

Воронежский государственный университет

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

Учебно-методическое
пособие по специальности
020701 – Почвоведение

Воронеж 2010

Утверждено научно-методическим советом биолого-почвенного факультета, протокол № от

Составители О.А. Йонко, В.А.Королев, Л.Д. Стахурлова

Учебно-методическое пособие подготовлено на кафедре почвоведения и управления земельными ресурсами биолого-почвенного факультета Воронежского государственного университета

Рекомендовано для студентов IV-V курсов д/о по специальности «Почвоведение».

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЧВЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ

В химическом анализе почв может быть использован любой из методов, который применяется в аналитической химии.

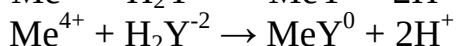
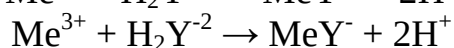
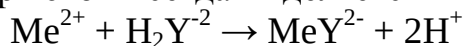
Аналитические методы делятся на две большие группы на две большие группы – классические химические и инструментальные. Химические методы в свою очередь подразделяются на гравиметрические и титриметрические, состоящие из кислотно-основного, окислительно-восстановительного, комплексонометрического и осадительного титрования. Среди инструментальных методов в химическом анализе почв наиболее широко используются электрохимические и спектрохимические методы.

Комплексонометрическое титрование

Комплексонометрический метод количественного анализа основан на образовании устойчивых хелатных (циклических) комплексных соединений металлов с комплексонами. К комплексонам относится большая группа хелатообразующих аминополикарбоновых кислот. Комплексы металлов с комплексонами называют комплексонатами.

В комплексонометрическом анализе в качестве титранта используют раствор комплексона III - двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

Этилендиаминтетрауксусная кислота (H_4Y) реагирует с ионами металлов в следующем отношении: один моль ЭДТА присоединяет один моль металла независимо от его заряда, при этом всегда выделяется 2 иона водорода:

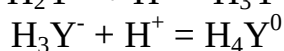
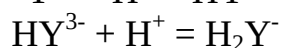
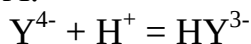


Устойчивость образующихся комплексонатов неодинакова и характеризуется константами устойчивости равновесия уравнения:



$$K_{уст} = C_{MeY^{(n-4)}} / (C_{Me^{n+}} \cdot C_{Y^{4-}})$$

В реальных условиях на устойчивость комплексонатов влияют сопутствующие реакции, в которых участвует лиганд – анион ЭДТА или комплексообразователь и ион металла. В частности, может происходить протонирование (присоединение водорода) ЭДТА:



Поэтому на устойчивость комплексонатов оказывает влияние рН раствора. Мешающее влияние на реакцию оказывают и другие компоненты, присутствующие в почве.

С помощью комплексонометрического титрования можно селективно определить металлы или их суммы, если в растворе присутствуют ионы нескольких металлов, реагирующих с ЭДТА. В первую очередь ЭДТА будет взаимодействовать с ионами того металла, который образует наиболее устойчивый комплексонат. Допустим, что в растворе присутствуют ионы двух металлов и Me_1 , образует более устойчивый комплексонат чем Me_2 . Тогда при добавлении раствора ЭДТА в начале будут реагировать с комплексом III ионы Me_1 , а затем Me_2 . Поэтому в случае титрования суммы ионов металлов выбирают индикатор, который дает возможность фиксировать конечную точку титрования для реакции ЭДТА с ионами Me_1 , т.е. с ионами того элемента, который образует менее устойчивый комплексонат и изменение окраски индикатора будет соответствовать концу титрования обоих металлов. Раздельное селективное определение металлов можно проводить лишь в том случае, если комплексонаты в достаточной степени различаются по своей устойчивости.

В комплексонометрии для установления конечной точки титрования используют индикаторы, которые образуют с титруемым ионом металла окрашенные комплексные соединения. В точке эквивалентности окраска раствора исчезает или изменяется из-за образования более устойчивого комплексоната металла и разрушения комплекса металла с индикатором. Устойчивость комплекса металла с индикатором должна быть ниже, чем комплексоната металла.

Для индикации конечной точки титрования могут быть использованы относительно простые бесцветные комплексообразующие реагенты (например, сульфосалициловая кислота при определении железа).

Наиболее широко в комплексонометрии применяют металлоиндикаторы. Это органические красители, окраска которых обусловлена их структурными особенностями. Индикатор, не связанный в комплекс с металлом, также почти всегда окрашен, поэтому конец титрования устанавливают не по исчезновению или появлению окраски, а по ее изменению.

В комплексонометрии применяют различные способы титрования. Прямое титрование применяют для определения ионов металлов, которые быстро реагируют с ЭДТА, и для которых есть индикатор, меняющий окраску в точке эквивалентности. Если прямое титрование невозможно, применяют обратное или вытеснительное титрование.

Потенциометрические методы анализа

Эти методы основаны на зависимости равновесного потенциала электрода от концентрации определяемого иона. Для измерения необходимо составить гальванический элемент из подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения, а также иметь прибор для измерения потенциала индикаторного электрода в условиях, близких к термодинамическим, т.е. без заметного отвода тока от гальванического элемента при замыкании цепи. Потенциометрические методы, где индикаторным электродом служит ионселективный электрод, называют *иономерическими*.

Для измерения рН используют стеклянный (измерительный) электрод и электрод сравнения.

Стеклянный (измерительный) электрод изготавливают из специального тонкостенного стекла в виде трубки, оканчивающейся небольшим шариком. Внутри шарика помещен буферный раствор и раствор со стабильным потенциалом, выполняющий функцию проводника тока. При погружении стеклянного электрода в раствор, содержащиеся в стекле ионы щелочных металлов обмениваются на ионы раствора (H^+), в результате чего на наружной поверхности стекла шарика возникает равновесный электродный потенциал, зависящий от активности в растворе ионов определяемого элемента. Потенциал внутренней стенки шарика по отношению к внутреннему металлическому электроду – постоянный. Поэтому потенциал измерительного электрода обусловлен только потенциалом наружной поверхности стеклянного шарика и является функцией рх (рН; рNa; рK и т.д.).

Активность ионов в растворах определяют с помощью различных переносных и стационарных иономеров. Наиболее распространены универсальные иономеры типа ЭВ-74, а также микропроцессорные иономеры И-135, И-150, И-500.

Порядок работы на иономере

Порядок работы на иономере, в зависимости от марки прибора, имеет свои особенности. Однако есть общие правила:

1. Перед работой готовят электроды: стеклянные электроды, предназначенные для определения рН, вымачивают в течение не менее 8-10 часов в 0,1 М растворе HCl, а затем несколько раз тщательно промывают дистиллированной водой. Электрод сравнения заполняют насыщенным раствором хлористого калия и погружают на несколько часов в дистиллированную воду.

2. Измерительный электрод и электрод сравнения подключают к прибору; помещают в стаканчик с дистиллированной водой; включают в сеть и прогревают в течение 30-60 мин.

3. Проводят температурную конденсацию, используя температурные датчики или ручную.

4. Калибруют прибор по двум стандартным растворам, представляющие собой буферные растворы, приготовляемые из фиксаналов. Рекомендуется в качестве первого стандартного раствора использовать раствор, имеющий значение рН наиболее близкое к 7.00 (например 6.86). При измерении рН кислых почв вторым стандартным раствором должен быть раствор, имеющий значение рН ниже 7, при измерении рН щелочных проб вторым стандартным раствором должен быть щелочной буферный раствор. После достижения равновесия, приводят стрелку к нужному делению шкалы. На цифровом приборе в его память вводят показание соответствующее второму стандартному раствору. После окончания калибровки, электроды вынимают из стаканчика со вторым стандартным раствором, промывают, осушают и погружают в стаканчик с исследуемым раствором.

При проведении измерений после работы с каждой аналитической пробой электроды обязательно промывают дистиллированной водой и осушают филь-

ровальной бумагой. Снятие показаний для каждой пробы необходимо производить через одинаковые и достаточно большие промежутки времени (в среднем через 2 мин. После погружения электродов в анализируемый раствор), чтобы уменьшить погрешность связанную с тем, что в системе может не успеть установиться равновесие. В перерыве между измерениями не рекомендуется оставлять электроды в сухом состоянии. Их следует опустить в стаканчик с дистиллированной водой.

Фотометрия пламени

Метод пламенной фотометрии относится к методам атомно-эмиссионной спектрофотометрии и является старейшим из атомно-спектроскопических методов. Он основан на термическом возбуждении атомов определяемого элемента. При этом атомы, возвращаясь в течение 10^{-7} с. в основное энергетическое состояние, излучают свет в строго определенных узких спектральных диапазонах (спектральных линиях), различающихся длинами волн максимума излучения. Выделяя из эмиссионного спектра различные спектральные линии можно определить различные химические элементы. Интенсивность эмиссионного излучения зависит от концентрации атомов определяемого элемента в системе и может быть измерена и пересчитана в концентрацию.

Варианты метода *различаются по способу атомизации (разложение пробы на отдельные атомы) и возбуждения атомов, а также по возможности работы с твердыми или жидкими пробами.*

Пламенно-фотометрический метод определения металлов основан на эмиссии светового излучения атомами в пламени газовой горелки, в которую поступает аэрозоль, состоящий из мельчайших капелек анализируемого раствора в смеси с окислителем и горючим газом. Под действием высоких температур атомы химических элементов излучают свет определенной длины волны. С помощью монохроматора можно выделить излучение, испускаемое атомами определяемого элемента. Интенсивность этого излучения пропорциональна концентрации элемента в растворе.

Метод пламенной фотометрии применяется в основном для определения щелочных и щелочноземельных металлов. Для определения калия, натрия и кальция можно использовать низкотемпературное пламя пропан-воздух. Определение остальных щелочных и щелочноземельных элементов возможно при использовании высокотемпературных пламен.

Для анализа используют пламенные фотометры (ПФМ), состоящие из горелки с распылителем, монохроматора (как правило, светофильтров), регистрирующей системы (фотоумножитель, усилитель, индикатор).

Перед проведением измерений необходимо выполнить следующие действия:

1. Включить прибор в сеть и дать ему прогреться в течение времени, указанного в руководстве по эксплуатации.
2. Включить компрессор и рукояткой вентиля «воздух» установить по манометру давление воздуха в пределах 0,2-0,4 атм. (20-40 Па).

3. Перед подачей газа в горелку необходимо проверить исправность зажигания – при нажатии кнопки «зажигание» через смотровое окно наблюдают проскакивание искры.

4. Для подачи газа открывают вентиль газа, а затем вентиль фотометра «газ» плавно увеличивают подачу горючего газа, контролируя давление по монохроматору. Рабочее давление должно составлять 40-80 мм (пропана) и 100-200 мм (ацетилена) водного столба. Если давление газа достигает указанной величины, нажимают кнопку «поджог пламени» до воспламенения горючей смеси.

5. Регулируя подачу газа и воздуха, добиваются устойчивого горения пламени. При этом внешний конус пламени должен быть светло-голубым и иметь резкие контуры.

6. В зависимости от особенностей используемого прибора, в оптическую систему вводят светофильтр, соответствующий определяемому элементу или настраивают монохроматор на нужную длину волны.

7. Определение концентраций исследуемых элементов следует начинать с построения калибровочного графика для каждого элемента по стандартным растворам известной концентрации.

Распыляя в пламени горелки дистиллированную воду, ручкой установки нуля стрелку индикаторного прибора приводят к 0. После этого распыляют стандартный раствор с концентрацией, немного превышающей предполагаемую максимальную концентрацию элемента в анализируемых растворах. Пользуясь ручками грубой и точной настройки усиления, добиваются отклонения стрелки индикаторного прибора приблизительно на 80-90% шкалы. После этого вновь распыляют в пламя дистиллированную воду и корректируют положение нуля.

Когда чувствительность прибора отрегулирована, производят определение концентрации элемента во всей шкале стандартных растворов, начиная с наименьшей концентрации. При сильных колебаниях стрелки прибора обычно берут среднее значение.

После снятия шкалы стандартных растворов промывают дистиллированной водой распылитель, а затем приступают к определению концентрации элемента в анализируемых растворах. После работы с каждой пробой обязательно промывают распылитель, контролируя возвращение на «0» стрелки индикаторного прибора.

Калибровочный график строят на миллиметровой бумаге, откладывая по оси «абсцисс» концентрацию, а по оси «ординат» показания прибора. По графику находят концентрацию элемента в анализируемом растворе.

Метод молекулярной абсорбционной спектрофотометрии

Одним из широкоиспользуемым методом молекулярной абсорбционной спектрофотометрии является фотоэлектроколориметрия, основанная на оценке изменений интенсивности светового потока, проходящего через раствор, который содержит анализируемое вещество. При подготовке проб к анализу отде-

ляют мешающие компоненты и переводят определяемое вещество в форму, обладающую как можно большей величиной молярного коэффициента поглощения. Центральное место в подготовке проб занимает химическая реакция, с помощью которой определяемый элемент переводят в форму окрашенного соединения.

Способность поглощать свет связана с электронным строением атомов или молекул. При этом хромофорными свойствами обладают либо ион определяемого элемента, либо реагенты (лиганды).

В анализе почв для фотометрических измерений используют различные типы химических реакций, которые приводят к образованию окрашенных соединений: окислительно-восстановительные (Mn, Ti), комплексообразования (Fe, Al, P) и т.д.

Окрашенные соединения характеризуются кривыми светопоглощения или спектрами поглощения, и в количественном анализе измеряют оптическую плотность растворов. Оптическую плотность целесообразно измерять в узком интервале длин волн, соответствующем максимуму на кривой светопоглощения. Интервал длин волн, который пропускают светофильтры, колеблется от 20-40 до 100 нм. Светофильтр выбирают таким образом, чтобы интервал длин волн максимального пропускания светофильтра соответствовал максимуму поглощения окрашенного раствора.

Принцип фотоколориметрического метода заключается в следующем: если пропустить пучок света с интенсивностью I_0 через прозрачный раствор, помещенный в сосуд с параллельными стенками (например, в кювету фотоколориметра), часть света (I_r) отразится от стенок сосуда, часть (I_a) поглотится раствором, а часть (I_t) пройдет через раствор. Следовательно,

$$I_0 = I_r + I_a + I_t,$$

то есть после прохождения через раствор интенсивность пучка света уменьшится до I_t . Таким образом, интенсивность светового потока уменьшится по сравнению с первоначальной в зависимости от толщины слоя. Указанная закономерность была установлена Бугером и Ламбертом в 1729-1760 г. и является **первым законом светопоглощения**: *Слои одного и того же вещества одинаковой толщины поглощают одну и ту же долю падающей на них световой энергии.*

Отношение $I_t / I_0 = T$ является величиной пропускания. При толщине слоя в 1 см T называется коэффициент пропускания или прозрачность раствора. Эта величина показывает, какая часть падающего света проходит через слой вещества в 1 см.

Второй закон светопоглощения устанавливает зависимость поглощения света окрашенным раствором от концентрации растворенного окрашенного вещества. Этот закон установил Бер в 1852 г. и формулируется он так: *поглощение света, проходящего через слой окрашенного раствора, пропорционально концентрации окрашивающего вещества.*

Объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера выражается формулой:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l} \quad (1)$$

где: I_t – интенсивность света, прошедшего через раствор; I_0 – интенсивность света, падающего на раствор; ξ – молярный коэффициент поглощения света, численно равен оптической плотности раствора, концентрация которого равна 1 моль/л, а толщина слоя 1 см; c – концентрация окрашивающего раствор вещества, моль/л, ммоль/мл. l – толщина слоя, поглощающего свет, см.

После логарифмирования уравнение (1) имеет вид:

$$\lg\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \varepsilon \times c \times l \quad (2)$$

Величина $\lg(I_0/I_t)$ характеризует степень ослабления света при прохождении его через раствор, то есть $\lg(I_0/I_t)$ характеризует степень ослабления света при прохождении его через раствор. Эту величину называют поглощением или **оптической плотностью** раствора и обозначают буквой D , то есть:

$$D = \lg\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \varepsilon \times c \times l \quad (3)$$

Оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации окрашивающего вещества и толщине слоя раствора. Таким образом, чтобы определить концентрацию (C) окрашенного раствора, следует измерить его оптическую плотность.

Из уравнения (3) следует, что оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации окрашивающего вещества и толщине слоя раствора.

Порядок работы на фотоколориметре

После включения прибора в сеть устанавливают длину волны, необходимую для данного анализа, соответствующую максимальному светопоглощению фотометрируемого раствора, то есть устанавливают соответствующий светофильтр. В кюветную камеру помещают кювету с чистым раствором (дистиллированной водой). Устанавливают стрелку индикаторного миллиамперметра на 0 оптической плотности.

Предварительный выбор кювет проводится визуально, соответственно интенсивности окраски раствора. Если раствор интенсивно окрашен (темный), следует пользоваться кюветами с малой длиной оптического пути (1-3 мм). В случае слабоокрашенных растворов рекомендуется работать с кюветами с большой рабочей длиной (30-100 мм). В предварительно подобранную кювету наливают раствор и измеряют его оптическую плотность.

При работе с рядом растворов кювету заполняют раствором средней концентрации. Если полученное значение оптической плотности составляет примерно 0,3-0,5 используют данную кювету для работы с этим раствором. Если величина измерений оптической плотности больше 0,5-0,6, берут кювету меньшей оптической длины, если величина оптической плотности меньше 0,3-0,2, следует выбрать кювету с большей оптической длиной.

После выполнения всех настроек и подбора оптимальных условий анализа производят определение оптической плотности серии стандартных растворов, начиная с раствора с наименьшей концентрацией определяемого компонента. После этого производят измерение оптической плотности анализируемых проб,

перед каждым измерением промывая кювету сначала дистиллированной водой, а затем анализируемым раствором.

При обращении с кюветами необходимо соблюдать ряд правил. Прежде всего, нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхностей, перпендикулярных световому потоку стенок кюветы. Наличие загрязнений или капель раствора на рабочих поверхностях кюветы приводит к искажению результатов измерений. В случае загрязнения рабочие поверхности кювет рекомендуется протирать спирто-эфирной смесью. Исследуемые растворы наливаются в кюветы не выше уровня метки на боковой стенке. При слабой окраске растворов используют более длинные кюветы, чтобы световой поток проходил через толстый слой окрашенной жидкости, при интенсивной окраске – короткие.

ПОКАЗАТЕЛИ ЗАСОЛЕНИЯ ПОЧВ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Исследованию засоленных почв почвоведы уделяют большое внимание, так как они широко распространены, а решение любых вопросов их генезиса и мелиорации основывается на сведениях о засолении. К засоленным относятся почвы, содержащие легкорастворимые соли, в количествах, отрицательно влияющих на развитие растений – негалофитов.

К этой категории относят почвы, содержащие хотя бы в одном горизонте почвенного профиля легкорастворимые соли в количествах, превышающих порог токсичности – минимальное допустимое количество солей, которое не вызывает угнетение растений.

Все легкорастворимые соли считают токсичными для растений. Они увеличивают осмотическое давление почвенной влаги, снижая ее доступность для растений, отрицательно воздействуют на свойства почв и, кроме того, могут оказывать специфическое токсическое действие на растения, нарушая нормальное соотношение элементов минерального питания или увеличивая щелочность раствора.

Засоление почв оценивают и диагностируют, анализируя почвенные растворы, фильтраты из насыщенных водой почвенных паст и водные вытяжки. Анализ почвенных растворов и фильтратов из насыщенных водой почвенных паст позволяет получить представление о концентрации солей в жидких фазах реальных почв. *Метод водной вытяжки позволяет оценить общее содержание легкорастворимых солей в почвах.*

При оценке засоления, как правило, определяют анионы (CO_3^{2-} ; HCO_3^- ; Cl^- ; SO_4^{2-}) и катионы (Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Na^+ ; K^+) легкорастворимых солей. К оценке засоления почв используют два подхода. Степень засоления почв оценивают либо по общему содержанию легкорастворимых солей в почве, либо по концентрации солей в почвенных растворах или фильтратах из насыщенных водой почвенных паст. Уровни этих показателей используют в качестве диагностических. Так, к засоленным относят почвы, у которых концентрация легкорастворимых солей в почвенных растворах превышает 5-7 г/л или почв, содержащих 0,05-0,15 % легкорастворимых солей в зависимости от их состава.

