 73,51 | Б-1 | Гигроскопичен |
| хлористый шестиводный кристаллический | $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 219,09 | 109,54 | Б-1 | Гигроскопичен |
| Комплексон III – см. Трилон Б | | | | | |
| Лимонная кислота | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 210,14 | 70,04 | Б-1 | |
| Магний азотнокислый | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 256,43 | 128,22 | Б-1 | |
| оксид | MgO | 40,32 | 20,16 | Б-1 | |
| сернокислый семиводный | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 246,50 | 123,25 | Б-1 | |
| уксуснокислый | $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 214,47 | 107,23 | Б-1 | |
| хлористый шестиводный | $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 203,33 | 101,66 | Б-1 | |
| Марганец азотнокислый | $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 287,04 | 143,52 | Б-1 | |
| сернокислый семиводный | $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 277,11 | 138,56 | Б-1 | |
| углекислый | MnCO_3 | 114,94 | 57,47 | Б-1 | |
| хлористый | $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 197,91 | 98,95 | Б-1 | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------------------------------|---|--------|--------|-------------------|--------------------------|
| Медь оксид гранулированный | CuO | 79,54 | 39,77 | Б-1 | |
| сернокислая | CuSO ₄ ·5H ₂ O | 249,69 | 124,84 | Б-1 | Ядовита |
| Молибденовый ангидрид | MoO ₃ | 144,00 | 24,00 | Б-1 | |
| Муравьиная кислота | CH ₂ O ₂ | 46,03 | 46,03 | С-1 | Ядовита, взрывоопасна |
| Мурексид | C ₈ H ₈ O ₆ N ₆ ·H ₂ O | 300,08 | — | Б-1 | |
| Натрий азотнокислый | NaNO ₃ | 85,01 | 85,01 | Б-1 | |
| гидроксид (едкий натр) | NaOH | 40,00 | 40,00 | Б-3 | Едкое вещество |
| двууглекислый | NaHCO ₃ | 84,01 | 84,01 | Б-1 | |
| двухромовокислый | Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O | 298,05 | 49,68 | Б-1 | |
| кобальтинитрит | Na ₃ [Co(NO ₂) ₅]·0,5H ₂ O | 412,99 | 137,66 | Б _o -1 | |
| лимоннокислый трехзамещенный | Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·5,5H ₂ O | 357,18 | 357,18 | Б-1 | |
| надсернокислый (персульфат) | Na ₂ S ₂ O ₈ | 238,13 | 119,06 | Б-1 | Сильный окислитель |
| роданистый | NaSCN | 81,08 | 81,08 | Б-1 | Ядовит |
| сернистый кристаллический | Na ₂ S·9H ₂ O | 240,20 | 120,10 | Б _o -1 | Гигроскопичен |
| серноватистоокислый (тиосульфат) | Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O | 248,21 | 248,21 | Б-1 | |
| сернокислый безводный | Na ₂ SO ₄ | 142,06 | 71,03 | Б-1 | |
| сернокислый кислый | NaHSO ₄ ·H ₂ O | 138,09 | 138,09 | Б-1 | |
| сернокислый кристаллический | Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O | 322,22 | 161,11 | Б-1 | |
| тетраборат (бура) | Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O | 381,40 | 190,70 | Б-1 | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|--------|--------|------------------|--------------------------------------|
| Натрий углекислый безводный | Na_2CO_3 | 106,00 | 53,00 | Б-1 | |
| углекислый кристаллический | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | 286,16 | 143,08 | Б-1 | |
| уксуснокислый | $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 136,09 | 136,09 | Б-1 | |
| фосфорнокислый двузамещенный | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 358,17 | 179,08 | Б-1 | |
| хлористый | NaCl | 58,45 | 58,45 | Б-1 | |
| щавелевокислый | $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 134,01 | 67,00 | Б-1 | |
| Олово двуххлористое | $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 225,65 | 112,83 | Б-1 | |
| Пергидроль (30%-ный раствор перекиси водорода) | H_2O_2 | 34,02 | 17,01 | C_5-6_d | Едкое вещество |
| Плавиковая кислота – см. фтористоводородная кислота | | | | | |
| Реактив Несслера | $\text{K}_2\text{HgI}_4 + \text{KOH}$ | - | - | C_6-3_r | |
| Серебро азотнокислое | AgNO_3 | 169,89 | 169,89 | B_o-1 | Едкое вещество, разрушается на свету |
| Серная кислота | H_2SO_4 | 98,08 | 49,04 | С-1 | Едкое вещество |
| Соляная кислота | HCl | 36,46 | 36,46 | С-1 | Едкое вещество |
| Сульфосалициловая кислота | $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 254,22 | 254,22 | Б-1 | Едкое вещество |
| Толуол | C_7H_8 | 92,13 | - | С-1 | Легковоспламеняющ. жидкость |
| Трилон Б (комплексон III) | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 372,25 | 186,12 | Б-1 | |
| Уксусная кислота | CH_3COOH | 60,05 | 60,05 | С-1 | Едкое вещество |
| Фенилантраниловая кислота | $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2$ | 213,23 | 213,23 | Б-1 | |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|-------------------------|--------|--------|-----|------------------------------|
| Фенол (карболовая кислота) | C_6H_5OH | 94,11 | 94,11 | Б-1 | Ядовитое вещество |
| Фосфорная кислота (85%-ный раствор) | H_3PO_4 | 98,04 | 98,04 | С-1 | Едкое вещество |
| Фтористоводородная (плавиковая) кислота | H_2F_2 | 40,02 | 20,01 | Ф-2 | Ядовитое, едкое вещество |
| Хлорная кислота (57%-ный раствор) | $HClO_4$ | 100,47 | 100,47 | С-1 | Взрывоопасна |
| Хромовый ангидрид | CrO_3 | 100,01 | 16,70 | Б-1 | Взрывоопасен |
| Хромоген черный (эриохром черный Т) | $C_{20}H_{12}O_7N_2S$ | 438,00 | — | Б-1 | |
| Цинк металлический гранулированный | Zn | 65,38 | 32,69 | Б-1 | |
| сернокислый | $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ | 287,55 | 143,78 | Б-1 | |
| хлористый безводный | $ZnCl_2$ | 136,29 | 68,15 | Б-1 | |
| Щавелевая кислота | $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ | 126,07 | 63,04 | Б-1 | |
| Этиловый спирт (этанол) | C_2H_5OH | 46,07 | 46,07 | С-1 | Легко воспламеняющ. жидкость |
| Янтарная кислота | $C_4H_6O_4$ | 118,09 | 59,05 | Б-1 | |

