Л.А. Воробьева

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

Рекомендовано Министерством общего и профессионального образования Российской Федерации в качестве учебника для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению и специальности «Почвоведение»

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1998

УДК 631
ББК 40.3
В 75

Рецензенты:

кафедра почвоведения и географии почв
Санкт-Петербургского государственного университета;
доктор сельскохозяйственных наук **Н.Б. Хитров**

Воробьева Л.А.

В 75 Химический анализ почв: Учебник. — М.: Изд-во МГУ, 1998. — 272 с. — ISBN 5-211-03973-4

В учебнике рассмотрены особенности почвы как объекта химического анализа и показатели химических свойств почв и химических почвенных процессов, теоретически обоснованы приемы исследования химического состояния почв и интерпретации полученных результатов. Охарактеризованы показатели и методы определения элементного, вещественного, группового и фракционного состава почв, показатели и способы оценки подвижности соединений химических элементов в почвах, показатели и методы оценки кислотно-основных и катионообменных свойств почв.

Для студентов почвоведов, экологов, агрохимиков, для аспирантов и специалистов, работающих в области исследования химического состояния почв.

УДК 631
ББК 40.3

Vorobyova L.A.

Chemical analysis of soils: Textbook. — Moscow University Press, 1998. — 272 p.

This textbook presents the soil as an object of chemical analysis. The indexes of soil chemical properties and processes are decribed, the ways of investigation of soil chemical status and interpretation of obtained results are theoretically based. Indexes and determination methods for the composition of elements, substances, groups and fractions of substances, as well as indexes and methods of evaluating of the chemical substances mobility in soils and acid-alkaline and cation-exchange properties of soils are characterized.

For students, specializing in pedology, ecology, agrochemistry, for post-graduate students and specialists studying chemical properties of soils.

ISBN 5-211-03973-4

© Л.А. Воробьева, 1998

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

Химический анализ почв является одним из наиболее важных средств познания природы, генезиса и плодородия почв. Классификация и диагностика почв, оценка их мелиоративных особенностей и плодородия, оценка пригодности почв для использования в сельском хозяйстве, инженерно-строительных, коммунальных и иных целях в той или иной мере базируются на результатах химического анализа почв.

Благодаря большому значению химического анализа в изучении почв ему на всех этапах развития почвоведения уделялось много внимания. Разработка теоретических основ химического анализа и химической характеристики почв связана с именами А.Н. Сабанина, И.Н. Антипова-Каратаева, И.В. Тюрина, Н.П. Ремезова, В.А. Чернова, В.В. Пономаревой, А.В. Соколова, Д.Л. Аскинази, Н.И. Горбунова, Е.В. Аринушкиной и многих других исследователей. Их именами называют разработанные ими методы анализа. Например, гумус в почвах определяют по Тюрину, обменные водород и алюминий — по Соколову, степень подвижности фосфатов — по Карпинскому и пр.

С именами Н.Г. Зырина, Д.Н. Иванова, А.И. Обухова и других исследователей связана инструментализация химического анализа почв. Она позволила ускорить темпы исследований, сделать их более объективными, расширить круг решаемых задач.

Но безусловно особый вклад в развитие теоретических основ и методов исследования почв внес К.К. Гедройц. В 1909 г. К.К. Гедройц опубликовал краткое руководство по химическому анализу почв, в 1923 г. вышла в свет его книга «Химический анализ почв», которая неоднократно переиздавалась и не утратила своего значения до наших дней. В ней не только систематизированы и теоретически обоснованы методы анализа почв, но оценено влияние различных факторов на результаты анализов, рассмотрены основы их интерпретации.

Современный этап развития химического анализа почв имеет свои особенности. В настоящее время большое внимание уделяется теоретическому обоснованию методов исследования химического состояния почв и совершенствованию приемов интерпретации полученных результатов. Разработка этих вопросов во многом основывается на применении

аппарата химической термодинамики, и в частности теории химических равновесий, к исследованию почв, т.е. базируется на тех законах, которые студенты изучают в курсах аналитической и физической химии.