В России определение легкорастворимых солей и оценку засоления почв проводят методом водной вытяжки. Метод основан на извлечении легкорастворимых солей 5-ти кратным по отношению к массе почвы объемом свежеприготовленной дистиллированной воды (ГОСТ 26423-85). Воду добавляют к навеске почвы, суспензию взбалтывают и фильтруют. Фильтрат и называют водной вытяжкой. ***Водные вытяжки анализируют сразу же после их получения.*** Так как со временем в них может измениться рН, концентрация карбонатных ионов, в связи с поглощением вытяжками CO_2 из атмосферного воздуха.

Если почва засолена легкорастворимыми солями, то получают быстрофильтрующиеся системы и прозрачные вытяжки, так как в присутствии солей почвенные коллоиды коагулируют. Если солей мало, и особенно в тех случаях, когда вытяжка имеет щелочную реакцию, фильтрование идет медленно, фильтрат опалесцирует или бывает мутным, вследствие пептизации коллоидов.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛЕГКОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ ИЗ ПОЧВЫ

Для извлечения легкорастворимых солей из почвы воду добавляют к навеске, суспензию взбалтывают и фильтруют, фильтрат и называют водной вытяжкой.

Для получения водной вытяжки необходимо иметь ***сухую*** колбу вместимостью 500 мл для взбалтывания суспензии, ***сухую*** коническую колбу вместимостью 250-500 мл для фильтрата, ***сухую*** воронку диаметром 15-17 см и один химический стакан.

В воронку вкладывают фильтр диаметром 9-11 см, затем складчатый фильтр, диаметром, соответствующим размеру воронки, он должен лежать ***на 0,5-1 см ниже*** ее края. Вместо двух фильтров разного диаметра можно использовать двойные складчатые фильтры.

Навеску почвы, пропущенную через сито с отверстиями диаметром 1-2 мм, помещают в сухую колбу вместимостью 500 мл и приливают к ней 5-ти кратное количество дистиллированной воды, лишенной CO_2 , при кипячении или свежеперегнанной (ГОСТ 2623-85), колбу закрывают резиновой пробкой и взбалтывают 3 минуты. (Удобно анализировать навеску массой 50,0 г и приливать воды соответственно 250 мл).

Затем суспензию (всю) выливают на фильтр, стараясь перенести возможно большее количество почвы. Первые порции фильтрата (10 мл) собирают в химический стакан, а затем выбрасывают. Если фильтрат прозрачный, то его собирают в коническую колбу емкостью 250-500 мл, если мутный, то его собирают в колбу, в которой проводилось взбалтывание и перефильтровывают до тех пор, пока он не станет прозрачным. Если фильтрование идет медленно, воронку накрывают часовым стеклом, а в горло колбы вставляют тампон из ваты. В лабораторном журнале отмечают окраску и прозрачность фильтрата, а также скорость фильтрования. Так как быстрофильтрующиеся системы и прозрачные водные вытяжки получают в том случае, если почва засолена легкорастворимыми солями (в присутствии солей почвенные коллоиды коагулируют), если солей мало и вытяжки имеют щелочную реакцию, фильтрование идет медлен-

но, фильтрат опалесцирует или бывает мутным вследствие пептизации коллоидов.

При анализе водных вытяжек обязательно проводят контрольный опыт. Для этого 250 мл дистиллированной воды без CO_2 проводят через все операции анализа, включая фильтрование. Результаты анализа контрольного раствора вычитают из результатов определений.

Реактивы: Вода без CO_2 : ее получают либо пропусканием в течение 5-6 часов через 5-10 л дистиллированной воды воздуха, лишенного CO_2 и примесей с помощью поглотителей – 50 %-ного раствора H_2SO_4 и 50 %-ного раствора NaOH , либо 30 минутным кипячением воды.

КАЧЕСТВЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЗАСОЛЕННОСТИ ПОЧВ

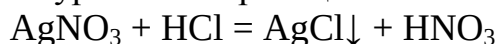
Качественные испытания засоленности почв проводят перед тем, как приступить к приготовлению водной вытяжки. Для этого делают пробы на присутствие в почве Cl^- , SO_4^{2-} и Ca^{2+} .

Качественные испытания проводят следующим образом: к 5 г почвы приливают 25 мл дистиллированной воды, взбалтывают 3 мин, фильтруют.

Проба на Cl^- : 5 мл фильтрата в пробирке подкисляют 1-2 каплями концентрированной азотной кислотой для разрушения бикарбонатов, которые дают осадок с Ag^+ по уравнению:



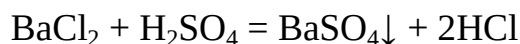
Прибавляют несколько капель раствора AgNO_3 , взбалтывают. В присутствии Cl^- выпадает осадок по уравнению реакции:



По величине осадка определяют объем вытяжки необходимый для определения Cl^- по следующей шкале:

Большая хлопьевидная муть	5 мл
Сильная муть	25 мл
Опалесценция	50 мл и более

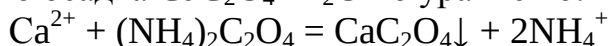
Проба на SO_4^{2-} : 5 мл фильтрата подкисляют 2 каплями 10 % раствора HCl , для разрушения карбонатов и бикарбонатов бария, прибавляют 2-3 капли 5 % раствора BaCl_2 , взбалтывают. В присутствии SO_4^{2-} выпадает осадок BaSO_4 по уравнению:



Количество осадка оценивают следующим образом:

Большой осадок, быстрооседающий на дно	5 мл
Муть, появляющаяся сразу	25 мл
Медленно появляющаяся слабая муть	50 мл и более

Проба на Ca^{2+} : 5 мл фильтрата в пробирке нагревают до кипения, подкисляют несколькими каплями 10 % раствора уксусной кислоты, добавляют 3-4 капли 4 % раствора аммония щавелевокислого $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$. Появление белого кристаллического осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ по уравнению:



Количество осадка в дальнейшем учитывают при взятии пробы для определения содержания кальция по шкале:

Большой осадок, выпадающий сразу	5 мл
Муть, появляющаяся при перемешивании	25 мл
Слабая муть, выделяющаяся при стоянии	30 мл и более.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУХОГО ИЛИ ПЛОТНОГО ОСТАТКА ВЫТЯЖКИ

Сухой или плотный остаток водной вытяжки дает представление об общем содержании в почве растворимых в воде органических и минеральных соединений. *Сухим, или плотным, остатком водной вытяжки называют массовую долю высушенного при 100-105⁰С остатка, полученного выпариванием аликвоты водной вытяжки.*

В незасоленных почвах величина сухого остатка колеблется в пределах 0,01-0,05 %; в засоленных почвах – превышает 0,05-0,15 % в зависимости от состава солей. По величине сухого остатка устанавливают степень засоления почв.

Выполнение определения: 10-50 мл водной вытяжки (в зависимости от результатов качественных проб на Cl^- и SO_4^{2-}) помещают в фарфоровую чашку диаметром 5-7 см. Чашку предварительно высушивают при температуре 105⁰ в течение 3 часов и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001. Содержимое чашки выпаривают на водяной бане с электрообогревом, чтобы избежать влияния на сухой остаток сернистых соединений газа. В процессе выпаривания следят, чтобы кипящая вода не соприкасалась с дном тигля.

По окончании выпаривания тигель с остатком высушивают в сушильном шкафу при температуре 105⁰ С в течение часа, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Если вес остатка не превышает 0,1 г, ограничиваются одним взвешиванием; если вес остатка больше 0,1 г, остаток высушивают еще раз 1-2 часа и доводят до постоянного веса.

Величину сухого остатка вычисляют по формуле:

$$\text{Сухой _ остаток, \%} = \frac{m_0 \times 100 \times V_0}{m \times V_{\text{ал}}} \times K_w,$$

где m_0 – масса сухого остатка, г;

m – навеска почвы, г;

V_0 – объем воды, добавленный к почве, мл;

$V_{\text{ал}}$ – объем вытяжки, взятый для определения, мл;

K_w – коэффициент гигроскопичности.

Форма записи:

Название почвы	Глубина, см	Навески г, т	Объем вытяжки, мл		Номер тигля	Масса тигля, г		Вес сухого остатка, m_0 , г	% сухого остатка
			объем воды, добавленный к почве, V_0	для определения, $V_{\text{ал}}$		пустого	с сухим остатком		

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОКАЛЕННОГО ОСТАТКА

Прокаленный остаток дает представление об общем количестве водорастворимых минеральных солей и характеризует минерализацию водной вытяжки.

Выполнение определения: Высушенный и взвешенный сухой остаток прокаливают в том же чашке в муфельной печи при температуре 600°C . Первое прокаливание проводят в течение 10-15 мин. Если за это время осадок не побелел, чашку охлаждают и смачивают его содержимое несколькими каплями дистиллированной воды. Подсушивают остаток на водяной бане и снова ставят в муфельную печь. Прокаленную чашку с остатком охлаждают в эксикаторе, взвешивают и по достижении постоянного веса вычисляют процентное содержание минеральных солей тем же способом, как в сухом остатке. (Форма записи см. Сухой остаток).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ

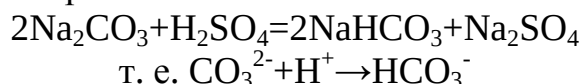
Щелочность рассматривают как способность почв проявлять свойства оснований или акцепторов протонов. Такими свойствами могут обладать анионы слабых минеральных (S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , HSiO_3^- , H_2BO_3^- , HS^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^-) и относительно более сильных органических кислот. При взаимодействии с водой они принимают от нее протон и в растворе появляется гидроксид-ион.

При анализе вытяжек традиционно определяют общую щелочность и щелочность обусловленную CO_3^{2-} . Общую щелочность рассматривают как показатель щелочности почв, характеризующий общее содержание компонентов, которые проявляют свойства оснований и переходят из твердых фаз почв в водные вытяжки.

Определение щелочности от растворимых карбонатов

Щелочность от растворимых карбонатов, которую называют также щелочностью от нормальных карбонатов или частной щелочностью, обусловлена присутствием в почве Na_2CO_3 , а также щелочных солей кремневой и органических кислот и в какой-то мере углекислым магнием.

Растворимые карбонаты создают щелочную реакцию вытяжки, вследствие чего вытяжка окрашивается фенолфталеином в розовый цвет. Титруя кислотой, окрашенную индикатором вытяжку до обесцвечивания, определяют содержание в ней растворимых карбонатов:



Нейтрализация Na_2CO_3 по фенолфталеину (рН 8,2-10,0) идет до бикарбоната, т. е. Na_2CO_3 оттитровывается по этому индикатору лишь наполовину. Поэтому общее количество карбонат-ионов CO_3^{2-} равно удвоенному количеству кислоты, затраченной на титрование.

Выполнение определения: К 30 мл водной вытяжки 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, (рН 8,2). После титрования CO_3^{2-} в этой же пробе определяют общую щелочность.

Щелочность от растворимых карбонатов рассчитывают по формуле:

$$CO_3^{2-} \text{ ммоль(экв)}/100 \text{ г почвы} = \frac{2 \times V \times n \times V_0 \times 100}{m \times V_{ал}} \times K_w$$

Массовая доля CO_3^{2-} рассчитывают по формуле:

$$\% CO_3^{2-} = CO_3^{2-} \text{ ммоль(экв)}/100 \times 0,03 \text{ г/ммоль},$$

где V – объем кислоты, пошедший на титрование по фенолфталеину, мл;

n – молярная концентрация эквивалентов серной кислоты ($1/2 H_2SO_4$) ммоль(экв)/мл;

$V_{ал}$ – объем аликвоты, мл;

V_0 – объем воды добавленной к навеске почвы, мл;

m – навеска почвы, г;

0,03 – молярная масса эквивалента карбонат – иона ($1/2 CO_3^{2-}$), г/моль;

K_w – коэффициент гигроскопичности.

Реактивы:

1. 0,02 н. раствор H_2SO_4 : в 1 л раствора содержит 0,56 мл конц. H_2SO_4 (пл. 1,84). Реактив можно приготовить разбавлением 0,1 н (фиксального) раствора H_2SO_4 в 5 раз: в мерную колбу вместимостью 100 мл приливают небольшое количество дистиллированной воды, добавляют бюреткой или пипеткой 20 мл 0,1 н раствора H_2SO_4 и доводят водой до 100 мл. Концентрацию титрованного раствора кислоты определяют титрованным фиксальным раствором 0,1 н. NaOH по метиловому оранжевому.

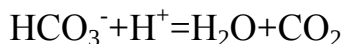
2. 1 % раствор фенолфталеина.

Форма записи:

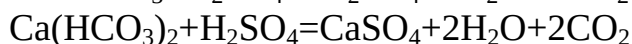
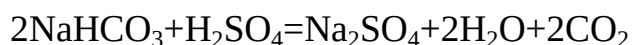
Название почвы	Глубина, см	Навеска почвы, г, m	Объем вытяжки, мл		Раствор H_2SO_4		CO_3^{2-}	
			общий V_0	для определения, $V_{ал}$	н, моль(экв)/мл	V, мл	ммоль(экв)/100 г	%

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

Общую щелочность или щелочность от бикарбонат ионов (HCO_3^-) определяют путем титрования взятого объема вытяжки кислотой в присутствии метилового оранжевого до перехода желтой окраски этого индикатора в розово-оранжевую, т. е. до pH 4,4:



При титровании протекают реакции, которые можно выразить уравнениями:



Общая щелочность обусловлена присутствием в вытяжке двууглекислых солей щелочных и щелочноземельных металлов, которые по метиловому оранжевому оттитровываются полностью. Поэтому общая щелочность является суммарной величиной содержания всех бикарбонатов вытяжки. В практике лабораторных работ содержание CO_3^{2-} и общую щелочность определяют в одной аликвоте раствора. Сначала с индикатором фенолфталеином определяют количество карбонат – ионов, титруя до перехода CO_3^{2-} в HCO_3^- . Затем в анализируемый раствор добавляют индикатор метиловый оранжевый и продолжают

титрование до перехода HCO_3^- в H_2CO_3 . В этом случае кислотой титруются гидрокарбонат – ионы, как те, которые образовались при титровании CO_3^{2-} по фенолфталеину, так и те, которые присутствовали в анализируемом растворе до начала титрования кислотой.

Выполнение определения: По окончании титрования растворимых карбонатов, а если они отсутствуют, непосредственно после добавления фенолфталеина, в эту же вытяжку прибавляют 1-2 капли метилового оранжевого и титруют 0,01-0,02 н. раствором H_2SO_4 до изменения окраски индикатора из желтой в бледно-оранжевую. Титрование следует вести со свидетелем, который готовят добавлением к 25 мл воды две капли метилового оранжевого.

Величину общей щелочности в присутствии карбонат – ионов CO_3^{2-} вычисляют по суммарному количеству кислоты, затраченной на титрование по фенолфталеину и метиловому оранжевому. Если растворимых карбонатов нет, расчет ведут по количеству кислоты, затраченной на титрование по одному метиловому оранжевому.

Общую щелочность рассчитывают по уравнению:

$$\text{Щобщ. ммоль(экв)/100гпочвы} = \frac{(V + V_1) \times n \times V_0 \times 100}{V_{\text{ал}} \times m} \times K_w,$$

где V – объем кислоты, пошедший на титрование по фенолфталеину, мл;

n – молярная концентрация эквивалентов серной кислоты ($1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$) ммоль/мл;

V_1 – объем кислоты пошедший на титрование по метилоранжу, мл;

V_0 – объем воды добавленной к навеске почвы, мл;

$V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты, мл;

m – навеска почвы, г;

$K_{w>1}$ – коэффициент гигроскопичности.

При расчете массовой доли компонентов, обуславливающих щелочность почв, принимают, что общая щелочность связана только с HCO_3^- , тогда

$$\text{Щобщ. \%} = \text{Щобщ. ммоль(экв)/100гпочвы} \times M(\text{HCO}_3^-),$$

где M (HCO_3^-) – молярная масса эквивалента гидрокарбонат – иона, равная 0,061 г/ммоль.

Щелочность обусловленная HCO_3^-

$$\text{HCC}_3^- \text{ ммоль(экв)/100гпочвы} = \frac{(V - V_1) \times n \times V_0 \times 100}{V_{\text{ал}} \times m} \times K_w$$

Реактивы:

1. 0,02 н. раствор H_2SO_4 (см стр. 13)

2. 0,1 % раствор метилового оранжевого.

Форма записи:

Название почвы	Глубина, см	Навеска почвы, г, m	Объем воды, мл		Раствор H_2SO_4		CO_3^{2-}	
			добавленный к почве, V_0	для определения, $V_{\text{ал}}$	n, ммоль(экв)/мл	V, мл	ммоль(экв)/100 г	%

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ

Определение общей кислотности водной вытяжки

Общая кислотность водной вытяжки обусловлена содержанием свободной углекислоты, органических кислот и их ненасыщенных соединений. Эта кислотность обычно мала, составляет активную кислотность и характерна для кислых почв.

Выполнение определения: Берут 50 мл водной вытяжки, прибавляют каплю фенолфталеина и титруют 0,01 н. раствором NaOH до исчезновения розовой окраски, (рН 8,2). Результаты вычисляют в ммоль(экв) на 100 г почвы. Формула расчета и форма записи подобна щелочности.

Форма записи:

Название почвы	Глубина, см	Навеска почвы, г, m	Объем вытяжки, мл		Раствор NaOH		H ⁺	
			общий, V ₀	для определения, V _{ал}	н, ммоль(экв)/мл	V, мл	ммоль(экв)/100 г	%

Определение кислотности от органических кислот

Эта кислотность обусловлена присутствием органических кислот, а также их ненасыщенных соединений.

Выполнение определения: Берут 50-100 мл вытяжки в колбу вместимостью 250 мл, кипятят на электроплитке, чтобы удалить свободную кислоту до тех пор, пока не останется около $\frac{3}{4}$ первоначального объема. Прибавляют одну каплю фенолфталеина и титруют горячую жидкость 0,01 н. раствором NaOH до не исчезающей розовой окраски в течение 1 минуты. Результаты вычисляют в ммоль (экв) на 100 г почвы.

Кислотность от свободной CO₂ вычисляю по разности ммоль (экв) / 100 г NaOH, затраченных на определение общей кислотности и кислотности от органических кислот. Величину кислотности рассчитывают в ммоль (экв) на 100 г. почвы. Форма записи и формула расчета подобна щелочности.

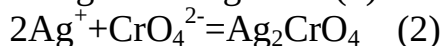
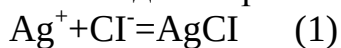
Реактивы: 1. 0,01 н. раствор NaOH: 0,04 г NaOH растворяют в 100 мл раствора, либо разбавляют в 10 раз фиксальный 0,1 н раствор (стр. 13). Молярную концентрацию эквивалентов устанавливают по фиксальному раствору H₂SO₄ или HCl в присутствии фенолфталеина: к 2 мл H₂SO₄ (0,1 н.) прибавить фенолфталеин (пипеткой или бюреткой) и оттитровать 0,1 н раствором NaOH до не исчезающей розовой окраски.

2. 1 % раствор фенолфталеина.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИД – ИОНОВ АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПО МОРУ

Для определения хлорид-ионов часто используют методы осадительного титрования, которые основаны на образовании малорастворимых соединений определяемого компонента с титрантом.