Б-1 – банки стеклянные с притертой пробкой; Б_о-1 – банки стеклянные с притертой пробкой из оранжевого стекла; Б-З_п – банки с корковой пробкой, защищенной полиэтиленовой пленкой; С-1 – склянки с притертой пробкой, покрытые внутри смесью парафина с полиэтиленом; С_о-З_р – склянки из оранжевого стекла с корковой пробкой, защищенной полиэтиленовой пленкой; С_о-Б_д – склянка с пробкой специальной конструкции из оранжевого стекла; Ф-2 – полиэтиленовый флакон.

Важнейшие кислотно-основные индикаторы

| Индикатор | Концентрация, % | Растворитель | Интервал перехода pH | Окраска индикатора |
|--|-----------------|---------------|----------------------|---------------------------------|
| Тимоловый синий, 1-й переход | 0,1 | 20%-ный спирт | 1,2-2,8 | Красная - желтая |
| Бромфеноловый синий | 0,1 | 20%-ный спирт | 3,0-4,6 | Бледно-желтая - сине-фиолетовая |
| Метиловый оранжевый (метил-оранж) | 0,1 | Вода | 3,0-4,4 | Красная - оранжево-желтая |
| Конго красный (конгорот) | 0,1 | Вода | 3,0-5,2 | Сине-фиолетовая - красная |
| Метиловый красный (метилрот) | 0,1 | 60%-ный спирт | 4,4-6,2 | Красная - желтая |
| Лакмус | 0,5 | 85%-ный спирт | 5,0-8,0 | Красная - синяя |
| Бромтимоловый синий (бромтимолбляу) | 0,05 | 20%-ный спирт | 6,0-7,6 | Желтая - синяя |
| Тимоловый синий, 2-й переход | 0,1 | 20%-ный спирт | 8,0-9,6 | Желтая - синяя |
| Пикриновая кислота | 1,0 | Вода | 0,0-1,3 | Бесцветная - желтая |
| β -Динитрофенол (2,6-динитрофенол) | 0,1 | Вода | 2,4-4,0 | Бесцветная - желтая |
| α -Динитрофенол (2,4-динитрофенол) | 0,1 | Вода | 2,8-4,4 | Бесцветная - желтая |
| Фенолфталеин | 0,1 | 95%-ный спирт | 8,2-10,0 | Бесцветная - пурпурная |
| Смешанный индикатор Гроака: | | | | |
| 1 объем метиленового голубого | 0,2 | 60%-ный спирт | 5,2 - 5,4 | Красно - фиолетовая - зеленая |
| 1 объем метилового красного | 0,4 | 60%-ный спирт | | |