Использование термодинамических уравнений химических и физико-химических равновесий и их констант позволяет моделировать почвенные процессы, способствует выявлению механизмов их проявления, тем самым позволяя более объективно интерпретировать результаты исследования почвенных систем.

В Московском университете первый курс лекций по химическому анализу почв читал проф. Е.П. Троицкий, затем проф. Е.В. Аринушкина. В 1949–1952 гг. Е.В. Аринушкиной выпущены учебные пособия по химическому анализу почв, которые в 1961–1970 гг. переиздавались. Будучи заведующим кафедрой химии почв, много внимания развитию и инструментализации практикума по химическому анализу почв уделял проф. Н.Г. Зырин.

Автор данного учебника много лет читает лекции и руководит работой практикума по химическому анализу почв для студентов факультета почвоведения МГУ. На основе прочитанного курса были написаны «Лекции по химическому анализу почв» (1978) и настоящий учебник.

В основу построения учебника положена система показателей химических свойств почв. В каждой из его глав рассматриваются показатели и методы оценки одного из свойств почв. При изложении материала предполагалось, что читателю известны основы теории классической аналитической химии и методов количественного анализа — химических и инструментальных. В учебнике рассматриваются лишь те аспекты теории методов, которые необходимы для понимания особенностей анализа почв.

Автор признателен сотрудникам практикума по химическому анализу почв кандидатам биол. наук Т.А. Рудаковой, О.А. Амельянчик, Г.И. Глебовой, О.В. Лопухиной за помощь в работе, а также А.В. Горобцу за помощь в подготовке рукописи к печати. Автор благодарен доктору сельскохозяйственных наук Ю.Н. Водяницкому за полезные советы.

Автор глубоко признателен рецензентам — доценту О.Г. Растворовой и другим сотрудникам кафедры почвоведения и географии почв Санкт-Петербургского государственного университета, руководимой профессором Б.Ф. Апариным, и зав. отделом генезиса и мелиорации засоленных почв Почвенного института им. В.В. Докучаева доктору сельскохозяйственных наук Н.Б. Хитрову за проявленный интерес к учебнику и ценные замечания по его содержанию.

Автор будет благодарен за любые замечания, сделанные по содержанию учебника.

ГЛАВА 1

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЧВ. ПОНЯТИЯ И ПОКАЗАТЕЛИ

Химическая характеристика почв имеет особое значение в решении практически любых проблем почвоведения, агрохимии, мелиорации. Изменение свойств почв в процессе их естественного развития, сельскохозяйственного использования, мелиорации, антропогенного загрязнения делает необходимым контроль химического состояния почв и прогноз его изменения, основу которых составляют результаты химических анализов почв.

1.1. Понятия и термины

Оценивая химические свойства почв и химические почвенные процессы, можно получить представление о химическом состоянии почвы. Термин «состояние» по отношению к почвам применяли Н.М. Сибирцев (1900) и К.К. Гедройц. К.К. Гедройц (1906) писал, что конечная цель изучения почвенной системы, как и всякой иной, заключается в том, чтобы уметь определять ее состояние при данных внешних условиях.

Химическое состояние почвы можно рассматривать как совокупность химических свойств почвы и протекающих в ней процессов. Количественное и (или) качественное описание химического состояния почвы представляет собой *химическую характеристику почвы.*

Количественное описание химических свойств почв и химических почвенных процессов осуществляют с помощью разнообразных величин, или показателей химического состояния почв. В качестве *показателей химического состояния почв* рассматривают определяемые или расчетные величины, с помощью которых можно оценить химические свойства почвы или протекающие в ней химические процессы. Анализируя почву, находят уровни, или величины показателей, характеризующих ее свойства и протекающие в ней химические процессы.

Показателями химического состояния почв являются, например, массовая доля гумуса в почве, pH водной или солевой почвенных суспензий, массовая доля подвижных соединений химических элементов в почве и многие другие. Величины этих показателей определяют, проводя химический анализ почв. В качестве показателей, получаемых расчетным путем, можно назвать, например, степень насыщенности почвы основаниями. Степень насыщенности почвы основаниями рассчитывают по результатам определения гидролитической кислотности и суммы обменных оснований.