Метод аргентометрического титрования основан на взаимодействии хлорид-ионов с ионами серебра с образованием труднорастворимого хлорида серебра в присутствии хромат – ионов как индикатора:



Из раствора сначала выделяется белый осадок хлорида серебра (1). Раствор при этом имеет желтую окраску от ионов CrO_4^{2-} . После осаждения всех Cl^- ионов образуется красно-бурый осадок хромата серебра. Последовательность образования AgCl и Ag_2CrO_4 (2) обусловлена величинами их произведений растворимости (ПР). $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-}$ и равно 10^{-10} . Если концентрация хлорид-ионов в анализируемом растворе равна 0,05 М, то для достижения ПР_{AgCl} и образование AgCl необходимо, чтобы концентрация Ag^+ в растворе составляла

$$C_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{ПР}_{\text{AgCl}}}{C_{\text{Cl}^-}} = \frac{1 \times 10^{-10}}{5 \times 10^{-2}} = 2 \times 10^{-9} \text{ моль / л}$$

Произведение растворимости Ag_2CrO_4 равно:

$$\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{CrO}_4^{2-}} = 10^{-12}$$

Если принять, что концентрация $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ в анализируемом растворе равна приблизительно 10^{-2} М (1 мл 10% или 0,5 М раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ на 50 мл титруемого раствора), тогда образование Ag_2CrO_4 начинается при концентрации Ag^+ равной:

$$C_{\text{Ag}^+} = \sqrt{\frac{\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{C_{\text{CrO}_4^{2-}}}} = \sqrt{\frac{10^{-12}}{10^{-2}}} = 10^{-5} \text{ моль / л}$$

То есть AgCl начнет выпадать в осадок при меньшей концентрации $\text{Ag}(2 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л})$, чем $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(10^{-5} \text{ моль/л})$. В процессе титрования после выпадения в осадок AgCl , когда концентрация Ag^+ достигнет 10^{-5} моль/л , начинается образование Ag_2CrO_4 , который придает суспензии красноватую окраску.

В присутствии карбонат-ионов часть ионов Ag^+ расходуется на образование Ag_2CO_3 , поэтому перед титрованием хлорид-ионов следует разрушить карбонаты кислотой по метиловому оранжевому. Ионы Cl^- можно определить в пробе после титрования щелочности.

Выполнение определения: определенный объем водной вытяжки (5, 10, 25, 50 мл в зависимости от содержания Cl^- , которое определяют качественной пробой) помещают в коническую колбу вместимостью 100 мл прибавляют 1 мл 10% раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ и титруют Cl^- 0,02 н раствором AgNO_3 до появления не исчезающей слабой красно-бурой окраски. При сильном хлоридном засолении для титрования берут 5-10 мл вытяжки и разбавляют дистиллированной водой до объема 25-50 мл. Окрашенные вытяжки также разбавляют. Если это не помогает, хлорорганические вещества разрушают прокаливанием. Титрование ве-

дут при энергичном взбалтывании раствора. При высоком содержании хлоридов окончание титрования установить трудно. В этом случае лучше титровать более концентрированным раствором AgNO_3 , разбавив титруемую пробу. При малом содержании Cl^- переход окраски также плохо заметен, поэтому для определения берут 100 мл фильтрата и упаривают до объема 25-50 мл.

Для точного установления точки эквивалентности титруют вытяжку со свидетелем, в качестве которого используют вытяжку с 1 мл 10% раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В свидетель можно добавить немного порошка CaCO_3 не содержащего хлорид – ионов. Сравнение окрасок проводят на фоне белого осадка, имитирующего AgCl .

Вычисление результатов проводят по уравнению:

$$\text{Cl}^- \text{ ммоль(экв)}/100\text{г} = \frac{V \times n \times V_0 \times 100}{V_{\text{ал}} \times m} \times K_w$$

и массовую долю:

$$\text{Cl}\% = \frac{V \times n \times V_0 \times 100 \times M(\text{Cl}^-)}{V_{\text{ал}} \times m} \times K_w \text{ или}$$

$$\text{Cl}\% = \text{Cl}^- \text{ ммоль(экв)}/100\text{г} \times 0,0355\text{г} / \text{ммоль}$$

где V – объем AgNO_3 , пошедший на титрование Cl^- в аликвоте, мл;

n – молярная концентрация эквивалентов AgNO_3 ммоль(экв)/мл;

$V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты, мл;

V_0 – общий объем воды добавленной к почве, мл;

m – навеска почвы, г;

$M(\text{Cl}^-)$ – молярная масса эквивалента хлора 0,0355 г/моль;

K_w – коэффициент гигроскопичности.

Реактивы:

1. 0,02 н раствор AgNO_3 : 3,4 г AgNO_3 растворяют в 1 л раствора, молярную концентрацию эквивалентов устанавливают по фиксальному раствору NaCl в присутствии раствора K_2CrO_4 (к 5 мл 0,1 н фиксального раствора NaCl прибавляют 1 мл 10 % K_2CrO_4 и титруют 0,02 н раствором AgNO_3 до появления не исчезающей красно-бурой окраски).

2. 10 % раствор K_2CrO_4 : 10 г K_2CrO_4 растворяют в 100 мл раствора.

Форма записи:

Название почвы	Глубина, см	Навеска почвы, г, m	Объем вытяжки, мл		Раствор AgNO_3		Cl	
			общий V_0	для определения, $V_{\text{ал}}$	молярная концентрация экв. н, ммоль / мл	Объем затраченный на титрование V , мл	ммоль (экв)/ 100 г почвы	%

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОЙ РЕАКЦИИ ПОЧВ

Активная реакция, т. е. активная кислотность почв, обусловлена водородными ионами почвенного раствора и характеризуется величиной pH водной суспензии почв.

Показатель активных водородных ионов условно обозначенный символом рН, представляет собой десятичный логарифм активности aH^+ этих ионов, взятый с обратным знаком, т. е. $pH = - \lg aH^+$. Символ рН позволяет выразить aH^+ в кислой и щелочной среде, т. е. в пределах 10^{-3} - 10^{-14} . С увеличением концентрации водородных ионов (подкисление раствора) активность ионов водорода так же повышается, а значение рН понижается, при подщелачивании раствора происходит обратное. Например, при активности aH^+ равной 10^{-3} $-\lg 10^{-3}=3$, $pH=3$, если aH^+ равна 10^{-9} , то $-\lg 10^{-9}=9$, $pH=9$.

В зависимости от величины рН реакция почв может быть 3,0-4,5 – сильно-кислая; 4,5-5,5 – кислая; 5,5-6,5 – слабокислая; 6,5-7,0 – нейтральная; 7,0-7,5 – слабощелочная; 7,5-8,5 – щелочная; 8,5 и выше – сильнощелочная.

Выполнение определения: Почвенную суспензию приготавливают *при соотношении почвы к воде 1:2,5*. Навеску почвы 20 г помещают в сухую колбу вместимостью 150 мл. Заливают почву 50 мл дистиллированной водой, лишенной CO_2 , закрывают хорошо вымотой и прокипяченной пробкой и встряхивают в течение 10 мин. Спустя несколько минут 15-20 мл суспензии, не взбалтывая, переносят в химический стакан вместимостью 50 мл. В суспензию погружают электроды и считывают значение рН со шкалы прибора после его стабилизации, наступающей в течение 1-2 мин.

Часто рН определяют не в водных, а в солевых суспензиях 0,01 М $CaCl_2$. Низкая концентрация раствора $CaCl_2$ в меньшей степени нарушает химическое равновесие в суспензии. По сравнению с измерением рН водной суспензии в 0,01 М $CaCl_2$ – суспензии уменьшается суспензионный эффект, быстрее устанавливается равновесие. Значение pH_{CaCl_2} ниже pH_{H_2O} обычно на 0,5 единиц.

Методика определения рН 0,01 М $CaCl_2$ почвенных суспензий, та же что и pH_{H_2O} суспензий.

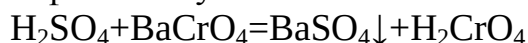
Реактивы:

1. Вода без CO_2 (можно заменить свежей дистиллированной водой). Ее получают либо пропусканием в течение 5-6 часов воздуха через 5-10 л дистиллированной воды, лишенную CO_2 и примесей с помощью поглотителей – 50% раствора H_2SO_4 и 50% раствора $NaOH$, либо 30 минутным кипячением H_2O .

2. 0,01 М $CaCl_2$: для приготовления 0,5 л раствора навеску $CaCl_2$ массой 0,55 г растворяют в небольшом количестве дистиллированной в мерной колбе вместимостью 0,5 л воды и доводят этой же водой до метки 0,5 л.

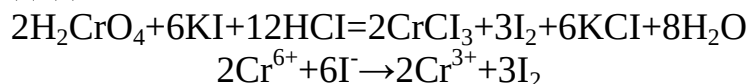
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ – ИОНА МЕТОДОМ КОМАРОВСКОГО

В растворе, содержащем SO_4^{2-} , осаждают сульфат-ион избытком солянокислого раствора хромовокислого бария. В осадок выпадает сернокислый барий, а в растворе получается свободная хромовая кислота в количестве, эквивалентном осадившемуся сульфат – иону.

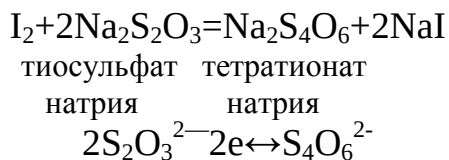


Если удалить осадок хромовокислого бария, то количество хромовой кислоты, освободившейся при выпадении в осадок сернокислого бария, можно

определить йодометрическим методом. Йодометрическое определение основано на выделении свободного йода при восстановлении шестивалентного хрома в трехвалентный йодид-ионом.



Выделившийся в эквивалентном количестве свободный йод оттитровывают натрием серноватисто-кислым:



Выполнение определения: Исследуемую вытяжку, объемом 50, 100, 200 мл, в зависимости от содержания сульфат-иона в качественной пробе, помещают в коническую колбу емкостью 500 мл, разбавляют водой до 200 мл, прибавляют 2 мл 10 % соляной кислоты и 5 мл раствора суспензии BaCrO_4 (суспензия BaCrO_4 предварительно хорошо перемешивают), нагревают и кипятят 15-20 минут. После охлаждения содержимое колбы нейтрализуют аммиаком до очень слабощелочной реакции, при этом оранжевая окраска дихромата переходит в лимонно-желтую хромата (проба красной лакмусовой бумагой до бледно-синей ее окраски). После нейтрализации переносят содержимое колбы в мерную колбу на 200 мл, доводят водой до метки и фильтруют через плотный фильтр. Первые 10-15 мл фильтрата отбрасывают, к 100 мл прозрачного фильтрата прибавляют 1 г или 10 мл 10 % раствора KI, 5 мл концентрированной HCl, закрывают колбу и оставляют стоять 15-20 минут.

В результате реакции, протекающей в колбе, выделяется йод, количество которого эквивалентно количеству осажденного сульфат-иона. Выделившийся йод оттитровывают раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, прибавляя в конце титрования, когда окраска раствора станет светло-желтой, 1 мл 0,5% раствора крахмала в качестве индикатора. Раствор титруют до обесцвечивания темно-синей окраски.

Количество сульфат – иона рассчитывают по формуле:

$$\% \text{SO}_4^{2-} = \frac{V \times 0,0012 \times K \times V_0 \times 100}{m \times V_{\text{ал}}} \times K_w$$

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ ммоль(экв)} / 100 \text{ г почвы} = \frac{\% \text{SO}_4^{2-}}{M(1/2\text{SO}_4^{2-})}$$

где V – количество мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование;
0,0012 г SO_4^{2-} соответствует 1 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

V_0 – объем воды прилитый к навеске, мл;

$V_{\text{ал}}$ – аликвота с учетом разбавления, мл;

m – навеска почвы, г;

K – поправка к титру раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

$K_{w>1}$ – коэффициент гигроскопичности;

M $1/2(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – молярная масса ммоль эквивалента сульфат – иона 0,048 г/моль.

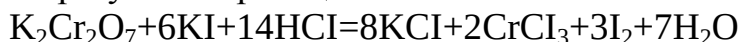
Реактивы:

1. Хромовобариевая соль BaCrO_4 . Готовят растворы K_2CrO_4 (12,14 г в 1 л) и $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (24,44 г в 1 л). Растворы нагревают до кипения и количественно соединяют. После оседания образовавшейся хромобариевой соли жидкость сливают, приливают воду и взбалтывают, затем отстаивают и сливают. Так повторяют три раза. После этого жидкость с осадком доводят водой до объема 500 мл. Для определения сульфат – иона берут 5 мл взмученного реактива, содержащего около 0,5 г BaCrO_4 .

2. Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (серноватистокислого натрия). Растворяют 9,4 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в 1 л раствора. Один мл раствора соответствует 0,001 г SO_3^{2-} или 0,0012 г SO_4^{2-} .

Устанавливают поправку к титру раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (К): Для этого готовят раствор, содержащий 1,39 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (трижды перекристаллизованная соль) в 1 л. В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 10 мл 10 % KI или 1 г соли KI , прибавляют 5 мл концентрированной HCl , пипеткой приливают 10 мл приготовленного фиксального раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, закрывают колбу, перемешивают ее содержимое легким встряхиванием, отстаивают 2-3 мин до полного выделения йода.

Йод выделяется в результате реакции:



Затем содержимое колбы разбавляют водой до объема 50-100 мл и титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ вначале до светло-желтой окраски, а затем, после прибавления 1 мл 0,5% крахмала, до перехода синей окраски в бесцветную или зеленоватую.

Поправка к титру К:

$$K = \frac{V_{\text{фикс. р-ра}} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{V_{\text{р-ра}} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

3. 10 %-ный раствор HCl , содержит 23,6 мл конц. HCl в 100 мл раствора;

4. 10 %-ный раствор NH_4OH , содержит 42,2 мл конц. NH_4OH в 100 мл раствора;

5. 0,5 %-ный раствор растворимого крахмала: 0,5 г крахмала размешивают в химическом стакане емкостью 50 мл с 5 мл дистиллированной воды. Полученную эмульсию вливают при помешивании в 100 мл кипящей воды и кипятят 2-3 мин (до просветления раствора). Полученный раствор фильтруют через фильтр, смоченный горячей дистиллированной водой;

6. 10 %-ный раствор KI : 10 г KI растворяют в колбе вместимостью 100 мл в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят этой же водой до метки.

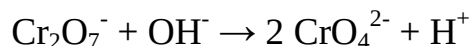
Форма записи:

Название почвы	Глубина, см	Навеска почвы, г, м	Объем воды, мл		Раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$		Содержание SO_4^{2-}	
			добавленной к почве, V_0	Аликвота с учетом разбавления, $V_{\text{ал}}$	К	V, мл	%	ммоль (экв)/ 100 г

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТ-ИОНОВ

Фотометрический метод определения сульфат-ионов относится к косвенным. В основе его лежит реакция осаждения SO_4^{2-} в виде сульфата бария. В качестве осадителя используют солянокислый раствор хромата бария. Хромат бария труднорастворимое в воде соединение, но в кислой среде он переходит в растворимый в воде дихромат бария BaCr_2O_7 .

При проведении анализа к аликвоте анализируемого раствора добавляют строго отмеренный объем осадителя. Часть ионов бария реагирует с SO_4^{2-} с образованием BaSO_4 . Затем в раствор добавляют аммиак, при этом дихромат-ион переходит в хромат:



и происходит образование труднорастворимого BaCrO_4 .

Вследствие того, что часть ионов Ba^{2+} оказывается связанной ионами SO_4^{2-} в виде BaSO_4 , часть ионов CrO_4^{2-} эквивалентное количеству сульфат-ионов, остается в растворе. Хромат-ионы окрашивают раствор в лимонно-желтый цвет и могут быть определены фотометрическим методом. По концентрации хромат-ионов оценивают концентрацию SO_4^{2-} в анализируемой водной вытяжке. Оптическую плотность измеряют при длине волны 400-410 нм, максимум светопоглощения соответствует длине волны 373 нм.

Выполнение определения: Аликвоту водной вытяжки (3-20 мл) помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, приливают 2,5 мл раствора – осадителя (солянокислый 0,05 М BaCrO_4), содержимое колбы перемешивают и выдерживают 30 мин на водяной бане.

Затем в колбы по каплям **при постоянном перемешивании!** прибавляют 25% раствор аммиака до выпадения лимонно-желтого осадка и перехода оранжевой окраски в лимонно-желтую. Объем жидкости в колбе доводят до метки, содержимое колбы тщательно перемешивают и фильтруют через плотный фильтр (синяя лента) в сухую коническую колбу или стакан. Оптическую плотность фильтрата измеряют при длине волны 400 нм.

Для построения градуировочного графика готовят шкалу: в мерные колбы на 50 мл помещают бюреткой 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 мл стандартного 0,02 н раствора Na_2SO_4 . Затем в колбы до половины объема добавляют дистиллированную воду и проводят через все стадии анализа, как приведено выше.

Содержание сульфат-ионов рассчитывают по уравнению:

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ - молей(экв)} / 100 \text{ г почвы} = \frac{C \times V_0 \times 100}{V_{\text{ал}} \times m} \text{ и}$$

$$\text{SO}_4^{2-} \% = \text{SO}_4^{2-} \text{ молей(экв)} / 100 \text{ г почвы} \cdot M(1/2\text{SO}_4^{2-}),$$

где: $M(1/2\text{SO}_4^{2-})$ – молярная масса эквивалента сульфат-ионов, 0,048 г/молей(экв);

V_0 – объем добавленной к почве воды, мл;

$V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты, мл;

C – концентрация CrO_4^{2-} , найденная по графику, ммоль(экв)/мл;

m – масса навески, г.

Реактивы:

1. Солянокислый 0,05 М р-р BaCrO_4 : 1,27 г BaCrO_4 растворяют в 100 мл 1,5 М раствора HCl

2. 25% NH_4OH

3. 0,02 н Na_2SO_4 : 1,42 г Na_2SO_4 (х.ч.), предварительно просушенного при 105°C в течение 2 часов, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 л.

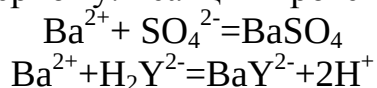
Форма записи:

номер колбы	1	2	3	4	5	6
объем стандартного раствора, мл	0,5	1	2	4	6	8
C, концентрация раствора, моль(экв)/мл	0,01	0,02	0,04	0,08	0,12	0,16
Показания прибора						

Название почвы	Глубина, см	Навеска почвы, г, m	Объем воды, мл		Концентрация, найденная по графику, моль(экв)/мл	SO_4^{2-}	
			Добавленной к почве, V_0	Аликвота, $V_{ал}$		%	моль(экв)/мл

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ – ИОНОВ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В связи с тем, что сульфат-ион не реагирует с ЭДТА, предложены косвенные методы комплексонометрического определения SO_4^{2-} . При выполнении анализа водных вытяжек сульфат-ионы осаждают определенным объемом титрованного раствора хлорида бария, содержащего небольшое количество магния. Избыток бария определяют комплексонометрическим методом по индикатору на магний – эриохрому черному. Реакции протекают по схемам:



Константы устойчивости комплексонов магния ($\text{LgK}_{уст} = 8,7$) и бария ($\text{LgK}_{уст} = 7,8$) свидетельствуют, что ЭДТА сначала будет связывать в комплекс магний, как образующий более устойчивый комплексонат, и лишь затем в реакцию вступит барий. Однако в этих рассуждениях не учитывалось устойчивость комплексонов бария и магния с индикатором эриохромом черным. Комплекс магния с индикатором имеет $\text{LgK}_{уст}$ равную 7, а комплекс бария $\text{LgK}_{уст}$ равной приблизительно 2. В связи с тем, что устойчивость комплекса бария с индикатором на 5 порядков ниже, чем устойчивость магния с индикатором, сначала диссоциирует комплекс бария с индикатором, барий взаимодействует с ЭДТА, и лишь после этого происходит разрушение комплекса магния с эриохромом черным, образования комплексоната магния, в результате чего раствор приобретает синюю окраску, характерную для свободного индикатора. Поскольку ионы магния вступают во взаимодействие с комплексом лишь после того, как все ионы бария будут связаны им, изменение окраски раствора служит косвенным показателем завершения реакции комплексона с ионами бария.

Комплексонометрическое определение SO_4^{2-} возможно в том случае, когда при качественном испытании выпадает заметный осадок. Если осадка нет, необходимо увеличить объем пробы и упарить его. При большом осадке вытяжку следует разбавить.