ПРИЛОЖЕНИЕ IV

Плотность и концентрация наиболее употребляемых растворов кислот и аммиака

| Название кислоты (аммиак) | Плотность при 20°C, г/мл | % по массе | Нормальность раствора (N) |
|---|--------------------------|------------|---------------------------|
| Азотная концентрированная разбавленная | 1,400 | 67,0 | 15,0 |
| | 1,115 | 20,0 | 3,5 |
| | 1,054 | 10,0 | 1,7 |
| Серная концентрированная разбавленная | 1,834 | 95,0 | 36,0 |
| | 1,178 | 25,0 | 6,0 |
| | 1,032 | 5,0 | 1,2 |
| Соляная концентрированная разбавленная | 1,184 | 37,0 | 12,0 |
| | 1,098 | 20,0 | 6,0 |
| | 1,047 | 10,0 | 3,0 |
| Уксусная ледяная разбавленная | 1,050 | 100,0 | 17,5 |
| | 1,013 | 10,0 | 1,7 |
| | 1,005 | 5,0 | 0,9 |
| Фосфорная концентрированная | 1,700 | 85,0 | 14,7 |
| Фтористоводородная концентрированная | 1,146 | 46,6 | 26,3 |
| Хлорная | 1,540 | 60,0 | 9,2 |
| Аммиак концентрированный разбавленный | 0,907 | 25,0 | 13,4 |
| | 0,957 | 10,0 | 6,0 |
| | 0,977 | 5,0 | 3,0 |

ПРИЛОЖЕНИЕ V

Данные, необходимые для приготовления растворов массовой концентрации кислот и аммиака

| Исходное вещество | Плотность при 15°C, г/мл | % по массе исходного вещества | Объем (в мл) исходного вещества, который надо взять для приготовления 1 л раствора | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------|-------------------------------|--|----------|----------|---------|---------|---------|
| | | | 25%-ного | 20%-ного | 10%-ного | 5%-ного | 2%-ного | 1%-ного |
| HCl | 1,19 | 37,23 | 634,8 | 496,8 | 236,4 | 115,2 | 45,5 | 22,0 |
| H ₂ SO ₄ | 1,84 | 95,6 | 167,7 | 129,9 | 60,6 | 29,3 | 11,5 | 5,6 |
| HNO ₃ | 1,40 | 65,6 | 313,0 | 243,6 | 115,0 | 56,0 | 22,0 | 10,8 |
| CH ₃ COOH | 1,05 | 99,5 | 247,8 | 196,7 | 97,1 | 48,2 | 19,2 | 9,0 |
| NH ₄ OH | 0,91 | 25,0 | 1000,0 | 814,0 | 422,0 | 215,4 | 87,2 | 43,7 |

ПРИЛОЖЕНИЕ VI

Количества исходных веществ, необходимые для приготовления 1 л титрованных растворов разной нормальности

| Исходное вещество («х.ч.») | Грамм- эквивалент | Нормальность раствора | | | | | Вещество для проверки титра |
|---|----------------------|-----------------------|-------|-------|------|------|--|
| | | 1,0 | 0,5 | 0,1 | 0,02 | 0,01 | |
| Объем в миллилитрах | | | | | | | |
| H ₂ SO ₄ (пл. 1,84) | 49,04 | 28 | 14 | 2,8 | 0,56 | 0,28 | Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O (бура) |
| HCl (пл. 1,19) | 36,46 | 82 | 41 | 8,2 | 1,64 | 0,82 | " |
| Масса в граммах | | | | | | | |
| H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O | 63,04 | - | - | 6,30 | 1,26 | 0,63 | KMnO ₄ |
| KMnO ₄ (в кисл.среде) | 31,60 | - | - | 3,16 | 0,63 | 0,32 | Na ₂ C ₂ O ₄ |
| NaOH | 40,00 | 40,00 | 20,00 | 4,00 | 0,80 | 0,40 | H ₆ C ₄ O ₄ (янтарная к-та) |
| KOH | 56,11 | 56,11 | 28,06 | 5,60 | 1,12 | 0,56 | " |
| Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O | 157,74 | 157,74 | 78,88 | 15,77 | 3,15 | 1,58 | " |
| AgNO ₃ | 169,89 | - | - | 17,00 | 3,40 | 1,70 | NaCl |
| Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O | 248,21 | - | - | 24,80 | 5,00 | 2,50 | K ₂ Cr ₂ O ₇ |
| FeSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O | 392,16 | - | - | 39,20 | 7,84 | 3,92 | KMnO ₄ |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | 49,03 | - | - | 4,90 | 0,98 | 0,49 | Соль Мора |
| Трилон Б | 186,12 | - | - | 18,61 | 3,72 | 1,86 | MgSO ₄ ·7H ₂ O |