1.2. Особенности почвы как объекта химического исследования и показатели химического состояния почв

Почву можно рассматривать как сложную химическую систему, изучение свойств которой проводят на разных уровнях. Почву изучают как природное образование, состоящее из атомов различных химических элементов, и в процессе исследования определяют их содержание. Это атомный или элементный уровень изучения состава почв. В то же время почвоведы ставят перед собой более сложные задачи и изучают состав почв на более высоких уровнях (ионном, молекулярном и пр.).

Почва — сложный объект исследования. Сложность исследования химического состояния почв обусловлена особенностями их химических свойств и связана с необходимостью получения информации, адекватно отражающей свойства нативных почв и обеспечивающей наиболее рациональное решение как теоретических вопросов почвоведения, так и вопросов практического использования почв. Для количественного описания химического состояния почв используют широкий набор показателей. В него входят показатели, определяемые при анализе практически любых объектов и разработанные специально для исследования почв. Например, валовое (общее) содержание железа, марганца, фосфора, кремния, углерода металлурги определяют в чугуне и стали, а почвоведы в почвах. Специфическими показателями, разработанными специально для оценки химического состояния почв, являются, например, обменная и гидролитическая кислотность, показатели группового и фракционного состава гумуса, степень насыщенности почв основаниями и др.

Набор и соподчиненность показателей химического состояния почв обусловлены особенностями почвы как химической системы и как объекта практического использования. Особенностями почвы как химической системы является гетерогенность,

полихимизм, дисперсность, неоднородность, изменение и динамика свойств, буферность и др. В качестве особенности почвы как объекта производства, влияющей на специфику анализа, можно рассматривать необходимость оптимизации свойств почвы.

Полихимизм почв. В почвах один и тот же химический элемент может входить в состав разнообразных соединений: легкорастворимых солей, сложных алюмосиликатов, органоминеральных веществ. Эти компоненты обладают разными свойствами, от которых, в частности, зависит способность химического элемента переходить из твердых фаз почвы в жидкую, мигрировать в профиле почвы и в ландшафте, потребляться растениями и т.п. Поэтому в химическом анализе почв определяют не только общее содержание химических элементов, но и показатели, характеризующие состав и содержание индивидуальных химических соединений или групп соединений, обладающих близкими свойствами. Эти показатели позволяют диагностировать почвенные процессы, исследовать трансформацию химического элемента в процессе почвообразования, при внесении удобрений и техногенном загрязнении, оценивать плодородие и мелиоративные особенности почв.

Гетерогенность почв. В составе почвы выделяют твердую, жидкую, газовую фазы. К.К. Гедройц еще в 1906 г. писал, что для определения состояния почвенной системы необходимо изучать ее твердые фазы и приступить к систематическому изучению жидкой фазы в зависимости, в частности, от парциального давления CO_2 в почвенном воздухе. В настоящее время при исследовании химического состояния почвы и отдельных ее компонентов определяют показатели, характеризующие не только почву в целом, но и ее отдельные фазы. Более того, разработаны математические модели, позволяющие, например, оценить взаимосвязь уровней парциального давления диоксида углерода в почвенном воздухе, pH, карбонатной щелочности и концентрации кальция в почвенном растворе.

Полидисперсность почв. Твердые фазы почвы состоят из частиц разного размера от крупинок песка до коллоидных частиц диаметром в несколько микрометров. Они неодинаковы по составу и обладают разными свойствами. При специальных исследованиях генезиса почв определяют показатели химического состава и других свойств отдельных гранулометрических фракций.

С дисперсностью почв в какой-то мере связана их способность к ионному обмену, которая в свою очередь характеризуется специфическим набором показателей — емкостью катионного и анионного обмена, составом обменных катионов и пр. От уровней этих показателей зависят многие химические и физические свойства почв.

Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства почв. В состав почв входят компоненты, проявляющие свойства кислот и оснований, окислителей и восстановителей. При решении разнообразных теоретических и прикладных проблем почвоведения, агрохимии, мелиорации определяют показатели, характеризующие кислотность и щелочность почв, их окислительно-восстановительное состояние.

Неоднородность, вариабельность, динамика, буферность химических свойств почв. Свойства почв неодинаковы даже в пределах одного и того же генетического горизонта. При исследовании процессов формирования почвенного профиля оценивают химические свойства отдельных элементов организации почвенной массы (кутан, педов и пр.).

Свойства почв варьируют в пространстве, изменяются во времени и в то же время почвы обладают способностью противостоять изменению своих свойств, т. е. проявляют буферность. Разработаны показатели и способы характеристики вариабельности, динамики, буферности свойств почв.

Изменение свойств почв. В почвах непрерывно протекают разнообразные процессы, которые приводят к изменению химических свойств почв. Практическое применение находят показатели, характеризующие направление, степень выраженности, скорости протекающих в почвах процессов; исследуются динамика изменения свойств почв и их режимы. Могут изменяться химические свойства даже изолированных почвенных проб при их высушивании, растирании, просто при хранении. Многочисленными исследованиями показано, что высушивание почвенных проб влияет на результаты определения pH, гидролитической кислотности, подвижных соединений азота, фосфора, калия и пр. В качестве примера рассмотрим результаты определения калия, переходящего в 1 М CH_3COONH_4-вытяжку из не получавшего калийных удобрений сильновыщелоченного чернозема. Анализировались почвенные пробы с естественной влажностью и высушенные до воздушно-сухого состояния. Приведенные в табл. 1 результаты показывают, что высушивание увеличивает подвижность калия, оказывая наиболее сильное влияние на состояние калия в горизонтах, которые не подвергаются высушиванию в реальных почвенных условиях.

Высушивание почвенных проб из пахотного горизонта увеличило содержание подвижного, переходящего в 1 М CH_3COONH_4-вытяжку калия с 10,3 до 12,9 мг/100 г почвы. В то же время высушивание пробы из подпахотного горизонта (25—35 см) увеличило содержание подвижного калия в 2 раза, а проб из горизонта, залегающего на глубине 75—85 см — почти в 4 раза.

Таблица 1

Результаты определения калия, извлекаемого 1 М раствором CH_3COONH_4

Горизонт	Глубина пробы, см	K, мг/100 г почвы	
		влажные пробы	воздушно-сухие пробы
Апах.	0–20	10,3	12,9
А	25–35	5,5	11,6
ВС	75–85	3,5	13,1

Возможное изменение свойств почвенных проб необходимо принимать во внимание при оценке химического состояния реальных почв.

Разнокачественность состава почв. Разные типы и даже виды и разновидности почв могут иметь столь разные свойства, что для их химической характеристики используют не только разные аналитические приемы, но и разные наборы показателей. Например, в подзолистых, дерново-подзолистых, серых лесных почвах, как правило, определяют pH водных и солевых суспензий, обменную и гидролитическую кислотность, обменные основания вытесняют из почв водными растворами солей. В то же время при анализе засоленных почв определяют pH только водных суспензий, а вместо показателей кислотности — общую, карбонатную и другие виды щелочности. Обменные основания в засоленных почвах невозможно определить простым вытеснением их из почвы водными растворами солей без использования специальных аналитических приемов.

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

1.3. Системы показателей химического состояния почв

Как отмечалось в предыдущем разделе, для описания химических свойств почв и химических почвенных процессов используются разнообразные показатели. Набор используемых показателей химического состояния почв не является неизменным. По мере развития представлений о химии почв и расширения круга решаемых задач набор их увеличивается. Так, в 1929–1930 гг. Н.П. Ремезов ввел в практику исследования почв определение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП)

как показателя окислительно-восстановительных свойств почв. А в конце семидесятых годов В.И. Савич обосновывает введение еще двух показателей — окислительно-восстановительной емкости и окислительно-восстановительной буферности почв. Опасность подкисления почв, вызываемого техногенными кислыми осадками, привела к увеличению числа часто определяемых показателей кислотно-основных свойств почв.