Выполнение определения: 50 мл вытяжки помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до 100 мл. Подкисляют раствор HCl разбавленной 1:1 до изменения окраски красной бумажки конго в сине-фиолетовую ($\text{pH}=3,0$). Нагревают содержимое колбы до кипения и кипятят 2-3 минуты, чтобы удалить CO_2 и предотвратить осаждение CaCO_3 и BaCO_3 , приливают в горячий раствор бюреткой 25 мл осадительной смеси $\text{BaCl}_2 + \text{MgCl}_2$, хорошо перемешивают и отстаивают 2-3 часа или сутки. Вносят в раствор 2-3 капли 1 % раствора Na_2S , 1-2 мл 5 % раствора солянокислого гидроксилamina (или несколько крупинок соли) и нейтрализуют (по каплям!) 10 % раствором NH_4OH до изменения окраски бумажки конго в красный цвет ($\text{pH}=5,2$). Приливают 10 мл хлоридно-аммиачного буфера ($\text{pH}=10$), добавляют эриохром черный, перемешивают и титруют 0,025 м раствором ЭДТА до сине-голубой окраски. В конце титрования следует добавить еще немного индикатора и буфера.

После этого титруют осадительную смесь $\text{BaCl}_2 + \text{MgCl}_2$. Берут объем смеси, который был добавлен к анализируемому раствору (25 мл), разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, вносят 10 мл хлоридно-аммиачного буфера ($\text{pH}=10$) и в присутствии эриохрома черного титруют 0,025 м раствором комплексона III до сине-голубой окраски.

Для вычисления результатов необходимо знать количество комплексона, пошедшее на титрование суммы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, присутствующих в анализируемой вытяжке. Эту величину устанавливают титрованием отдельной пробы испытуемого раствора (см. Определение суммы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$).

Расчет содержания миллимолей эквивалентов сульфат – ионов ($1/2 \text{SO}_4^{2-}$) в 100 г почвы проводят по уравнению:

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ ммоль(экв)}/100 \text{ г почвы} = \frac{(V_2 \times M - (V - V_1) \times M) \times V_0 \times 2 \times 100}{V_{\text{ал}} \times m} \times K_w$$

где M – молярная концентрация ЭДТА, ммоль/мл;

V_2 – SO_4^{2-} объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование раствора BaCl_2 взятого для осаждения SO_4^{2-} , мл;

V – объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование избытка BaCl_2 и суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в анализируемом объеме вытяжки, мл;

V_1 – объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} содержащихся в анализируемом объеме вытяжки, мл;

V_0 – общий объем добавленной к почве воды, мл;

2 – множитель для перевода числа миллимолей ионов SO_4^{2-} в число миллимолей эквивалентов ($1/2 \text{SO}_4^{2-}$);

$V_{\text{ал}}$ – анализируемый объем вытяжки, мл;

m – навеска почвы, г;

$K_{w>1}$ – коэффициент гигроскопичности.

Массовая доля сульфат ионов рассчитывается по формуле:

$$\% \text{SO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-} \text{ ммоль(экв)}/100 \text{ г} \times M(1/2 \text{SO}_4^{2-})$$

где $M(1/2 SO_4^{2-})$ – молярная масса эквивалентов сульфат – ионов, 0,048 г/ммоль.

Реактивы:

1. Разбавленный раствор HCl (1:1);

2. Индикаторная бумага конго красного;

3. Осадительная смесь $BaCl_2 + MgCl_2$;

а) 0,025 м раствор $BaCl_2$. Содержит 5,21 г $BaCl_2$ в 1 л раствора;

б) 0,025 м раствор $MgCl_2$: 2,108 г $MgCO_3$ помещают в мерную колбу емкостью 1 л, добавляют немного воды и приливают 5 мл конц. HCl пл. 1,19. По окончании бурного выделения CO_2 прибавляют 10 % раствор HCl до полного растворения карбонатов, доводят раствор до метки водой. Оба раствора (а и б) смешивают в равны объемах;

4. 0,025 М раствор ЭДТА: 9,305 г ЭДТА содержится в 1 л раствора, или 1 ампулу фиксанального 0,1 моль(экв)/л ЭДТА растворяют в 2 л раствора (в мерной колбе), так как 1 моль ЭДТА соответствует 2 моль(экв), а 0,025 моль соответственно – 0,05 моль(экв). Устанавливают молярность по фиксанальному раствору $MgSO_4$ или $ZnCl_2$. Для этого берут 10-20 мл фиксанального раствора в колбу на 250 мл, разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 10 мл хлоридно-аммиачного буфера (рН10), вносят эриохром черный и титруют раствором комплексона III до сине-голубой окраски;

5. Хлоридно-аммиачный буферный раствор с рН10: 2,5 г NH_4Cl растворяют в 10 мл воды, приливают 20 мл 25 % раствора NH_4OH и доводят водой до 100 мл;

6. 1 % раствор $Na_2S \times 9H_2O$: 1 г $Na_2S \times 9H_2O$ содержится в 100 мл раствора;

7. 5 % раствор солянокислого гидроксиламина или кристаллический;

8. 10 % раствор NH_4OH : в 100 мл раствора содержится 42,2 мл 25 % NH_4OH ;

9. Металлиндикатор – эриохром черный.

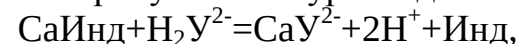
Форма записи:

Название почвы	Глубина, см	Навеска почвы, г	Объем воды, мл		Молярная концентрация ЭДТА, М	Объем комплексона III, затраченный на титрование, мл			Содержание SO_4^{2-}	
			Общий V_0	Аликвота $V_{ал}$		Вытяжки V	Осадительной смеси V_2	Суммы Ca^{2+} , Mg^{2+} , V_1	ммоль (экв)/100 г почвы	%

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ОДНОЙ ПРОБЕ ВЫТЯЖКИ

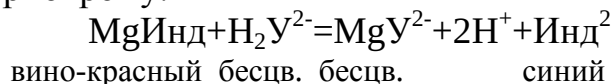
Определение кальция и магния водных вытяжек проводят ЭДТА последовательно в одной аликвоте. Определение состоит из двух стадий:

Титруют кальций – ион в присутствии мурексида:



розовый бесцв. бесцв. Фиолетовый

разрушают окраску мурексида и в этой же аликвоте оставшийся в растворе магний титруют по эриохрому:



Выполнение определения: 50 мл водной вытяжки помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, бросают в нее кусочек бумаги конго-рот и подкисляют разбавленной кислотой HCl (1:1) до перехода окраски бумажки конго-рот в сине-фиолетовую (pH=3). Нагревают раствор до кипения, кипятят 2-3 мин и охлаждают. В колбу добавляют 2 мл солянокислого 5% гидроксидамина (или несколько кристаллов), 1-2 капли 1% раствора Na₂S. Добавляют 2 мл 20% раствора NaOH или KOH, при этом pH становится ≥ 12,5 (pH можно проверить универсальной индикаторной бумагой). Перемешивают раствор и вносят 30-50 мг мурексида. **Медленно** титруют раствор, при энергичном взбалтывании, 0,025 М ЭДТА до перехода розовой окраски в сине-фиолетовую. Для определения магния в этой же пробе разрушают мурексид разбавленным раствором HCl (1:1), который добавляют по каплям до сине-фиолетовой окраски бумажки конго. Для ускорения разрушения мурексида раствор подогревают (но не выше 40-50°). Избыток кислоты нейтрализуют хлоридно-аммиачным буферным раствором с pH10, до изменения сине-фиолетовой окраски бумажки конго в красную (при этом pH становится равной 5,2). Затем приливают еще 10 мл того же буферного раствора, перемешивают содержимое колбы (pH становится равной 10), вносят 30-50 мг индикатора эриохрома черного и медленно титруют, перемешивая, раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски в синюю.

Для контроля можно взять 50 мл вытяжки, подкислить по бумажке конго-рот HCl (1:1), прокипятить 2-3 мин, охладить, нейтрализовать кислоту буферным раствором с pH10 до сине-фиолетового цвета бумажки конго-рот, прилить еще 10 мл буфера, прибавить эриохром черный и оттитровать сумму Ca²⁺+Mg²⁺. Количество комплексона, затраченное на титрование, должно быть равно количеству комплексона, пошедшему на титрование кальция и магния в одной пробе.

Если при титровании точку эквивалентности установить трудно или невозможно, значит, вытяжка содержит мешающие ионы Cu, Mn, Fe, Al. В этом случае титрование следует повторить с добавкой 2-3 капель 1 % раствора Na₂S×9H₂O и 1-2 мл 5 % раствора солянокислого гидроксидамина или 2-3 крупинок.

Расчет содержания кальция и магния в 100 г почвы проводят по уравнению:

$$\text{Ca}^{2+} \text{ ммоль(экв)/100гпочвы} = \frac{V_1 \times M \times V_0 \times 2 \times 100}{V_{ал} \times m} \times K_w,$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ ммоль(экв)/100гпочвы} = \frac{V_2 \times M \times V_0 \times 2 \times 100}{V_{ал} \times m} \times K_w,$$

где V₁ и V₂ – объемы ЭДТА пошедшие соответственно на титрование кальция и магния, мл;

M – молярная концентрация ЭДТА, ммоль/мл;

V_0 – объем общего количества воды, добавленного к навеске почвы, мл;

$V_{ал}$ – анализируемый объем вытяжки, мл;

m – навеска почвы, г;

2 – коэффициент введен для того, чтобы перевести число ммоль элементов, в число ммоль эквивалентов Ca^{2+} и Mg^{2+} ;

$K_{w>1}$ – коэффициент гигроскопичности.

Чтобы получить массовую долю Ca^{2+} и Mg^{2+} в почве необходимо полученные результаты умножить соответственно на молярную массу ммоль эквивалента кальция (0,02 г/ммоль) и магния (0,012 г/ммоль):

$$\% Ca = Ca^{2+} \text{ ммоль (экв)} / 100 \text{ г} \times 0,02$$

$$\% Mg = Mg^{2+} \text{ ммоль (экв)} / 100 \text{ г} \times 0,012$$

Реактивы:

1. 0,025 м раствор комплексона III. Приготовление и установление молярности (см. стр. 24);

2. 20 % раствор NaOH или KOH. Содержит 20 г NaOH или KOH в 100 г раствора;

3. Мурексид в виде сухой смеси с KCl или NaCl (1:100);

4. Эриохром черный в виде сухой смеси с KCl или NaCl (1:100);

5. Раствор HCl (1:1);

6. Индикаторная бумага конго-рот;

7. Хлоридно-аммиачный буферный раствор с pH=10 (см. стр. 24).

Форма записи:

На- веска, г, m	Объем воды, мл		Раствор ЭДТА			Ca^{2+}		Mg^{2+}	
	добав- ленной к почве, V_0	Взятый для ана- лиза, $V_{ал}$	M, mmo ль/л	Объем, пошедший на титрование, мл		Ммоль (экв)/100 г почвы	%	Ммоль (экв)/100 г почвы	%
				Ca^{2+} , V_1	Mg^{2+} , V_2				

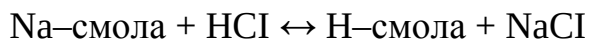
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ НАТРИЯ И КАЛИЯ КАТИОНИТОВЫМ МЕТОДОМ

Метод основан на применении ионитов (ионообменных смол), способных вступать в обменные реакции с ионами и поглощать их из растворов (подробную характеристику катионитов и анионитов см. Аринушкина, 1976, стр. 61, 62, 66).

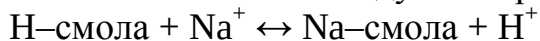
Подготовка H - катионитового фильтра. Для приготовления фильтра берут 10-20 г ионообменной смолы. Просеивают смолу через сито с отверстиями диаметром 1-0,5 мм и промывают дистиллированной водой, после чего смолу заливают разбавленной HCl (1:1) и отстаивают сутки до набухания, насыщая ее водородными ионами. При этом удаляются примеси, главным образом, железо. Раствор кислоты сливают, заменяют его свежим и отстаивают еще 5-10 мин, затем сливают и продолжают такую обработку до отсутствия реакции на железо с роданидом аммония. После удаления железа катионит промывают водой 1-2 раза, и водную суспензию катионита переносят в стеклянную трубку, заполненную дистиллированной водой. Перед заполнением трубки в нижнюю

часть ее помещают стекловату или битое стекло (кварц), просеянное через сито диаметром 5-10 мм и прокипяченное в 10 % растворе HCl для удаления железа (проба с роданидом), кальция и магния (проба по эриохрому черному). Оттянутый конец трубки должен быть снабжен стеклянным краном или на него одевают каучуковую трубку с винтовым зажимом, что позволяет регулировать скорость вытекания жидкости из трубки. Водную суспензию ионообменной смолы отмывают водой от кислоты до отсутствия реакции на Cl⁻.

Катионный обмен на стадии подготовки смолы можно представить схемой:



В дальнейшем работа катионитового фильтра в H⁺-ионной – форме будет заключаться в обмене H⁺-иона на катионы исследуемого раствора.



Раствор при пропускании водной вытяжки через H – катионитовый фильтр подкисляется, поскольку в него входит H⁺-ионы активных групп катионообменника. При «истощении» ионитового фильтра проводят его регенерацию. Она состоит в повторном насыщении катионита водородными ионами при пропускании через фильтр кислоты (50 мл HCl разбавленной 1:4) и отмыванием ее избытка дистиллированной водой до отсутствия реакции на Cl⁻. Ионит должен все время находиться под слоем жидкости для изоляции его от воздуха.

Кислотность фильтрата, полученного пропусканием водной вытяжки через H – катионитовый фильтр, показывает суммарную концентрацию (ммоль (экв)) катионов водной вытяжки, замещающих H-ионы фильтра. Кислотный фильтрат вместе с промывными водами титруют 0,1 н. раствором NaOH по метиловому оранжевому до перехода розово-оранжевой окраски индикатора в желтую. По количеству затраченного на титрование раствора NaOH находят общее содержание катионов в водной вытяжке (ммоль (экв)).

Количество ммоль (Na⁺) и (K⁺) находят, вычитая из полученной величины концентрацию ионов кальция и магния в ммоль (экв) и, если есть, ионов алюминия и железа.

Выполнение определения: 50 мл водной вытяжки пропускают через H-катионитовый фильтр со скоростью 0,5 мл/мин. Промывают фильтр 50 мл дистиллированной воды, пропуская ее со скоростью 25 мл/мин. ***Необходимо следить, чтобы над катионитами всегда оставался слой жидкости для изоляции их от воздуха.*** Фильтрат и промывную воду собирают в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 1-2 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н раствором NaOH до перехода окраски индикатора из розово-оранжевой в желтую. По количеству затраченного на титрование раствора NaOH находят кислотность фильтра (K_ф), соответствующую общему содержанию катионов Na⁺, K⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺ в ммоль (экв)/100 г почвы.

Содержание K⁺ и Na⁺ находят по разности:

$$(\text{Na}^+ + \text{K}^+) = K_{\text{ф}} - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$$

Рассчитывают по формуле:

$$(\text{Na}^+ + \text{K}^+)_{\text{ммоль(экв)/100г}} = \frac{V \times n \times V_0 \times 100}{V_{\text{ал}} \times z} \times K_w - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$$

где V – количество NaOH, затраченное на титрование фильтрата, мл;

n – молярная концентрация эквивалентов NaOH, ммоль(экв)/мл;

V_0 – объем воды, добавленной к почве, мл;

$V_{ал}$ – объем вытяжки для определения, мл;

m – навеска почвы, г;

$K_{w>1}$ – коэффициент гигроскопичности.

Поскольку содержание солей калия в засоленных почвах незначительно, полученную величину принято выражать содержанием ионов натрия, следовательно:

$$\%Na = Na^+ \text{ ммоль(экв)} / 100г \times 0,023$$

где 0,023 – молярная масса эквивалента натрия, ммоль/г.

Реактивы:

1. Разбавленный раствор HCl (1:4);

2. 0,1 н раствор NaOH: 4 г NaOH содержится в 1 л раствора. Молярную концентрацию эквивалентов устанавливают по фиксальному раствору H_2SO_4 или HCl в присутствии фенолфталеина: к 10 мл H_2SO_4 прибавить фенолфталеин и оттитровать 0,1 н раствором NaOH до исчезающей розовой окраски;

3. Индикатор метиловый оранжевый.

Форма записи:

Название почвы	Глубина, см	Навеска почвы, г	Объем воды, мл		Количество ммоль (экв)/100 г $Ca^{2+}+Mg^{2+}$	NaOH		Содержание Na^+	
			добавленной к почве, V_0	для определения, $V_{ал}$		N, ммоль (экв)/мл	V, мл	ммоль (экв)/100 г	%

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И КАЛИЯ МЕТОДОМ ФОТОМЕТРИИ ПЛАМЕНИ

Содержание калия в водных вытяжках из почв, как правило, невелико. Поэтому калий методом фотометрии пламени определяют в неразбавленных водных вытяжках. При определении натрия водные вытяжки в большинстве случаев приходится разбавлять. Степень разбавления водных вытяжек приблизительно можно оценить на основе результатов определения хлорид-ионов. При содержании Cl^- от 1,5 до 10 ммоль(экв)/100 г почвы вытяжку разбавляют в 5 раз, при содержании от 10 до 20 ммоль(экв)/100 г почвы – в 10 раз. Если содержание хлорид-иона выше 20 ммоль(экв)/100 г почвы, то вытяжку разбавляют в 20 раз и более.

Перед определением Na^+ в испытуемых вытяжках необходимо приготовить серию стандартных растворов, добавляя в одни и те же мерные колбы вместимостью 100 мл первичные стандартные растворы Na^+ и K^+ (0,5; 1; 2; 4; 6; 10 мл) с концентрацией 0,5 мг/мл или 500 мкг/мл.

Стандартные растворы, содержащие калий и натрий от 2,5 до 50 мкг/мл наливают в стеклянные или полиэтиленовые стаканчики. Прибор настраивают на определение одного из элементов и берут по шкале отсчет сначала в стандартных, а затем в испытуемых растворах. В связи с тем, что стандартные растворы вводят в распылитель в порядке увеличения концентрации определяемо-

го элемента, распылитель при переходе от одного раствора к другому водой не промывают. Перед анализом испытуемых растворов распылитель промывают дистиллированной водой, и эту операцию повторяют после анализа каждого из них. Затем в такой же последовательности проводят определение второго элемента. Концентрацию элемента в испытуемых растворах находят по калибровочным графикам, которые строят в координатах по шкале прибора (у) – концентрация элемента (х).

Расчет проводят по формуле:

$$Na^+ = \frac{C \times V_k \times V_0}{V_{ал.} \times m \times 10^6}$$

где С – концентрация Na⁺, мкг/мл;

V_к – объем мерной колбы, мл;

V₀ – объем прилитой воды к почве, мл;

V_{ал.} – аликвота, мл; m – навеска почвы, г.

Чтобы результат анализа выразить числом миллимолей Na⁺ в 100 г почвы, необходимо массовую долю натрия, выраженную в процентах, разделить на молярную массу Na⁺ (0,023 г/моль).

$$Na^+ \text{ моль(экв)/100 г почвы} = Na\% / M(Na^+)$$

Форма записи:

№ об- раз- ца	Навеска почвы, г	Объем до- бавленной к почве во- ды, мл	Разбавле- ние вы- тяжки	Отсчет по шкале прибора	Концентра- ция элемента в анализи- руемом рас- творе, мкг/мл	Содержание в почве Na ⁺	
						%	ммоль (экв)/ 100 г

Форма записи результатов измерений шкалы стандартных растворов
(1 мл эталонного раствора содержит 0,5 мг/мл или 500 мкг/мл определяемого
элемента):

Номер колбы	1	2	3	4	5	6
Прилито эталонного раствора, мл	0,5	1	2	4	6	10
Концентрация определяемого элемен- та, мкг/мл	2,5	5,0	10,0	20,0	30,0	50,0
Показания прибора, мА						

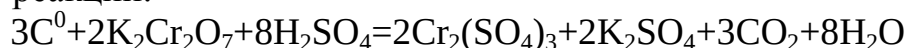
Реактивы:

1. Первичный стандартный раствор на K⁺ с концентрацией 500 мкг/мл (0,5 мг/мл). Навеску 0,9534 г KCl помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в 400-500 мл дистиллированной воды, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой.