ПРИЛОЖЕНИЕ VII

Примеры записи и оформления результатов анализа
Тарировка посуды

| N бюкса | Масса бюкса до высушивания, г | Дата взвешивания и масса бюкса после высушивания | | | | | | Постоянная масса бюкса, г |
|---------|-------------------------------|--|---------|------------|---------|------------|---------|---------------------------|
| | | 1-е взвеш. | | 2-е взвеш. | | 3-е взвеш. | | |
| 1 | 14,0651 | 15.10. | 14,0561 | 16.10. | 14,0542 | 16.10. | 14,0547 | 14,0542 |
| 2 | 14,2838 | 15.10. | 14,2747 | 16.10. | 14,2738 | 16.10. | 14,2736 | 14,2736 |

Гравиметрическое определение суммы $R(OH)_3$

Разрез N 6. Горизонт А, 0-10 см

| Навеска сухой почвы, г | Объем мерной колбы, мл | Аликвота, мл | Навеска, отвешиваемая аликвоте, г | Масса пустого тигля, г | Дата и масса тигля с осадком, г | Масса осадка, г | R_2O_3 с примесями, % | Чистые R_2O_3 |
|------------------------|------------------------|--------------|-----------------------------------|------------------------|---------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|
| 1,0902 | 250 | 50 | 0,2180 | 9,4536 | 15.10. 9,4796 | 9,4788 | $\frac{0,0252 \cdot 100}{}$ = | |
| | | | | | 15.10. 9,4790 | | 0,2180 | |
| | | | | | 16.10. 9,4788 | | $\frac{0,0252}{}$ = 11,56 | |

*Графа заполняется после того, как будет определено и вычтено содержание TiO_2 и P_2O_5 .

Объемное определение CaO (спектрофотометрический метод)

Разрез N 6. почва серая лесная. Горизонт A₁, 0-10 см

| Дата | Навеска сухой почвы, г | Объем мерной колбы, мл | Аликвота, мл | Навеска, отвешиваемая в аликвоте, г | Раствор KMnO ₄ | | Содержание CaO, % |
|-------|------------------------|------------------------|--------------|-------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|---|
| | | | | | Объем на титрование, мл | Нормальность и поправка | |
| 15.10 | 1,0902 | 250 | 50 | 0,2180 | 3,10 | N=0,05 K ₁ =1,02 | 0,05-1,02-3,10-0,028-100 =1,95 0,2180 |

Колориметрическое определение MnO (персульфатный метод)

Разрез N 6. почва серая лесная. Горизонт A₁, 0-10 см

| Дата | Навеска сухой почвы, г | Объем мерной колбы, мл | Аликвота, мл | Объем мерной колбы при окрашивании, мл | Навеска, соответствующая аликвоте, г | Оптическая плотность (считается по барабану ФЭК) | Среднее значение | Концентрация MnO по графику, мг/100 мл | Содержание MnO, % |
|-------|------------------------|------------------------|--------------|--|--------------------------------------|--|------------------|--|---|
| 15.10 | 1,0902 | 250 | 20 | 100 | 0,087 | 0,072 0,068 0,070 | 0,070 | 0,056 | 0,056-12,5-100 1,0302-1000 =0,065 |

Литература

Айдинян Р.Х., Иванова М.С., Соловьева Т.Г. Метод определения емкости поглощения карбонатных и кислых почв. М., 1970. 22 с.

Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв: 1-е изд. М., 1961. 432 с.: 2-е изд. М., 1970. 487 с.

Воробьева Л.А. Лекции по химическому анализу почв. М., 1978. 152 с.

Гедройц К.К. Химический анализ почв. Избр.соч. в 3 т. М., 1955. Т.2.

Гриндель Н.М., Воробьева Л.А. Подготовка почвы к валовому и фазовому анализу. М., 1985. 68 с.

Добрицкая Ю.И. Экспресс-метод полного валового анализа почв. М., 1973. 47 с.