Ориентироваться в показателях, суметь выбрать тот из них, определение которого позволит наилучшим образом и с наименьшими затратами решить поставленную задачу, бывает нелегко не только студенту. Трудность выбора усугубляется тем обстоятельством, что одна и та же проблема может быть решена с помощью разных показателей и в то же время один какой-либо показатель может быть использован в разных целях.

Чтобы почвоведы, агрохимики, мелиораторы могли ориентироваться в многообразии понятий, терминов, показателей, а также для установления связей между ними, необходима их систематизация. Известно, что успехи и эффективность использования достижений любой науки зависят от разработанности понятийно-терминологического аппарата и системы показателей, позволяющих согласованно оценивать свойства и трансформацию объекта.

Систематизация показателей может быть основана на разных принципах, и несомненно любая классификация в той или иной мере условна. Однако в тех случаях, когда в основе их разработки лежит системный подход, ориентирующий на раскрытие целостности или внутреннего единства системы, классификации являются полезным средством для установления связей между понятиями или объектами, составляющими систему.

В химии почв предложена общая система, объединяющая все показатели, с помощью которых характеризуют химические свойства почв и химические почвенные процессы. В общей системе все известные показатели химического состояния почв разделены на две большие группы. В одной объединены показатели химических свойств почв, в другой — показатели химических почвенных процессов. Показатели первой группы позволяют получить статическую характеристику химических свойств почв на момент исследования. Показатели второй группы отражают степень выраженности, скорость природных и антропогенных химических почвенных процессов. Каждая из групп включает подгруппы, в которых представлены показатели, характеризующие одно из свойств почвы или степень выраженности, скорость процесса. В самом общем виде эта система может быть представлена следующим образом:

Система показателей химического состояния почв

Группа 1. Показатели свойств почв и почвенных компонентов

Подгруппы:

1. Показатели состава почв и почвенных компонентов;

2. Показатели подвижности химических элементов в почвах;

3. Показатели кислотно-основных свойств почв;

4. Показатели ионообменных и коллоидно-химических свойств почв;

5. Показатели окислительно-восстановительных свойств почв;

6. Показатели каталитических свойств почв;

Группа 2. Показатели химических почвенных процессов

Подгруппы:

1. Показатели направления и степени выраженности процесса;

2. Показатели скорости процесса.

Однако при решении конкретных задач удобнее пользоваться не общей, а частными системами. Частные системы включают показатели, которые находятся в определенных соотношениях и позволяют в конечном итоге получить целостное представление о химии отдельных почвенных компонентов, о химическом состоянии той или иной группы почв, отдельном свойстве почвы или почвенном процессе. В качестве частной системы можно рассматривать любую подгруппу показателей общей системы, так как каждая из подгрупп представлена совокупностью взаимосвязанных показателей, которая позволяет получить целостное представление об отдельном свойстве почвы или почвенном процессе. Кроме того, разработаны самостоятельные частные системы, составленные из показателей разных подгрупп, например — система показателей гумусного состояния почв, система показателей химического состояния засоленных почв и др.

Удобны для работы наборы показателей целевого назначения. В них объединяют показатели, которые необходимы и достаточны для решения конкретных проблем, связанных с исследованием или практическим использованием почв. Например, составлены перечни показателей, определение которых необходимо для оценки степени окультуренности почв, для выбора мероприятий при мелиорации солонцовых почв и другие.