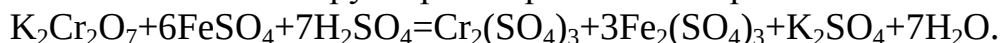
2. Первичный стандартный раствор на Na⁺ с концентрацией 500 мкг/мл (0,5 мг/мл). Готовят аналогично пункту 1. используется навеска 1,2711 NaCl.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ТЮРИНА – СИМАКОВА

Метод основан на окислении углерода почвы избытком дихромата калия по уравнению реакции:



Окисление происходит в сильно кислой среде и сопровождается восстановлением шестивалентного хрома в трехвалентный. Избыток дихромата калия в растворе после окисления титруют раствором соли Мора:



По разности ммоль (экв) дихромата до и после окисления находят содержание органического углерода в почве.

Выполнение определения: 50 мл водной вытяжки помещают в коническую колбу емкостью 100 мл с отметкой 10 мл. Упаривают на электроплитке до объема 10 мл. Охлаждают раствор и прибавляют 0,1 г прокаленной почвы. Приливают из бюретки (**медленно!**) со стеклянным краном 10 мл 0,2 н раствора дихромата калия в концентрированной серной кислоте. Колбу закрывают маленькой воронкой, нагревают на электроплитке и умеренно кипятят ровно 5 мин, считая с момента появления первого крупного пузырька. Раствор **охлаждают!** и смывают внутрь колбы минимальным количеством воды капли кислоты с ее стенок. Прибавляют 6 капель раствора фенилантраниловой кислоты и титруют 0,1 н раствором соли Мора до изменения окраски в точке эквивалентности до зеленой. Содержание водорастворимого углерода рассчитывают по формуле:

$$\%C = \frac{(V_1 \times n_1 - V_2 \times n_2) \times 0,003 \times V_0 \times 100}{m \times V_{ал}} \times K_w$$

где V_1 – взятый для окисления объем раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, мл;

n_1 – молярная концентрация эквивалентов дихромат - ионов ($1/6 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), ммоль/мл;

V_2 – объем раствора FeSO_4 , пошедший на титрование непрореагировавшего с почвой $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, мл;

n_2 – молярная концентрация эквивалентов сульфата железа, ммоль/мл;

m – навеска почвы, г;

0,003 – молярная масса эквивалента углерода, г/ммоль;

V_0 – объем воды, добавленный к навеске почвы, мл;

$V_{ал}$ – анализируемый объем вытяжки, мл;

$K_{w>1}$ – коэффициент гигроскопичности.

Для пересчета углерода на гумус % С умножают на множитель 1,724.

Форма записи:

На- звание почвы	Глуби- на, см	Навес- ка поч- вы г, м	Объем вытяжки, мл		Раствор ди- хромата ка- лия		Раствор со- ли Мора		% С
			общий V_0	для опреде- ления, $V_{ал}$	V_1 , мл	n_1 , ммоль /мл	V_2 , мл	n_2 , ммоль /мл	

Реактивы:

1. 0,2 н раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в разбавленной 1:1 H_2SO_4 : 1 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворяют в 50 мл воды. Приливают **под тягой** небольшими порциями 50 мл конц. H_2SO_4 (пл. 1,64), помешивая. **Определяют молярную концентрацию эквивалентов (n_1) в условиях опыта.** Для этого помещают в коническую колбу на 100 мл 100 мг прокаленной почвы, приливают бюреткой 10 мл 0,2 н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, за-

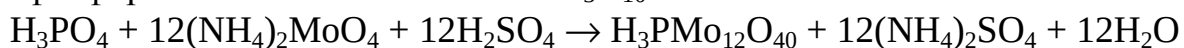
крывают маленькой воронкой, слабо кипятят 5 мин, охлаждают и титруют солью Мора.

2. 0,1 н раствор соли Мора: 8 г соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times \text{FeSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ помещают в мерную колбу емкостью 200 мл, приливают 150 мл воды, 4 мл конц. H_2SO_4 , доводят водой до метки. Мутный раствор фильтруют. Устанавливают молярную концентрацию эквивалентов (n_2) 0,1 н раствором KMnO_4 . Для этого в коническую колбу емкостью 250 мл отмеряют бюреткой 10 мл раствора соли Мора, прибавляют 50 мл воды и 1 мл конц. H_2SO_4 и титруют 0,1 н раствором KMnO_4 до слабо-розовой окраски, исчезающей в течение 1 минуты.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО ФОСФОРА ПО ДЕНИЖЕ

Определение водорастворимых фосфатов основано на способности фосфора давать окрашенные соединения с молибденовой кислотой.

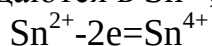
В основе фотометрических методов определения фосфора лежит его способность образовывать окрашенную в желтый цвет фосфорномолибденовую гетерополиоксиду $\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Она представляет собой комплексное соединение, содержащее во внутренней сфере в качестве лигандов анионы молибденовой кислоты ($\text{H}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$). Взаимодействие фосфат-ионов с молибденовокислым аммонием приводит к замещению атомов кислорода в составе аниона ортофосфорной кислоты на анионы $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$:



Для дальнейшего определения фосфора фотометрическим методом переводят желтую фосфорномолибденовую кислоту, имеющую окраску слабой интенсивности, в ее восстановленную форму, окрашенную в синий цвет.

При ведении раствора восстановителя Mo(VI) , входящий в состав фосфорномолибденовой гетерополиоксиды, переходит Mo(V) , образуя фосфорномолибденовую синь.

В качестве восстановителя используется двухвалентное олово. Ионы Sn^{2+} отдают Mo два электрона и превращаются в Sn^{4+} , т.е.



Выполнение определения: Перед определением фосфора проводят обжиг органического вещества, для устранения мешающего действия его окраски. Для этого 50 мл вытяжки помещают в фарфоровую чашку емкостью 200 мл, прибавляют 10 мл 27 % раствора H_2SO_4 и 3 мл 0,1 н раствора KMnO_4 , ставят на полчаса на горячую водяную баню. Для обесцвечивания избытка KMnO_4 приливают 6 мл 0,05 н раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и вновь ставят чашку на полчаса на водяную баню. Горячий раствор оттитровывают 0,1 н раствором KMnO_4 до слабо-розовой окраски, которую затем уничтожают несколькими каплями щавелевой кислоты. *Эту и предыдущие операции следует проводить крайне осторожно, избегая избытка иона щавелевой кислоты, который являясь ионом восстановителем, восстанавливает Mo(VI) в Mo(V) .* Раствор переносят в мерную колбу на 100 мл, приливают 10 мл раствора молибденовокислого аммония, доливают водой до метки, тщательно перемешивают, перед фотоколориметрированием прибавляют 8 капель хлористого олова. Колориметрирование при

длине волны **630 нм** (красный светофильтр) проводят через 10 мин после окрашивания.

Содержание фосфора в испытуемом растворе определяют сравнением его окраски с окрасками образцовых растворов.

Для получения серии образцовых растворов сначала готовят первичный стандартный раствор (А) с содержанием 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл. Этот раствор используют, как запасной и хранят в темном месте в плотно закрытой колбе. Для составления серии стандартных растворов приготавливают рабочий эталонный раствор (Б), содержащий 0,002 мг P_2O_5 в 1 мл.

Из раствора Б готовят серию стандартных растворов. С этой целью берут 5 чистых мерных колб емкостью 100 мл и в каждую из них наливают **бюреткой** столько миллилитров рабочего раствора KH_2PO_4 (Б), чтобы в каждой колбе содержались следующие количества P_2O_5 на 100 мл.

№ эталона	1	2	3	4	5
Количество мл KH_2PO_4	1	2	4	5	6
Количество мг/100 мл P_2O_5	0,002	0,004	0,008	0,010	0,012
Показания прибора, d					

По градуировочной кривой находят концентрацию фосфора в анализируемом растворе. Результаты анализа выражают числом миллиграммов P_2O_5 в 100 г почвы:

$$P_2O_5 \text{ мг/100г} = \frac{C \times V_0 \times 100}{V_{ал} \times m},$$

где $V_{ал}$ – объем аликвоты вытяжки в мл;

C – концентрация мг P_2O_5 в 100 мл, найденная по графику;

V_0 – объем воды, прилитый к почве, мл;

m – навеска почвы, г.

Рассчитать можно расчетным методом по формуле:

$$P_2O_5 \text{ мг/100г} = \frac{C_1 \times D_{исп} \times V_0 \times 100}{D_{эт} \times V \times m} \times K_w,$$

где C_1 – концентрация эталонного раствора с оптической плотностью близкой к испытуемому, мг P_2O_5 /100 мл;

$D_{исп}$ – оптическая плотность испытуемого раствора, d;

$D_{эт}$ – оптическая плотность эталонного раствора близкая к испытуемой, d;

V_0 – объем воды прилитый к почве, мл;

$V_{ал}$ – объем аликвоты вытяжки, мл;

m – навеска почвы, г;

$K_{w>1}$ – коэффициент гигроскопичности.

Реактивы:

1. 27 % раствор H_2SO_4 : 15 мл концентрированной серной кислоты (пл. 1,84) доводят водой до 100 мл. Раствор приготавливают, **приливая небольшими порциями по 5-10 мл, кислоту в воду**, который каждый раз перемешивают. В случае нагревания раствора его охлаждают и только после этого приливают следующую порцию H_2SO_4 и доводят водой до 100 мл.

2. Раствор молибденовокислого аммония 2,5 %: 25 г аммония молибденовокислого растворяют в 200 мл воды при нагревании. Одновременно в мерную

колбу на 1 л приливают 500 мл воды и очень осторожно, по стенкам колбы без перемешивания, небольшими порциями вливают 280 мл конц. H_2SO_4 . После остывания обоих растворов в серную кислоту небольшими порциями, при постоянном перемешивании, приливают раствор молибденовокислого аммония. После охлаждения раствор доводят до объема 1 л.

3. Хлористое олово $0,25 \text{ г SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ помещают в пробирку, приливают в нее 10 мл 10 % раствора HCl . Помещают пробирку в химический стакан с водой и кипятят на электроплитке (на водяной бане) до полного растворения восстановителя.

4. Основной эталонный раствор (А) P_2O_5 с содержанием $0,1 \text{ мг P}_2\text{O}_5$ в 1 мл: $0,1917 \text{ г KN}_2\text{PO}_4$ х. ч. растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе на 1 л, доводят водой до метки и перемешивают.

5. Рабочий эталонный раствор Б, содержащий $0,002 \text{ мг P}_2\text{O}_5$ в 1 мл, получают разбавлением раствора А в 50 раз (берут бюреткой в мерную колбу на 100 мл 2 мл раствора А и доводят водой до метки). Раствор хорошо перемешивают.

6. $0,1 \text{ н}$ раствор перманганата калия. Навеску $3,16 \text{ г KMnO}_4$ растворяют в H_2O и доводят водой до метки. Готовят раствор заранее, хранят в темной склянке (можно использовать фиксальный раствор).

7. $0,05 \text{ н H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: $3,15 \text{ г H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л дистиллированной воды. Молярную концентрацию устанавливают, титруя фиксальным раствором KMnO_4 ;

8. Серия эталонных растворов. Берут 5 чистых мерных колб емкостью 100 мл и в каждую из них наливают бюреткой такие количества рабочего раствора KN_2PO_4 с содержанием $0,01 \text{ мг P}_2\text{O}_5$ в 1 мл, которые соответствуют:

Форма записи:

Название почвы	Глубина, см	Навеска почвы m, г	Объем вытяжки, мл		Эталонный раствор		$D_{\text{исп}}$	P_2O_5 в мг/100 г сухой почвы
			общий V_0	для определения $V_{\text{ал}}$	C_1	$D_{\text{эт}}$		

ПРОВЕРКА ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК

Результаты анализа водных вытяжек можно оценить сопоставлением величины сухого (плотного) остатка с суммарным процентным содержанием анионов и катионов. Однако такой способ проверки недостаточно надежен, так как величина сухого остатка не всегда дает правильное представление о содержании солей в вытяжках. В процессе высушивания остатка гидрокарбонаты превращаются в карбонаты с выделением H_2O и CO_2 , образующиеся сульфаты кальция и магния удерживают кристаллизационную воду, хлориды магния превращаются в MgOHCl с выделением свободного хлора; плотный осадок может быть увеличенным за счет органических веществ, переходящих в вытяжку.

Более надежным способом контроля точности выполнения анализа является сопоставление в составе водных вытяжек суммы миллимолей эквивалентов анионов и катионов. Вследствие электронейтральности растворов количество миллимолей эквивалентов катионов должно соответствовать суммарному коли-

честву миллимолей эквивалентов анионов. Однако и этот способ не позволяет получить полное соответствие результатов. Даже при правильном выполнении анализа могут быть расхождения между содержанием анионов и катионов, обусловленные переходом в водную вытяжку соединений, которые в составе водных вытяжек не всегда определяют, а также накопившейся суммарной ошибкой определений.

Результаты анализа водных вытяжек представляют в виде таблиц и так называемых солевых профилей, отражающих соотношение ионов в составе солей и их распределение по почвенному профилю.

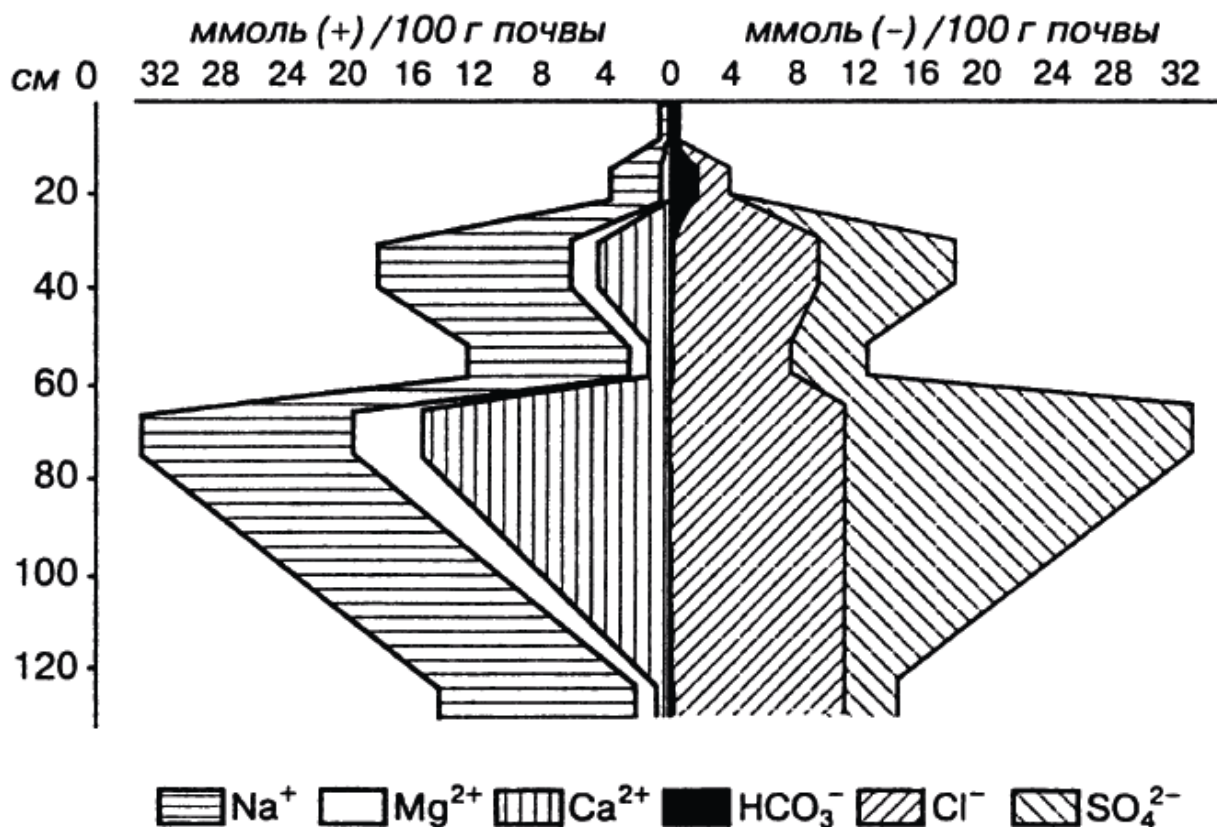


Рис. 1 Солевой профиль засоленной почвы

Это очень наглядное представление результатов анализа водных вытяжек. При построении солевого профиля на оси ординат показывают глубину почвенного профиля и анализируемых проб в сантиметрах, справа и слева от оси ординат на оси абсцисс показывают содержание эквивалентов ионов в ммоль(экв)/100 г почвы. Как правило, при построении кривых распределения ионов в рамках солевого профиля на оси абсцисс за нуль принимают кривую распределения предшествующего иона. Это позволяет получить симметричное относительно оси ординат изображение солевого профиля и подтвердить правильность проведения анализа.

ПОКАЗАТЕЛИ И СПОСОБЫ ОЦЕНКИ КАТИОНООБМЕННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЧВ

Ионнообменные свойства почв связаны с наличием отрицательных и положительных зарядов на поверхности почвенных частиц и с процессами обмена катионов и анионов почвенного поглощающего комплекса на катионы и анионы.

Почвенным поглощающим комплексом (ППК) называют совокупность твердофазных минеральных, органических и органоминеральных компонентов, обладающих способностью к ионному обмену.

Катионообменные процессы осуществляются на отрицательных позициях ППК, анионообменные - на положительно заряженных. Так как в почвах обычно преобладают отрицательно заряженные поверхности, мы рассмотрим показатели и способы катионообменных свойств почв.

Отрицательные заряды ППК могут быть постоянные или переменные, и переменные. **Постоянные заряды** связаны с изоморфными замещениями в кристаллических решетках глинистых минералов. Их количество не зависит от pH.

Переменные заряды часто называют **pH-зависимыми**. Их количество связано с процессами ионизации функциональных групп органического вещества почв и поверхности ОН-группоксидов и гидроксидов. Оно увеличивается с ростом pH и зависит от рядов факторов.

Обменные катионы могут вытесняться из ППК катионами жидкой фазы, контактирующей с ППК. Этот процесс называют катионным обменом – обратим и осуществляется в эквивалентных отношениях. Таким образом, ***под катионным обменом понимают обратимый процесс, в результате которого контактирующие твердые и жидкие фазы гетерогенных систем обмениваются катионами.***

Основные закономерности процессов катионного обмена установил К.К. Гедройц:

1. Любой катион, поглощенный почвой может быть вытеснен другим катионом;

2. Обмен катионов в растворах нейтральных солей происходит быстро и в эквивалентных количествах;

3. Почвенные концентрации катиона – вытеснение увеличивает количество вытесненных из почвы катионов, но непропорционально, увеличению концентрации раствора, а в меньшей степени. *Но, начиная с концентрации 1 М, увеличение содержания в растворе катиона-вытеснителя не влияет на количество вытесненных из почвы ионов.* Поэтому для определения обменных катионов почвы используют 1 М растворы ионов-вытеснителей.

4. Способность катионов почв к обмену возрастает с увеличением их валентности и атомного веса: $\text{Na} < (\text{NH}_4)_{18} < \text{K}_{39} < \text{Ca}_{40} < \text{Al}_{27} < \text{Fe}_{59}$. Особое положение в этом ряду занимает водородный ион, который поглощается почвой сильнее других одновалентных и двухвалентных ионов в связи с большим раз-

мером иона-оксония (H_3O^+), в виде которого ион-водорода содержится в растворах.

Наименьшей энергией замещения обладает ион натрия. Поэтому точные данные по содержанию обменных катионов в почвах получают путем определения их в аммонийных вытяжках.