Коростылев П.П. Лабораторная техника химического анализа. М., 1981. 312 с.

Орешкина Н.С. Статистические оценки пространственной изменчивости почв. М., 1988. 112 с.

Орлов Д.С. Химия почв. М., 1985. 376 с.

Орлов Д.С., Мотузова Г.В., Малинина М.С., Воробьева Л.А. Методические указания по обработке и интерпретации результатов химического анализа почв. М., 1986. 112 с.

Правдин П.В. Лабораторные приборы и оборудование из стекла. М., 1978. 217 с.

Цыпленков В.П., Попов А.И. Колориметрическое определение органического углерода в растворах //Вестн.Ленингр.ун-та. 1979. N 21. С. 112-113.

Оглавление

| | |
|---|-----------|
| Предисловие..... | 3 |
| Глава 1. Почвенно-химическая лаборатория..... | 6 |
| 1.1. Специфика почвенно-химической лаборатории..... | -- |
| 1.2. Организация рабочего места..... | 7 |
| 1.3. Лабораторная посуда..... | 8 |
| 1.3.1. Стеклопосуда..... | -- |
| 1.3.2. Фарфоровая посуда..... | 18 |
| 1.3.3. Платиновая посуда..... | 21 |
| 1.3.4. Мытье лабораторной посуды..... | 24 |
| 1.4. Нагревательные приборы..... | 26 |
| 1.4.1. Газовые горелки..... | -- |
| 1.4.2. Электронагревательные приборы..... | 28 |
| 1.5. Лабораторные весы..... | 29 |
| 1.5.1. Лабораторные технические весы..... | 30 |
| 1.5.2. Аналитические весы..... | -- |
| 1.5.3. Чувствительность, устойчивость и точность весов..... | 31 |
| 1.6. Химические реактивы..... | 32 |
| 1.6.1. Требования к чистоте реактивов..... | 33 |
| 1.6.2. Приготовление растворов..... | 35 |
| Глава 2. Важнейшие аналитические процедуры..... | 44 |
| 2.1. Общие правила выполнения анализа..... | -- |
| 2.2. Взвешивание..... | 47 |
| 2.3. Выпаривание растворов..... | 49 |
| 2.4. Осаждение..... | 50 |
| 2.5. Фильтрование и промывание осадков..... | 51 |
| 2.5.1. Бумажные фильтры. Подгонка фильтра к воронке..... | -- |
| 2.5.2. Техника фильтрования и промывания..... | 54 |

| | |
|---|-----------|
| 2.6. Прокаливание осадков..... | 58 |
| 2.7. Титрование..... | 60 |
| 2.7.1. Общие положения..... | 60 |
| 2.7.2. Техника титрования..... | 63 |
| 2.8. Фотометрия..... | 65 |
| 2.8.1. Правила работы с электрофотокolorиметром..... | 66 |
| 2.8.2. Пламенная фотометрия..... | 70 |
| Глава 3. Подготовка образца почвы к химическому анализу..... | 72 |
| 3.1. Первоначальная обработка образца..... | 72 |
| 3.2. Подготовка образца для определения углерода и азота..... | 75 |
| 3.3. Подготовка образца для валового анализа минеральной части почвы..... | 76 |
| 3.4. Подготовка основного образца почвы для различных вытяжек..... | 77 |
| Глава 4. Валовой химический анализ почвы..... | 79 |
| 4.1. Общие положения..... | 79 |
| 4.2. Определение компонентов, удаляемых при сушке и прокаливании..... | 81 |
| 4.2.1. Определение гигроскопической воды..... | 81 |
| 4.2.2. Определение потери при прокаливании..... | 84 |
| 4.3. Валовой анализ органической части почвы..... | 87 |
| 4.3.1. Определение органического углерода..... | 87 |
| 4.3.2. Определение общего азота..... | 94 |
| 4.4. Валовой анализ минеральной части почвы при разложении почвы сплавлением..... | 103 |
| 4.4.1. Сплавление почвы с углесольми..... | 103 |
| 4.4.2. Определение кремния..... | 107 |
| 4.4.3. Определение смешанного осадка оксидов..... | 112 |
| 4.4.4. Определение кальция..... | 118 |
| 4.4.5. Определение магния..... | 125 |
| 4.4.5. Определение железа..... | 129 |
| 4.4.7. Определение марганца..... | 131 |
| 4.4.8. Определение титана..... | 134 |
| 4.4.9. Определение фосфора..... | 135 |