Общая сумма катионов почвы, вступающих в обменные реакции, называется емкостью катионного обмена (ЕКО). По существу, величина *ЕКО* отражает количество отрицательных зарядов ППК или количество положительных зарядов обменных катионов, компенсирующих эти заряды. Часто под ЕКО понимают общее количество катионов одного рода, которое почва в данных стандартных условиях может удержать в состоянии, способном к обмену на катион, взаимодействующего с почвой раствора.

Величины ЕКО и других показателей катионообменных свойств почв принято оценивать как количество вещества обменных катионов и выражать числом миллимолей эквивалентов катионов в 100 г почвы (ммоль(экв)/100 г; ммоль(+)/100 г) или числом сантимолей эквивалентов на 1 кг почвы (смоль(экв)/кг; смоль(+)/кг).

«Сумма обменных катионов» или «сумма обменных оснований» по своему содержанию близки к ЕКО. Обменными считают любые катионы, которые находятся в ППК в состоянии, способном к обмену на другие катионы. Обменными могут быть H^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ и другие.

Обменными основаниями называют обменные катионы, кислотные свойства которых проявляются столь слабо, что они (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) как кислотные не оказывают влияние на свойства почв. В тоже время, замещая в ППК катионы с выраженными кислотными свойствами, например Al^{3+} и H^+ , обменные основания нейтрализуют ППК. В связи с этим, именно обменные Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ почвоведы всего мира называют «обменными основаниями».

Почвы, содержащие в ППК обменные катионы, обладающие кислотными свойствами (H^+ , Al^{3+}), называют почвами, ненасыщенными основаниями.

Почвы, которые в составе обменных не содержат катионов, с выраженными кислотными свойствами (Al^{3+} , H^+), называют почвами, насыщенными основаниями.

При исследовании почв **оценивают следующие катионообменные свойства:**

- емкость катионного обмена ЕКО;
- сумму обменных оснований;
- степень насыщенности основаниями;
- состав и содержание обменных катионов;
- доля (%) обменных катионов от ЕКО; от суммы обменных катионов или от суммы обменных оснований.

При оценке катионообменной способности почв все показатели определяют чаще всего в единицах количества вещества и выражают числом сантимолей эквивалентов на 1 кг или миллимолей эквивалентов на 100 г почвы (смоль(экв)/кг; смоль(+)/кг), (ммоль(экв)/100 г; ммоль(+)/100 г).

ПРИЕМЫ ОЦЕНКИ КАТИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ

При определенных уровнях показателей, характеризующих катионообменные свойства, навеску почвы обрабатывают растворами солей. В результате обменные катионы вытесняются из ППК, а их место занимают катионы солей. Его называют катионом-вытеснителем. Реакцию обмена между катионами ППК и катионами раствора можно представить следующим образом:



В соответствии с законом действующих масс, константу равновесия реакции катионного обмена можно представить так:

$$K = \frac{C_{\text{NH}_4^+}^1 \times C_{\text{Na}^+}}{C_{\text{Na}^+}^1 \times C_{\text{NH}_4^+}},$$

где $C_{\text{Na}^+}^1 \cdot C_{\text{NH}_4^+}$ - концентрация ионов в жидкой фазе;

$C_{\text{NH}_4^+}^1 \cdot C_{\text{Na}^+}$ - количество обменных катионов в ППК.

Преобразуя уравнение, получим:

$$\frac{C_{\text{NH}_4^+}^1}{C_{\text{Na}^+}^1} = K \times \frac{C_{\text{Na}^+}}{C_{\text{NH}_4^+}}$$

Из уравнения вытекает важное следствие. При обмене равновалентных катионов в условиях равновесия, отношение обменных катионов в ППК пропорционально отношению этих катионов в растворе независимо от концентрации. Это означает, что однократной обработкой навески почвы раствором, содержащим катион-вытеснитель, невозможно удалить из ППК все обменные катионы. С каждой последующей обработкой концентрация вытесняемых катионов в жидкой фазе суспензии будет уменьшаться, что приведет в результате к их практическому вытеснению.

Приемы вытеснения обменных катионов из ППК почв заключаются в следующем:

- почву обрабатывают раствором, содержащим катион-вытеснитель многократно до полного удаления обменных катионов из ППК;
- с увеличением концентрации катиона-вытеснителя, количество увеличенных обменных катионов возрастает, но не беспредельно;
- начиная с концентрации катиона-вытеснителя 1 моль(экв)/л дальнейшее ее повышение не приводит к увеличению количества вытесненных из почвы обменных катионов. В связи с этим, для вытеснения обменных катионов из ППК не используют растворы с концентрацией катиона-вытеснителя, превышающей 1 моль(экв)/л;
- увеличение объема раствора-вытеснителя, воздействующего на одну и ту же массу почвы, увеличивает количество вытесненных обменных катионов, но рост их количества идет медленнее, чем увеличения объема раствора катиона-вытеснителя.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕМКОСТИ КАТИОННОГО ОБМЕНА

Выделяют реальную (эффективную) и стандартную емкости катионного обмена. Это обусловлено зависимостью ЕКО от pH. Эффективная емкость ка-

тионного обмена $E_{эфф}$ отвечает кислотно-основным свойствам реальных почв. Стандартная емкость катионного обмена $EKO_{ст}$ определяют при заданном значении pH.

Эффективная емкость катионного обмена ($EKO_{эфф}$)

Определение эффективной ЕКО можно проводить, обрабатывая навески почвы небуферным раствором нейтральной соли. Как правило, этот показатель находят, суммируя результаты определения вытесненных из ППК обменных катионов или результатов определения обменных оснований и обменной кислотности.

Стандартная емкость катионного обмена ($EKO_{ст}$)

Стандартную ЕКО в России принято определять при pH 6,5. В карбонатных почвах этот показатель определяют при pH 8,2 или 7,0.

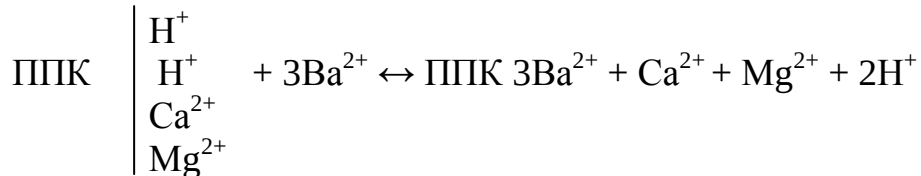
Определение ЕКО проводят в два этапа. На первом этапе вытесняют обменные катионы и насыщают ППК почвы катионом-вытеснителем, многократно обрабатывая навеску раствором соли. В качестве катионов-вытеснителей чаще других используют NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , их концентрация в растворах варьирует от 0,01 до 1 моль(экв)/л. Наиболее широко используют Ba^{2+} , реже Mg^{2+} и Na^+ .

Полное вытеснение катионов и насыщение почв ионом-вытеснителем фиксируют по отсутствию в промывных водах кальция или (для кислых почв) по значению pH. Затем удаляют избыток катиона-вытеснителя на фильтре. Если эта процедура не проведена или проведена не тщательно, можно получить завышенные результаты. Удаление избытка проводят, используя неводные растворители, в противном случае, при промывании навески почвы водой, происходит уменьшение концентрации электролита, пептизация коллоидов и занижение результатов.

На втором этапе количественно определяют катион-вытеснитель, вошедший в ППК, который эквивалентен $EKO_{ст}$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЕКО ПО МЕТОДУ БОБКОВСКИНАЗИ В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО

Метод основан на вытеснении обменных катионов из ППК ионом Ba^{2+} :



Анализ некарбонатных почв: навеску почвы массой от 1,5 до 10 г пропущенную сквозь сито с отверстиями диаметром 1,00 мм взвешивают с точностью до 0,01 г. Помещают в химический стакан емкостью 100-150 мл или фарфоровую чашку. К навеске почвы добавляют 20-25 мл буферного (pH 6,5) раствора, содержащего хлорид и ацетат бария. Содержимое стакана и чашки перемешивают стеклянной палочкой, и спустя некоторое время (около 5 мин) после оседания почвенных частиц надосадочную жидкость по стеклянной палочке переносят на фильтр, т.е. промывают почву декантацией. Обработку почвы повто-

ряют многократно, приливая в стакан такой объем раствора, чтобы надосадочную жидкость 20 см отстаивания суспензии можно было полностью перенести на фильтр. Каждую последующую порцию надосадочной жидкости переносят на фильтр после того, как полностью профильтруется предыдущая. Обычно на эту процедуру требуется 300-400 мл раствора. Когда в колбе накопится 300-400 мл фильтрата, 3-5 мл раствора из-под воронки собирают в фарфоровую чашку для определения pH с помощью универсального индикатора. В такую же чашку помещают такое же количество исходного раствора хлорида бария и добавляют 2-3 капли универсального индикатора. Промывание считают окончанным, когда окраска исследуемого раствора перестанет отличаться от окраски исходного. Измерение pH может быть выполнено также с помощью pH-метра.

После окончания насыщения берут почву и полностью переносят на фильтр, тщательно промывают верхнюю часть воронки и навеску почвы 1 раз дистиллированной водой. Фильтр на воронке оставляют на ночь для подсушивания (или подсушивают в термостате), чтобы содержащаяся в почве влага не повлияла на концентрацию добавляемой к почве серной кислоты. Затем фильтр помещают в сухую коническую колбу вместимостью 250 мл. В колбу из бюретки приливают 100 мл титрованного 0,05 н раствора H_2SO_4 в течение 5 мин содержимое колбы взбалтывают круговыми движениями и фильтруют через плотный сухой складчатый фильтр в сухую колбу.

Аликвоты (15-20 мл) фильтрата переносят в конические колбы вместимостью 100-150 мл. Добавляют 2 капли раствора фенолфталеина и титруют 0,02-0,05 н раствором NaOH до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Параллельно проводят контрольное титрование 0,02-0,05 н раствором NaOH 15-20 мл 0,05 н раствора H_2SO_4 используемого для вытеснения Ba^{2+} .

Анализ карбонатных, засоленных и гипсосодержащих почв: при анализе этой группы почв необходимо удалить из почвы имеющиеся соли. Для этого подготовленную навеску указанным выше способом массой от 1,5 до 10 г помещают в химический стакан вместимостью 100-150 мл; к навеске приливают 10-15 мл 0,05 н HCl. Разрушают карбонаты и переносят надосадочную жидкость на фильтр. Обработку почвы HCl повторяют до исчезновения в фильтрате реакции на Ca^{2+} . С этой целью трубку воронки споласкивают дистиллированной водой или HCl, помещают в пробирку приблизительно 5 мл фильтрата из-под воронки, разбавляют таким же количеством дистиллированной воды, добавляют 1 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, гидроксилламин, сульфид натрия и индикатор эрихром черный. Розовая и фиолетовая окраска свидетельствуют о неполном, голубая – о полном удалении из почвы кальция и магния.

После удаления из почвы кальция карбонатов ее насыщают барием, продолжая определение ЕКО, как при анализе карбонатных почв.

Рассчитывают $EKO_{ст}$ по формуле

$$EKO_{ст} \text{ ммоль(экв)/100г} = \frac{(V_1 - V) \times n \times V_0 \times 100}{V_{ал} \times m} \times K_w,$$

где V – объем NaOH, пошедшего на титрование H_2SO_4 в аликвоте фильтрата, мл;

V_1 – объем NaOH, пошедшего на титрование 25 мл H_2SO_4 , мл;
 n – концентрация NaOH, пошедшего на титрование H_2SO_4 в аликвоте фильтрата ммоль(экв)/мл;
 V_0 – объем 0,05 н H_2SO_4 , добавленный к насыщенной бариером навеске, мл;
 $V_{ал}$ – объем аликвоты фильтрата, мл;
 m – масса навески почвы, г;
 $K_{W>1}$ – коэффициент гигроскопичности.

Форма записи:

Почва, глубина, см	Навеска почвы, г, m	Объем 0,05 н H_2SO_4 , мл		Объем 0,05 н NaOH, пошедший, мл		ЕКО _{стм} - моль(экв)/10 г почвы
		добавленный к почве, V_0	взятый для контрольного титрования, $V_{ал}$	на титро- вание 25 мл H_2SO_4 , V_1	на титро- вание али- квоты фильтрата, V	

Реактивы:

1. Буферный раствор $BaCl_2 - Ba(CH_3COO)_2$ с pH 6,5. Навески 6,1 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и 6,8 г $Ba(CH_3COO)_2$ помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и растворяют в дистиллированной воде. Объем в колбе доводят дистиллированной водой до метки. Полученный раствор должен иметь pH 6,5.

2. 0,05 н раствор H_2SO_4 и готовят из фиксанала. Ампулу фиксанала, содержащую 0,1 моль(экв) H_2SO_4 разбивают на воронке, вставленной в мерную колбу вместимостью 2 л, тщательно обмывают из промывалки над воронкой стенки ампулы, доливают до метки дистиллированную воду и хорошо перемешивают.

3. 0,02-0,05 н раствор NaOH готовят разбавлением фиксанального 0,1 н раствора разбавлением в 5 и 2 раза соответственно.

4. Комбинированный индикатор Амилевского. Смешивают 1 часть 0,02%-ного раствора метилового красного с 2-мя частями 0,04%-ного бромэтилового раствора синего. Для приготовления метилового красного 0,1 г индикатора после растирания в агатовой ступке растворяют в 300 мл этилового спирта-ректификата. Добавляют 0,37 ммоль(экв) NaOH (7,4 мл 0,05 н раствора NaOH) и доводят объем дистиллированной водой до 500 мл. Для приготовления раствора бромэтилового синего 0,4 г индикатора растворяют в 208 мл этилового спирта-ректификата, добавляют 1208 мл 0,05 н раствора NaOH и доводят объем жидкости дистиллированной водой до 1 л.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ОБМЕННЫХ ОСНОВАНИЙ МЕТОДОМ КАППЕНА-ГИЛЬКОВИЦА

Для определения суммы обменных оснований может быть использован метод Каппена-Гильковица. В этом случае навеску почвы взбалтывают со строго отмеренным объемом титрованного 0,1 н раствора HCl. Суспензию фильтруют. Аликвоту фильтрата титруют 0,1 н раствором NaOH. Сумму обменных оснований находят по разности между количеством H^+ добавленным к навеске почвы

для вытеснения обменных оснований и количеством H^+ , оставшимся в растворе после взаимодействия с почвой.

Применение метода основано на допущениях, что при однократной обработки почвы 0,1 н раствором HCl ионы H^+ вытесняют из ППК все обменные основания и не разрушают ППК. Метод не используют, когда необходима полная оценка суммы обменных оснований.

Навеску почвы, взвешенную с точностью до 0,1 г массой 20 г (для чернозема – 10 г), пропущенной сквозь сито с ячейками в 1 мм, помещают в сухую коническую колбу и приливают пипеткой или с помощью бюретки 100 мл 0,1 н раствора HCl. Суспензию периодически взбалтывают в течение 1 часа и оставляют на сутки. Перед фильтрованием содержимое колбы снова взбалтывают.

Суспензию фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухую колбу, стараясь перенести на фильтр сразу всю почву. По окончании фильтрования отбирают две пробы пипеткой по 25 мл или 20 мл, помещают в сухие конические колбы на 100-150 мл и фильтруют с добавлением 2-3 капель фенолфталеина 0,1 н раствором NaOH до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Расчет проводят по формуле:

$$\sum \text{обм.осн. ммоль(экв)} / 100г = \frac{(V_1 - V) \times n \times V_0 \times 100}{V_{ал} \times m} \times K_w$$

где V – объем NaOH, пошедшего на титрование HCl в аликвоте фильтрата, мл;

V_1 – объем NaOH, пошедшего на титрование 100 мл HCl, мл;

n – концентрация NaOH, пошедшего на титрование HCl в аликвоте фильтрата ммоль(экв)/мл;

V_0 – объем 0,1 н HCl, добавленный к насыщенной бариет навеске, мл;

$V_{ал}$ – объем аликвоты фильтрата, мл;

m – масса навески почвы, г;

$K_{w>1}$ – коэффициент гигроскопичности.

Реактивы:

1. 0,1 н раствор HCl. Ампулу фиксанала разбивают, вставленной в мерную колбу вместимостью 1 л и доливают до метки дистиллированной водой, тщательно обмывая при этом ампулу. Закрывают колбу пробкой и хорошо перемешивают, многократно переворачивая колбу вверх дном.

2. 0,1 н раствор NaOH. Готовят из фиксанала.

3. 1%-ый раствор фенолфталеина. 1 г сухого реактива растворяют в 100 мл 60%-ного этилового спирта.

Форма записи:

Почва, Глубина, см	Навеска почвы, г, м	Объем 0,1 н HCl, мл		Объем 0,1 н NaOH, мл пошедший		$\Sigma_{\text{обм.осн}}$ ммоль(экв)/100 г
		добавленный к почве, V_0	взятый для контрольного титрования $V_{ал}$	на титрование 25 мл HCl, V_1	на титрование аликвоты фильтрата, V	

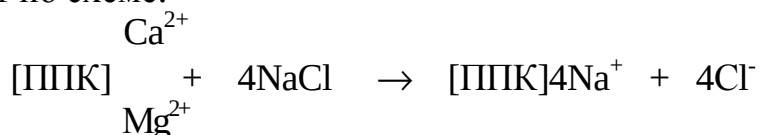
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В НЕКАРБОНАТНЫХ И НЕЗАСОЛЕННЫХ ПОЧВАХ

При анализе некарбонатных почв обменные основания вытесняют из ППК, обрабатывая навеску почву растворами солей – хлоридов или ацетатов. Чаше других используют аммонийные соли, но применяют и растворы натриевых солей.

Раствор NH_4Cl для вытеснения обменных оснований рекомендуется использовать при анализе почв насыщенных основаниями, а раствор ацетата аммония – для любых некарбонатных и засоленных почв.

В связи с тем, что при последующем комплексонометрическом определении кальция ион NH_4^+ препятствует увеличению pH до 12,5, обменные кальций и магний часто вытесняют из почвы 1 М раствором NaCl , хотя ион NH_4^+ быстрее вытеснит Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Вытеснение обменных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} хлористым натрием протекает по схеме:



Вытеснение Ca^{2+} и Mg^{2+} из почвы можно проводить ионом аммония. Который быстрее вытесняет обменные катионы, но в его присутствии труднее проводить комплексонометрическое определение Ca^{2+} , так как NH_4^+ мешает созданию сильнощелочной среды ($\text{pH} \geq 15$), необходимой для образования комплексонов кальция.

Выполнение определения: На аналитических весах в чашки объемом 100 мл отвешивают 1-10 г (для черноземов 2-5 г) почвы взятой с точностью до 0,1 г и пропущенной через сито с диаметром отверстий 1-2 мм. К навеске почвы приливают такое количество 1 М раствора NaCl (pH – 6,5 (pH проверить), чтобы раствор покрывал почву слоем в 1 см. Содержимое чашки хорошо перемешивают стеклянной палочкой, дают почве осесть и декантируют раствор через фильтр (диаметр 11-13 мм белая лента) в колбу вместимостью 500-700 мл.

Затем навеску почвы многократно заливают в чашке таким количеством 1М раствора NaCl , чтобы всю оставшуюся жидкость можно было слить на фильтр в один прием. Раствор каждый раз хорошо перемешивают с почвой. Новую порцию жидкости приливают на фильтр лишь тогда, когда через фильтр пройдет весь ранее вылитый на воронку раствор. Во избежание потери почвы и раствора носик чашки следует смазать вазелином. Когда объем фильтрата в колбе составит около 300 мл, делают пробу на полноту вытеснения кальция (который удаляется из почвы медленнее, чем магний).

Испытания на полноту вытеснения катионов производят одним из способов:

А). В чистую пробирку собирают под воронкой 1-2 мл фильтрата, приливают 1 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора (pH-10), добавляют несколько капель гидроксинамина и сульфида натрия, перемешивают, вносят металлоиндикатор эриохром черный. Синяя окраска указывает на отсутствие в

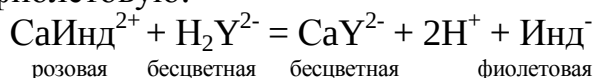
пробе Ca^{2+} . Одновременно для сравнения нужно сделать пробу в растворе NaCl .

Б). В пробирку с фильтратом прибавляют 5-6 капель 4 %-ного раствора аммония щавелевокислого $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ уксусную кислоту (10 %-ный раствор) до сильного запаха, нагревают до кипения содержимое пробирки, после чего просматривают раствор на темном фоне. При отсутствии осадка вытеснение прекращают.

Окончив вытеснение Ca^{2+} и Mg^{2+} , измеряют объем полученного фильтрата и доводят его дистиллированной водой до 300, 400 или 500 мл и т.д., после чего хорошо перемешивают.

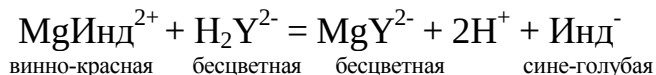
Комплексонометрическое определение обменных кальция и магния

Комплексонометрическое определение кальция основано на способности ЭДТА (Комплексона III) извлекать ион кальция из его растворенного окрашенного комплексного соединения с мурексидом вследствие чего розовая окраска раствора изменяется на фиолетовую:



Разрушение комплексного соединения мурексида с кальцием при pH раствора $\geq 12,5$.

Определение магния основано на свойствах ЭДТА извлекать магний из его окрашенного комплекса с металлоиндикаторами эриохромом черным, эриохромом синим и др.



Эта реакция протекает при pH 10.

Определение суммы кальция и магния: В коническую колбу вместимостью 250 мл помещают 50 мл полученного фильтрата прибавляют 2-3 капли 1% раствора Na_2S и 1-2 мл 5% раствора гидроксиламина солянокислого и тщательно перемешивают. Разбавляют содержимое колбы до 100 мл дистиллированной водой, приливают 10 мл хлоридноаммиачного буфера (pH 10), перемешивают, вносят 30-50 мг (на кончике шпателя) эриохрома черного и титруют 0,025 М раствором ЭДТА до изменения винно-красной окраски в сине-голубую.

Определение кальция: В коническую колбу вместимостью 250 мл берут пипеткой 50 мл фильтрата. Прибавляют 2-3 капли 1 %-ного раствора сульфида натрия (Na_2S) и 1-2 мл 5% раствора солянокислого гидроксиламина, перемешивают раствор. Разбавляют содержимое колбы до 100 мл дистиллированной водой и добавляют 2 мл 20% раствора KOH или KOH (*только к той пробе, которую собираются титровать немедленно*), чтобы обеспечить величину $\text{pH} \geq 12,5$. Прибавляют 30-50 мг (на кончике шпателя) мурексида, перемешивают и медленно титруют 0,025 М раствором ЭДТА при постоянном и энергичном перемешивании. Титрование проводят до изменения розовой окраски в фиолетовую. Титрование следует проводить «со свидетелем», в качестве которого используют перетитрованную пробу.

Определение магния: Содержание магния можно определить двумя путями:

1. Путем получения разности результатов титрования суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} и титрования кальция.

2. Путем определения магния в этом же пробе, где оттитрован кальций. Для этого в раствор бросают кусочек бумаги Конго красного и прибавляют при перемешивании разбавленный 1:1 раствор HCl до изменения окраски бумаги Конго в сине-фиолетовую ($\text{pH} = 3,0$). Подкисление раствора проводят для разрушения мурексида, чему способствует любое подогревание (до $40-50^\circ$). После обесцвечивания раствора, нейтрализуют избыток кислоты каплями 25% раствора NH_4OH до изменения окраски бумаги Конго в красный цвет, после чего приливают 10 мл хлоридно-аммиачной буферной смеси, чтобы создать среду $\text{pH} 10$. Вносят 30-50 мг индикатора эриохрома черного и медленно титруют 0,025 М раствором комплексона III при постоянном и энергичном взбалтывании до изменения винно-красной окраски в сине-голубую.

Рассчитывают содержание кальция и магния в 100 г по уравнению:

$$\text{Ca}^{2+} \text{ ммоль(экв)/100гпочвы} = \frac{V_1 \times M \times V_0 \times 2 \times 100}{V_{\text{ал}} \times m} \times K_w,$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ ммоль(экв)/100гпочвы} = \frac{V_2 \times M \times V_0 \times 2 \times 100}{V_{\text{ал}} \times m} \times K_w,$$

где V_1 и V_2 – объемы ЭДТА пошедшие соответственно на титрование кальция и магния, мл;

M – молярная концентрация ЭДТА, ммоль/мл;

V_0 – объем общего количества 1 М NaCl , добавленного к навеске почвы, мл;

$V_{\text{ал}}$ – анализируемый объем вытяжки, мл;

m – навеска почвы, г;

2 – коэффициент введен для того, чтобы перевести число ммоль элементов, в число ммоль эквивалентов Ca^{2+} и Mg^{2+} ;

$K_{w>1}$ – коэффициент гигроскопичности.

Чтобы получить массовую долю Ca^{2+} и Mg^{2+} в почве необходимо полученные результаты умножить соответственно на молярную массу ммоль эквивалента кальция (0,02 г/ммоль) и магния (0,012 г/ммоль):

$$\% \text{Ca} = \text{Ca}^{2+} \text{ ммоль (экв)/100 г} \times 0,02$$

$$\% \text{Mg} = \text{Mg}^{2+} \text{ ммоль (экв)/100 г} \times 0,012$$

Реактивы:

1. 1 М раствор NaCl в ммоль/мл, проверенный на отсутствие кальция и магния по эриохрому черному с хлоридно-аммиачным буфером, готовят из расчета 58,45 г NaCl на 1 л раствора;

2. Титрованный 0,025 М ЭДТА: 9,305 г ЭДТА растворяют в 1 л дистиллированной воды. Молярность приготовленного раствора устанавливают по фиксальному раствору цинка двуххлористого или магния сернокислого. Для этого в конические колбы емкостью 250 мл приливают (пипеткой) две пробы фиксального раствора ZnCl_2 или MgSO_4 по 10-25 мл. Разбавляют раствор в

колбе водой до 100 мл, приливают 10 мл хлоридно-аммиачной буферной смеси (цилиндром) (рН 10), вносят эриохром черный и титруют раствором комплексона до изменения винно-красной окраски раствора в сине-голубую. Молярность раствора рассчитывают по формуле:

$$M_1 = \frac{M_2 \times V_2}{V_1}$$

где M_1 – молярность раствора ЭДТА, ммоль/мл;

M_2 – молярность фиксального раствора $MgSO_4$, ммоль/мл;

V_1 – объем ЭДТА взятый для титрования, мл;

V_2 – объем фиксального раствора $MgSO_4$,

3. 1 % раствор Na_2S

4. 5 % раствор солянокислого гидроксиламина $NH_2OH \cdot HCl$

5. 20 % раствор $NaOH$ или KOH (20 г $NaOH$ растворяют в 100 мл H_2O)

6. Мурексид в виде сухой смеси с KCl или $NaCl$ (1:100)

7. Эриохром черный в виде смеси с KCl или $NaCl$ (1:100)

8. Соляная кислота, разбавленная 1:1

9. Индикаторная бумага Конго красного

10. Хлоридно-аммиачный буферный раствор с рН 10. 2,5 г NH_4Cl растворяют в 20 мл дистиллированной воды, приливают 40 мл 25 % раствора NH_4OH , разбавляют дистиллированной водой до 100 мл.

11. 25 % раствор NH_4OH .

Форма записи:

На- веска, г, м	Объем вытяжки, мл		Раствор ЭДТА			Ca^{2+}		Mg^{2+}	
	Общий, V_0	Взятый для ана- лиза, $V_{ал}$	М, мм ол ь/л	Объем, пошедший на титрование, мл		Ммоль (экв)/100 г почвы	%	Ммоль (экв)/100 г почвы	%
				Ca^{2+} , V_1	Mg^{2+} , V_2				

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В КАРБОНАТНЫХ ПОЧВАХ МЕТОДОМ ТЮРИНА В МОДИФИКАЦИИ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА

Определение обменных катионов в карбонатных почвах осложняется тем, что при взаимодействии этих почв с солевыми растворами происходит частичное растворение $CaCO_3$ и $MgCO_3$, что увеличивает результат определения. При взаимодействии карбонатной почвы с раствором $NaCl$ из почвы извлекаются не только обменные, но и карбонатные кальций и магний. Количество карбонатов определяют титрованием 0,02 н раствором HCl в отдельной пробе фильтрата. В другой пробе фильтрата определяют комплексометрически общее содержание кальция и магния. Количество обменных кальция и магния вычисляют по разности.

Выполнение определения: Навеску почвы 5 г, пропущенную через сито с отверстиями диаметром 1-2 мм, взятую с точностью 0,01 г помещают в колбу вместимостью 700 мл приливают 500 мл 1 М раствора $NaCl$ взбалтывают 5 мин и оставляют на сутки. На следующий день раствор отфильтровывают через сухой складчатый фильтр в сухую колбу. Для определения щелочности

фильтрата 100 мл вытяжки помещают в коническую колбу на 250 мл, прибавляют 1-2 капли метилоранжа и титруют 0,02 н раствором HCl до изменения желтой окраски в розово-оранжевую.

Рассчитывают содержание HCO_3^- по формуле:

$$\text{HCO}_3^- \text{ ммоль(экв)}/100\text{гпочвы} = \frac{V \times n \times V_0 \times 100}{V_{\text{ал}} \times m} \times K_w,$$

где V – объем HCl затраченный на титрование, мл;

n – молярная концентрация эквивалентов HCl, ммоль(экв)/мл;

V_0 – объем NaCl, добавленного к навеске почвы, мл;

$V_{\text{ал}}$ – аликвота фильтрата, взятая для определения, мл;

m – навеска почвы, г;

$K_{w>1}$ – коэффициент гигроскопичности.

Определяют в одной пробе фильтрата комплекснометрическим методом сумму Ca^{2+} и Mg^{2+} , в другой – кальций, как описано в предыдущей работе.

Расчет содержания кальция и магния в 100 г почвы проводят по уравнению:

$$\text{Ca}^{2+} \text{ ммоль(экв)}/100\text{гпочвы} = \frac{V_1 \times M \times V_0 \times 2 \times 100}{V_{\text{ал}} \times m} \times K_w,$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ ммоль(экв)}/100\text{гпочвы} = \frac{V_2 \times M \times V_0 \times 2 \times 100}{V_{\text{ал}} \times m} \times K_w,$$

где V_1 и V_2 – объемы ЭДТА пошедшие соответственно на титрование кальция и магния, мл;

M – молярная концентрация ЭДТА, ммоль/мл;

V_0 – объем общего количества воды, добавленного к навеске почвы, мл;

$V_{\text{ал}}$ – анализируемый объем вытяжки, мл;

m – навеска почвы, г;

2 – коэффициент введен для того чтобы перевести число ммолей элементов, в число ммолей эквивалентов Ca^{2+} и Mg^{2+} ;

$K_{w>1}$ – коэффициент гигроскопичности.

Чтобы получить массовую долю Ca^{2+} и Mg^{2+} в почве необходимо полученные результаты умножить соответственно на молярную массу ммоль эквивалента кальция (0,02 г/ммоль) и магния (0,012 г/ммоль):

$$\% \text{Ca} = \text{Ca}^{2+} \text{ ммоль (экв)}/100 \text{ г} \times 0,02$$

$$\% \text{Mg} = \text{Mg}^{2+} \text{ ммоль (экв)}/100 \text{ г} \times 0,012$$

Рассчитывают содержание ионов кальция и магния в ммоль(экв)/100 г почвы. От количества ммолей(экв) кальция вычитают полученное количество ммолей(экв) HCO_3^- . Разность соответствует количеству обменного кальция и магния в почве.

Реактивы:

1. 1 М раствор NaCl в ммоль/мл, проверенный на отсутствие кальция и магния по эриохрому черному с хлоридно-аммиачным буфером, готовят из расчета 58,45 г NaCl на 1 л раствора;

2. Титрованный 0,025 М ЭДТА: 9,305 г ЭДТА растворяют в 1 л дистиллированной воды. Молярность приготовленного раствора устанавливают по фиксальному раствору цинка хлористого или магния сернокислого. Для этого в конические колбы емкостью 250 мл приливают (пипеткой) две пробы

фиксанального раствора $ZnCl_2$ или $MgSO_4$ по 10-25 мл. Разбавляют раствор в колбе водой до 100 мл, приливают 10 мл хлоридно-аммиачной буферной смеси (цилиндром) (pH=10), вносят эриохром черный и титруют раствором комплекса до изменения винно-красной окраски раствора в сине-голубую. Молярность раствора рассчитывают по формуле:

$$M_1 = \frac{M_2 \times V_2}{V_1}$$

где M_1 – молярность раствора ЭДТА, моль/мл;

V_1 – объем ЭДТА взятый для титрования, мл.

3. 1 % раствор Na_2S
4. 5 % раствор солянокислого гидроксилamina $NH_2OH \cdot HCl$
5. 20 % раствор $NaOH$ или KOH (20 г $NaOH$ растворяют в 100 мл H_2O)
6. Мурексид в виде сухой смеси с KCl или $NaCl$ (1:100)
7. Эриохром черный в виде смеси с KCl или $NaCl$ (1:100)
8. Соляная кислота, разбавленная 1:1
9. Индикаторная бумага Конго красного
10. Хлоридно-аммиачный буферный раствор с pH 10. 2,5 г NH_4Cl растворяют в 20 мл дистиллированной воды, приливают 40 мл 25 % раствора NH_4OH , разбавляют дистиллированной водой до 100 мл.
11. 25 % раствор NH_4OH .
12. Раствор 0,02 н HCl . Готовят разбавлением 0,16 мл HCl (1,19) в 100 мл раствора или разбавлением фиксана 0,1 н в 5 раз. Для этого 20 мл 0,1 н раствора помещают бюреткой или пипеткой в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Молярность устанавливают по фиксаналу $NaOH$ или KOH в присутствии метилоранжа до перехода желтой окраски индикатора в оранжево-розовую;
13. 1% раствор метилового оранжевого.

Форма записи определения щелочности:

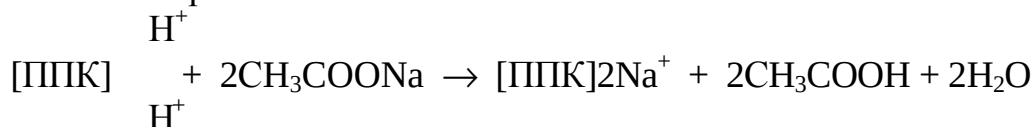
Название почвы	Глубина, см	Навеска почвы, г, m	Объем 1 н $NaCl$, мл		Раствор HCl		HCO_3^-
			Добавленный к навеске почвы V_0	Аликвота, $V_{ал}$	Концентрация, н, ммоль(экв)/мл	Объем, затраченный на титрование, V, мл	ммоль(экв)/100 г

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ (pH – ЗАВИСИМОЙ) КИСЛОТНОСТИ ПО КАППЕНУ

Гидролитическая кислотность связана с почвенными компонентами, проявляющими свойства слабых кислот, которые приобретают способность к диссоциации при повышенном значении pH и в этих условиях могут быть определены количественно.

В России гидролитическую или pH – зависимую кислотность определяют с помощью 1 М раствора CH_3COONa с pH 8,2 при *соотношении почва-раствор 1:2,5*.

При взаимодействии ацетата натрия с почвой происходит обмен ионов водорода ППК на натрий по схеме:



Образующуюся уксусную кислоту оттитровывают раствором 0,1 н NaOH. Таким образом определяют количество ионов водорода, соответствующее гидролитической кислотности.

Уксуснокислый натрий, как соль сильного основания и слабой кислоты в водном растворе гидролизуетсся с образованием ионов OH^- , вследствие чего раствор подщелачивается. В условиях щелочной среды усиливается диссоциация коллоидов ППК, а в раствор переходят не только ионы обменной кислотности, но и ионы водорода, более прочно связанные с коллоидным комплексом, поэтому гидролитическая кислотность больше обменной.

Гидролитическую кислотность обнаруживают многие почвы, не проявляющие собственно обменной кислотности. Эта кислотность менее вредна для растений, чем обменная кислотность, в связи с меньшей подвижностью ионов H^+ . Величину гидролитической кислотности H_Γ^+ используют для оценки общего содержания ионов H^+ в почве и расчетов степени насыщенности почв основаниями.

Выполнение определения: На технических весах отвешивают навеску воздушно сухой почвы 40 г, пропущенную сквозь сито с диаметром отверстий 1 мм, помещают в колбу вместимостью 250 мл, приливают 100 мл 1,0 М раствора CH_3COONa , закрывают колбу пробкой и взбалтывают в течение 1 часа (или после 3-минутного взбалтывания оставляют на ночь). Затем суспензию взбалтывают круговыми движениями и фильтруют через сухой складчатый фильтр с подкладкой. На фильтр стараются перенести всю почву.

Первые порции (около 10 мл) фильтрата выбрасывают. Если при фильтрации получают мутный раствор, его перефильтровывают. Затем *гидролитическая кислотность может быть определена двумя способами: титрованием аликвоты фильтрата раствором NaOH и измерением pH суспензии.*

Первый способ: аликвоту фильтрата 50 мл (берут пипеткой) помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют 0,1 М раствором NaOH (с точно установленной молярностью) до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Титрование проводят «со свидетелем». По количеству затраченной на титрование щелочи вычисляют величину гидролитической кислотности в ммольах H_Γ^+ на 100 г сухой почвы.

Рассчитывают по формуле:

$$\text{H}_\Gamma^+ \text{ ммоль(экв)/100г почвы} = \frac{V \times n \times V_0 \times 1,75 \times 100}{V_{\text{ал}} \times m} \times K_w,$$

где V – объем NaOH затраченный на титрование, мл;

n – молярная концентрация эквивалентов NaOH, ммоль(экв)/мл;

V_0 – объем CH_3COONa , добавленного к навеске почвы, мл;

$V_{\text{ал}}$ – аликвота фильтрата, взятая для определения, мл;

m – навеска почвы, г;

$K_{w>1}$ – коэффициент гигроскопичности.

Второй способ: в чистый сухой стаканчик вместимостью 50 мл помещают около 20 мл суспензии, в суспензию опускают стеклянный электрод и электрод сравнения и считывают величину pH со шкалы прибора не ранее чем, через минуту после погружения электродов.

Величину гидролитической кислотности находят по величине pH суспензии по таблице.

Реактивы:

1. 1,0 н раствор CH_3COONa с pH 8,3. Навеску ацетата натрия 82,0 г CH_3COONa или 136 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде, доводят объем до 1 л и измеряют pH. Величину pH доводят до 8,3 растворами HCl или NaOH с массовой долей 10 %. Контроль pH осуществляют с помощью фенолфталеина (раствор ацетата натрия при добавлении фенолфталеина должен иметь слабо-розовую окраску. Для получения раствора с необходимым pH можно использовать также 0,1 М растворы NaOH и HCl. При отсутствии окраски от фенолфталеина раствор титруют 1 М NaOH и на основании этого титрования добавляют нужное количество щелочи. При интенсивно красной окраске титруют 0,1 М раствором HCl до слабо-розовой окраски и добавляют в раствор необходимое количество кислоты. Раствор сохраняется плохо, поэтому его готовят непосредственно перед использованием.

2. 1% раствор фенолфталеина в этиловом спирте.

3. 0,1 М раствор NaOH готовят растворением 0,4 г NaOH в 100 мл воды без CO_2^- или ампулу фиксаналя разбивают на воронки $d = 15-17$ см вставляют в мерную колбу вместимостью 1 л и доливают до метки дистиллированной водой, тщательно обмывая при этом ампулу. Закрывают колбу пробкой и хорошо перемешивают, многократно переворачивая колбу вверх дном. Молярность устанавливают по фиксаналю кислоты в присутствии метилового оранжевого до перехода розовой окраски индикатора в желтую.