| | |
|--|------------|
| 4.4.10. Определение алюминия (по разности)..... | 138 |
| 4.4.11. Определение серы..... | - |
| 4.5. Другие способы разложения почвы. Определение калия и натрия..... | 141 |
| 4.5.1. Разложение почвы спеканием..... | - |
| 4.5.2. Разложение почвы плавиковой кислотой..... | 148 |
| 4.5.3. Калий и натрий почв. Пламенно-фотометрическое определение..... | 149 |
| 4.5.4. Гравиметрическое определение суммы хлоридов калия и натрия..... | 153 |
| 4.5.5. Объемное определение калия..... | 157 |
| 4.5.6. Определение натрия по разности..... | 162 |
| 4.6. Определение почвенных карбонатов..... | - |
| 4.7. Обработка и интерпретация данных валового анализа почв..... | 166 |
| 4.7.1. Проверка правильности выполнения анализа и способы выражения результатов..... | - |
| 4.7.2. Интерпретация данных валового анализа..... | 171 |
| глава 5. Поглотительная способность почв..... | 178 |
| 5.1. Общие положения..... | - |
| 5.2. Принципы вытеснения обменных катионов..... | 183 |
| 5.3. Показатели, характеризующие катионообменную способность почв..... | 184 |
| 5.4. Последовательность определений и выбор методов..... | 186 |
| 5.5. Методы изучения поглотительной способности почв..... | - |
| 5.5.1. Определение емкости катионного обмена..... | - |
| 5.5.2. Определение обменных кальция и магния..... | 190 |
| 5.5.3. Определение суммы оснований (упрощенный метод)..... | 193 |
| 5.5.4. Определение обменной кислотности..... | 194 |
| 5.5.5. Определение гидролитической кислотности..... | 197 |
| 5.5.6. Определение pH почвы..... | 198 |
| 5.5.7. Определение поглотительной способности солонцеватых почв..... | 204 |
| 5.6. Обработка и интерпретация данных о поглотительной способности почв..... | 207 |

| | |
|--|-----|
| Глава 6 Водорастворимые вещества почв..... | 213 |
| 6.1 Общие положения | — |
| 6.2. Приготовление водной вытяжки и последовательность определений..... | 218 |
| 6.3. Анализ водной вытяжки..... | 223 |
| 6.3.1. Определение сухого остатка вытяжки..... | — |
| 6.3.2. Определение прокаленного остатка вытяжки..... | 224 |
| 6.3.3. Определение щелочности от растворимых карбонатов. | — |
| 6.3.4. Определение общей щелочности..... | 226 |
| 6.3.5. Определение хлора. | 228 |
| 6.3.6. Определение кальция и магния..... | 229 |
| 6.3.7. Определение сульфат-иона..... | 231 |
| 6.3.8. Определение натрия и калия. | 233 |
| 6.4. Обработка и интерпретация результатов анализа водной вытяжки | 234 |
| 6.4.1. Проверка правильности выполнения анализа..... | — |
| 6.4.2. Интерпретация данных водной вытяжки | 235 |
| Приложение I. Инструкция по технике безопасности при работе в почвенно-химической лаборатории..... | 241 |
| Приложение II. Реактивы для химического анализа почв..... | 245 |
| Приложение III. Важнейшие кислотно-основные индикаторы..... | 252 |
| Приложение IV. Плотность и концентрация наиболее употребляемых растворов кислот и аммиака..... | 253 |
| Приложение V. Данные, необходимые для приготовления растворов массовой концентрации кислот и аммиака | 254 |
| Приложение VI. Количества исходных веществ, необходимые для приготовления 1 л титрованных растворов разной нормальности..... | 255 |
| Приложение VII. Примеры записи и оформления результатов анализа..... | 256 |
| Литература..... | 258 |

Химический анализ почв

Учебное пособие

Редактор П. П. Макаренкова

Художественный редактор Е. И. Егорова

Технический редактор Л. А. Топорина

Корректор К. Я. Герловина

ИБ №3854

Лицензия ЛР №040050 от 05.08.91 г.

Подписано в печать 18.04.95

Формат 60x84¹/₁₆ . Бумага офсетная Гарнитура литературная.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 15,34 Усл. кр.-олт. 15,47 Уч.-изд. л. **13,39**.
Тираж **444** экз. Заказ **84**.
Издательство СПбГУ 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Участок оперативной полиграфии типографии Издательства СПбГУ
190011, Санкт-Петербург, Средний пр. 11