Форма записи:

Название почвы	Глубина, см	Навеска почвы, г, m	Объем 1 М н CH_3COONa , мл		Раствор NaOH		Hг^+ ммоль(экв)/100 г
			Добавленный к навеске почвы V_0	Аликвота, $V_{\text{ал}}$	Концентрация, н, ммоль(экв)/мл	Объем, затраченный на титрование, V, мл	

**ВЫЧИСЛЕНИЕ СТЕПЕНИ НАСЫЩЕННОСТИ ПОЧВ
ОСНОВАНИЯМИ**

Степень насыщенности почв основаниями это - отношение суммы обменных оснований с емкостью катионного обмена. Она показывает, какую часть всей емкости поглощения занимают обменные основания. Степень насыщенности основаниями -характерный показатель почвы. Он позволяет решать ряд вопросов мелиорации почв, например, известкование и фосфоритования почв.

Степень насыщенности выражают в процентах и обозначают буквой V. В почвах, не содержащих поглощенного водорода (сероземы, каштановые, бурые почвы, карбонатные черноземы) она равна 100%. В почвах с гидролитической кислотностью степень насыщенности основаниями меньше 100%.

Степень насыщенности почв основаниями вычисляют по формуле:

$$V\% = \frac{S}{S + H_g^+} \times 100$$

где V – степень насыщенность почв основаниями, %;

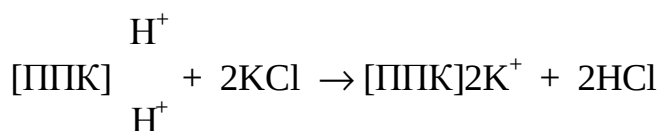
S – сумма обменных оснований ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+$), ммоль(экв)/100 г;

H_g^+ - гидролитическая кислотность, ммоль(экв)/100 г.

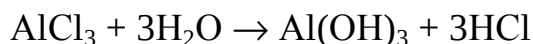
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ И ОБМЕННОГО АЛЮМИНИЯ ПО СОКОЛОВУ

Обменная кислотность обусловлена относительно сильными кислотными компонентами – главным образом ионами H^+ , Al^{3+} , которые компенсируют перманентные т.е. постоянные отрицательные заряды ППК. Принято считать, что перманентные заряды, будучи относительно сильными кислотами, легко вытесняются из ППК даже при низких значениях pH, свойственных кислым почвам. Эти ионы и обуславливают обменную кислотность. Ее определяют, обрабатывая навеску почвы растворами нейтральной соли KCl или NaCl. Вытеснение обменных катионов происходит при значениях pH, свойственных естественной почвы.

При действии на почву раствора нейтральной соли протекает реакция:



В некоторых случаях обменная кислотность обусловлена обменными ионами H^+ и ионами Al^{3+} (при pH < 5). Образующийся хлорид алюминия, как соль слабого основания и сильной кислоты, гидролизует по уравнению:



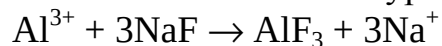
при этом раствор обогащается добавочным количеством водородных ионов.

Избыток Al^{3+} в почвенном растворе токсически действует на многие растения и микроорганизмы. Обменная кислотность считается самой вредной формой почвенной кислотности.

Выполнение определения: На технических весах отвешивают 100 г почвы, пропущенной сквозь сито с отверстиями диаметром 1 мм и помещают в колбу емкостью 500 мл. Приливают 250 мл 1,0 М раствора KCl, взбалтывают 1 час, затем фильтруют через складчатый фильтр. Берут пипеткой две пробы прозрачного фильтрата по 50 мл каждая в конические колбы вместимостью 250 мл. Содержимое обеих колб нагревают до удаления CO_2 .

В одну из колб прибавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют горячий раствор 0,02 М раствором NaOH до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Пошедшее на титрование этой пробы количество щелочи соответствует содержанию ммоль-эквивалентов $H^+ + Al^{3+}$, т.е. общей обменной кислотности.

В другую колбу прибавляют 3 мл 3,5% раствора фторида натрия для связывания алюминия в комплексный ион по уравнению:



Содержимое колбы хорошо перемешивают, дают осадку отстояться примерно 5 мин., прибавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют раствором 0,1 н щелочи, как и в первый раз до слабо розовой окраски не исчезающей в течение 1 мин. По результатам титрования узнают количество H^+ иона, перешедшего непосредственно в раствор.

По разности между объемами титрованного раствора NaOH, затраченного на первое и второе титрование, находят содержание водородных ионов эквивалентное содержанию подвижного алюминия. Обычно на второе титрование щелочи расходуется меньше, чем на первое. Когда подвижного алюминия в почве нет, на первое и второе титрование расходуется одинаковое количество титранта. Содержание подвижного алюминия вычисляют в миллимолях эквивалентов на 100 г почвы.

Рассчитывают по формуле:

$$H^+ \text{ ммоль(экв)}/100 \text{ г почвы} = \frac{V \times n \times V_0 \times 1,75 \times 100}{V_{ал} \times m} \times K_w,$$

где V – объем NaOH затраченный на титрование, мл;

n – молярная концентрация эквивалентов NaOH, ммоль(экв)/мл;

V_0 – объем 1 М KCl, добавленного к навеске почвы, мл;

$V_{ал}$ – аликвота фильтрата, взятая для определения, мл;

m – навеска почвы, г;

$K_{w>1}$ – коэффициент гигроскопичности.

Количество подвижного алюминия в ммоль-экв/100 г почвы рассчитывают по формуле:

$$Al^{3+} \text{ ммоль(экв)}/100 \text{ г почвы} = \frac{(V - V_1) \times n \times V_0 \times 1,75 \times 100}{V_{ал} \times m} \times K_w,$$

где V_1 – объем NaOH затраченный на второе титрование, мл, остальные обозначения те же, что и в первой формуле.

Содержание подвижного алюминия в мг/100 г почвы рассчитывают умножением количества ммоль-эквивалентов алюминия на молярную массу алюминия равную 9 мг/ммоль-экв.

$$Al^{3+} \text{ мг}/100 \text{ г} = Al^{3+} \text{ ммоль(экв)}/100 \text{ г} \cdot 9 \text{ мг/ммоль-экв}$$

Реактивы:

1. 1 М раствор KCl с pH 5.6-6.0: 75 г KCl растворяют в 300-400 мл дистиллированной воды, раствор фильтруют и объем доводят до 1 л.

Значение pH раствора должно соответствовать 5,6-6,0. Проверяют pH потенциометрически. Если pH меньше 5,6, раствор подщелачивают несколь-

кими каплями 10% раствора щелочи, если pH больше 6,0, подкисляют 10% раствором кислоты;

2. 0,02 М раствор NaOH. 0,08 г NaOH растворяют в 100 мл раствора, или разбавлением в 5 раз 0,1 н фиксанального раствора. Молярность устанавливают по фиксанальному H_2SO_4 в присутствии метилоранжа.

3. 0,1 % раствор фенолфталеина

4. 3,5 % раствор NaF 3,5 г фторида натрия растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Раствор должен давать с фенолфталеином слабо розовую окраску. При отсутствии таковой раствор подщелачивают 10% раствором щелочи, если окраска явно розовая, раствор нейтрализуют 10% раствором HCl.

Форма записи:

Название почвы	Глубина, см	Навеска почвы, г, m	Объем 1 М н KCl, мл		Концентрация NaOH, ммоль-экв/100 г.	Объем раствора NaOH, пошедший на титрование мл		Обменная кислотность ммоль(экв)/100 г	Содержание Al^{3+} , мг/100 г
			Добавленный к навеске почвы V_0	Аликвота, $V_{ал}$		$H^+ + Al^{3+}$ (V)	H^+ (V1)		

БУФЕРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЧВ

Буферность почв – это способность почвы поддерживать свойственную ей реакцию при добавлении кислоты или щелочи. Зависимость реакции водной суспензии почвы от количества добавленной к ней кислоты HCl или щелочи NaOH изображают графически в виде кривых буферности.

При действии на чистый песок воды величина pH не меняется (рис. 2) при добавлении небольшого количества кислоты значение pH резко изменяется до 1,5-2. Затем величина pH изменяется постепенно. При добавлении щелочи также наблюдается скачок pH. Значения pH на кривой буферности песка практически соответствует pH водных растворов кислоты или щелочи. Иная картина наблюдается при изучении буферности почв.

Дерново-подзолистая почва имеет более пологую, по сравнению с песком, кривую буферности т.е. при добавлении к почве кислоты или щелочи реакция среды меняется не так резко. В щелочном плече кривой различия выражены сильнее. Кривая буферности чернозема имеет еще более пологий характер, что говорит о незначительном изменении реакции при действии как кислоты, так и щелочи и свидетельствует о высокой буферной способности.

Буферность почвы имеет большое практическое значение. Малобуферные почвы характеризуются неустойчивой реакцией среды, быстро и значительно изменяющуюся при выпадении дождей, поливе, внесении удобрений и других воздействиях на нее. В ряде случаев это может отрицательно влиять на растения. Реакцию малобуферных почв легче сместить добавлением извести или пу-

тем кислования, но после мелиорации в таких почвах реакция среды быстрее возвращается к исходному состоянию, чем в почвах высокобуферных.

Почвы с высокой буферностью, обеспечивают стабильные условия реакции среды, но при благоприятной реакции среды они требуют более высоких доз мелиорирующих средств.

Определение буферности почв

Все методы определения буферности почв основаны на определении сдвига величины рН почв или почвенных суспензий при добавлении к ним кислот или щелочей. В качестве базисной кривой часто берут кривую титрования суспензии песка.

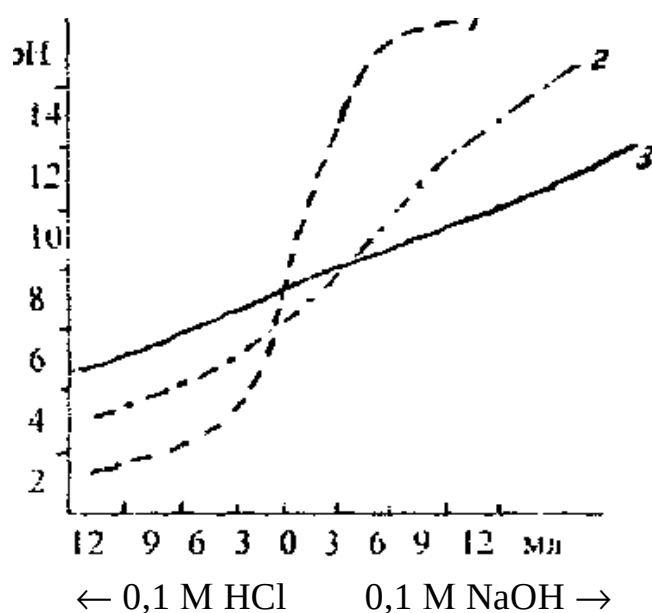
Определение буферности почвы по Аррениусу

Этот метод пригоден для определения буферной способности кислых, нейтральных и щелочных почв. Для анализа берут серию навесок почв и приливают растворы кислоты или щелочи различной концентрации. После наступления равновесия в суспензиях определяют величину рН. Количество прилитой кислоты или щелочи и соответствующие им значения рН наносят на график. Получают кривую зависимости ΔC -рН, т.е. кривую буферности почв и сравнивают ее с кривой буферности чистого песка.

На технических весах отвешивают 7 навесок почвы по 10 г и переносят их в плоскодонные колбы на 100 мл. Общее количество раствора (т.е. вода + кислота или вода + щелочь) должно быть постоянным, поэтому к навескам почвы приливают *бюреткой* различные количества дистиллированной воды. В первую колбу наливают только воду (25 мл), в следующие три колбы - 13, 19 и 22 мл воды и соответственно 12, 6, 3 мл 0,1Н НСl. В оставшиеся три колбы приливают 13, 19 и 22 мл воды и соответственно 12, 6 и 3 мл 0,1 н NaOH. Те же операции проводят и с чистым песком. Колбы плотно закрывают пробками и встряхивают на ротаторе в течение часа, после чего дают осесть крупным частицам суспензии и в надосадочной жидкости определяют величину рН. Результаты измерения записывают в таблицу.

№ образца	реактив	Приливо, мл						
		1	2	3	4	5	6	7
1	H ₂ O	16	19	22	25	22	19	16
	0,1 н NaOH	9	6	3	-	-	-	-
	0,1 н HCl	-	-	-	-	3	6	9
	рН							

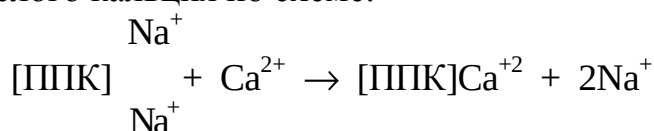
По результатам измерений строят график.



По оси абсцисс откладывают количество миллилитров добавленной кислоты или щелочи, а по оси ординат - соответствующие им величины pH (масштаб в 1 см - 2 мл HCl или NaOH; в 1 см - 1 ед. pH). Построив таким образом кривые, оценивают буферность почв по площадям буферности, которые определяют как площади между кривыми титрования почвы и песка.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО НАТРИЯ В СОЛОНЦЕВАТЫХ ПОЧВАХ ПО МЕТОДУ АНТИПОВА-КАРАТАЕВА И МАМАЕВОЙ

Метод основан на вытеснении из почвы обменного натрия насыщенным раствором сернокислого кальция по схеме:



Определение вытесненного натрия с пламенно-фотометрическим окончанием

Для вытеснения обменного натрия почву обрабатывают насыщенным раствором гипса. При использовании большого объема раствора $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, т.е. при широком соотношении почва-раствор, происходит практически полное вытеснение обменного натрия из почвы.

Выполнение определения: Навеску почвы 5-10 г (в зависимости от предполагаемого содержания натрия) помещают в коническую колбу вместимостью 250-300 мл и заливают 200 мл раствора гипса, колбу закрывают пробкой и оставляют на 18-20 часов. В течение дня содержимое колбы несколько раз взбалтывают.

На следующий день вытяжку фильтруют через простой фильтр. В фильтрате определяют натрий на пламенном фотометре.

Следует иметь в виду, что при содержании в почве большого количества воднорастворимых солей их необходимо отмыть. Для этого 5-10 г почвы помещают в коническую колбу на 250 мл, заливают ее водой в соотношении почвы к воде 1:5, содержимое колбы взбалтывают 3 мин, отфильтровывают. Затем почву следует подсушить. Подсушенную почву вместе с фильтратом переносят в чистую колбу вытесняют натрий так, как было описано для незасоленных почв.

Далее определяют содержание обменного натрия методом фотометрии пламени к выполнению измерений приступают только после стабилизации работы прибора, давление газа и воздуха, выбора параметров чувствительности.

Стандартные растворы наливают в стеклянные или полиэтиленовые стаканчики. Прибор настраивают на определение натрия и берут по шкале отсчеты, характеризующие интенсивность излучения определяемого элемента сначала в эталонных, а затем в испытуемых растворах. Так как эталонные растворы вводят в распылитель в порядке увеличения концентрации определяемого элемента, распылитель при переходе от одного раствора к другому водой не промывают. Перед анализом испытуемых растворов распылитель промывают дистиллированной водой и эту операцию повторяют после анализа каждого из испытуемых растворов. Концентрацию элемента в испытуемых растворах находят по градуировочным кривым, которые строят в координатах: отсчет по шкале прибора – концентрация элемента.

Содержимое обменного натрия вычисляют по формуле:

$$Na^+_{мг/100гпочвы} = \frac{c \times V_0 \times 100}{m \times K_w \times 1000},$$

где c – концентрация Na^+ , мг/л вытяжки, найденная по калибровочному графику;

V_0 – объем насыщенного раствора $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, добавленного к почве мл;

1000 – коэффициент пересчета концентрации в мл;

m – масса воздушно-сухой почвы, г;

100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы;

$K_{w<1}$ – коэффициент гигроскопичности.

Содержание Na^+ в молях-эквивалентах будет равно:

$$Na^+_{ммоль(экв)/100гпочвы} = \frac{Na^+_{мг/100г}}{23_{мг/ммоль}},$$

где 23 – молярная масса эквивалента натрия в мг/ммоль.

Реактивы:

1. Насыщенный раствор гипса готовят растворением 3-4 г $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в 1 л дистиллированной воды при температуре 40-50°C. Фильтрат должен быть совершенно прозрачным, поэтому раствор фильтруют.

2. Приготовление серии эталонных растворов:

а) Сначала готовят концентрированный стандартный раствор, растворяя 2,542 г (отвешивают на аналитических весах) $NaCl$ (х.ч.). Навеску переносят в литровую колбу, растворяют ее в небольшом количестве того раствора, на котором готовят вытяжку и этим же раствором доливают содержимое колбы до метки и перемешивают. Полученный раствор имеет концентрацию 1 мг Na^+ в 1 мл.

б) Приготавливают серию стандартных растворов. В мерные колбы на 200 мл приливают бюреткой 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 16; 20 мл концентрированного

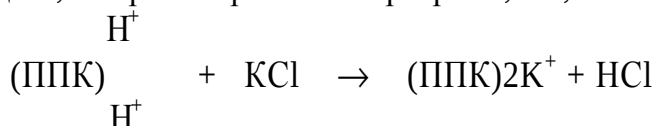
стандартного раствора, содержимое колб доводят до метки раствором гипса. В колбах получают растворы следующих концентраций (мг/л Na^+): 2,5; 5,0; 10; 20; 30; 50; 80; 100.

Форма записи:

Глубина, см	Навеска почвы, г, м	Объем рас- твора $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, добавленного к почве, мл, V_0	Отсчет по шка- ле при- бора	Концентрация Na^+ в анализи- руемом раство- ре, мг/л, с	Концентрация Na^+ в почве	
					мг/100 г	ммоль(экв)/100 г

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH СОЛЕВОЙ ВЫТЯЖКИ ПОТЕНЦИОНОМЕРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Определение pH солевой вытяжки основано на вытеснении обменного водорода 1,0 Н раствором KCl при pH 5,6-6,0 по схеме:



По величине pH солевой вытяжки выявляют степень кислотности почв и в зависимости от нее устанавливают дозы извести, при мелиорации кислых почв.

Чаще всего pH измеряют в почвенных суспензиях, приготовленных из воздушно-сухих почвенных проб. В качестве стандартного соотношения при измерении pH принято соотношение почва: 1 М KCl равное 1:2,5.

Выполнение определения: Навеску почвы, пропущенную через сито с диаметром отверстий в 1-2 мм, массой взвешивают на весах с точностью 0,1 г. Помещают в чистый стакан вместимостью 50 мл приливают 40 мл 1 М раствора KCl, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на 18-24 часа. По истечении срока отстаивания определяют pH в отстоянной жидкости потенциометрически.

Реактивы:

1. 1 М раствор KCl с pH 5,6-6,0: на технических весах отвешивают 75 г KCl и растворяют в 1 л дистиллированной воды. pH раствора KCl устанавливают на потенциометре. Если pH меньше 5,6, раствор подщелачивают несколькими каплями 10% щелочи; если pH больше 6,0, подкисляют 10 % HCl до заданной величины.

В зависимости от величины pH реакция почвы может быть следующей:

Реакция почвы	pH
Очень сильноокислая	3.0
Сильнокислая	4.0
Кислая	5.0
Слабокислая	6.0
Нейтральная	7.0
Слабощелочная	8.0
Щелочная	9.0

Величина pH_{KCl} зависит как от актуальной, так и от обменной кислотности. Значения pH_{KCl} могут быть на 1,5-2 единицы ниже, чем pH_{H_2O} .

Литература:

1. Агрохимические методы исследования почв / под ред. А.В. Соколова . – М. : Наука, 1975. – 656 с.
2. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв / Е.В. Аринушкина . М. : 1970, - 487 с.
3. Растворова О.Г. Химический анализ почв / О.Г. Растворова, Д.Б. Андреев, Э.И. Гогарина, Г.А. Косаткин, Н.Н. Федорова . С.-П. : С.-П. ун-т, 1995. – 262 с.
4. Воробьева Е.Н. Химический анализ почв / Е.Н. Воробьева . М. : МГУ. 2000. – с.
5. Теория и практика химического анализа почв / под ред. Л.Н. Воробьева. – М.: ГЕОС, 2006. – 400 с.