1.4. Принципы определения и интерпретации уровней показателей

Результаты анализа почв, или найденные в процессе анализа уровни показателей, содержат информацию о свойствах почв и почвенных процессах и на этой основе позволяют решить стоящую перед исследователем задачу. Поэтому исключительно важно

уметь извлекать из результатов анализа объективную и возможно большую информацию или владеть приемами интерпретации результатов анализов. К сожалению, обоснованная теория и приемы интерпретации результатов анализа разработаны слабо. Одни и те же результаты исследований разные школы почвоведов могут интерпретировать по-разному. Примером может служить исследование природы почвенной кислотности. Одна группа почвоведов трактовала результаты исследований в пользу водородной, вторая — в пользу алюминиевой природы почвенной кислотности. При интерпретации результатов анализа большое значение имеет интуиция исследователя, его способность проникнуть в суть явления, основанная на предшествующем опыте и научных знаниях.

Приемы интерпретации уровней показателей зависят от методов их определения. Эти методы можно разделить на две группы. Методы первой группы позволяют без изменения химического состояния почвы оценить ее свойства. Например, в полевых условиях путем потенциометрических измерений можно оценить окислительно-восстановительный потенциал почвы.

Вторую группу составляют методы, в основе которых лежит химическая обработка анализируемой почвенной пробы. Цель этой обработки — либо воспроизвести химические равновесия, которые осуществляются в реальной почве, либо заведомо нарушить сложившиеся в почвах взаимосвязи и извлечь из почвы компонент, количество которого, по мнению исследователя, позволяет оценить химическое свойство почвы или протекающий в ней процесс. Именно этот этап аналитического процесса — химическая обработка навески почвы — отражает главную особенность метода исследования и обусловливает приемы интерпретации уровней большинства определяемых показателей.

При проведении анализов навеску почвы, как правило, обрабатывают водой, растворами солей, кислот, комплексообразующих реагентов или оснований. Чтобы по результатам анализов полученных систем составить адекватное представление о химическом состоянии исследуемой почвы и избежать ошибок в интерпретации результатов анализов, необходимо четко представлять соотношение процессов, которые происходят в почве в реальных условиях и в навеске почвы при ее обработке химическими реагентами. Если процессы, которые осуществляются в лабораторной колбе при анализе почвы, соответствуют реальным, можно надеяться, что полученный результат анализа будет отражать свойства реальной почвы. Если в анализируемой системе протекают процессы, сопутствующие реальным, и они влияют на результат анализа, это влияние тем или иным способом необходимо принимать во внимание при его интерпретации. В противном случае можно сделать ошибочные выводы.

Размеры и объективность информации о химическом состоянии почв, получаемой по результатам их химических анализов, зависят от степени соответствия представлений исследователя о свойствах почв и механизмах почвенных процессов их реальному проявлению. Развитие представлений о химическом состоянии почв должно приводить к развитию и даже к изменению принципов интерпретации результатов их химических анализов. Объективная оценка процессов, происходящих в почве в природных условиях и в навеске почвы при ее обработке различными растворителями, поможет избежать ошибок в интерпретации результатов анализа почв. Это положение будет проиллюстрировано двумя примерами.

При определении гумуса методом Тюрина органическое вещество почвы окисляют сернокислым раствором дихромата калия. По количеству $Cr_2O_7^{2-}$, пошедшему на это окисление, оценивают содержание углерода органических соединений и затем расчетным путем находят содержание гумуса в почве. Однако в связи с тем, что, взаимодействуя с почвой, дихромат калия реагирует не только с углеродом органических соединений, но и с другими почвенными компонентами, при интерпретации результатов анализа необходимо принимать во внимание влияющие на них сопутствующие процессы:

1) взаимодействие дихромат-иона с входящим в состав гумуса водородом;

2) взаимодействие дихромат-иона с минеральными компонентами почвы — Cl^-, Fe(II). Эти процессы приводят к получению завышенных результатов определения углерода органических соединений. Подробно их влияние на результаты определения гумуса будут рассмотрены в гл. 4.

В качестве второго примера рассмотрим процессы, происходящие при определении подвижных соединений фосфора в гипсоносных почвах по методу Мачигина. Решение вопроса о применении фосфорных удобрений, как правило, основывают на результатах определения количества подвижных фосфатов в почвах. В частности, при исследовании карбонатных почв для этой цели используют метод Мачигина, согласно которому фосфор извлекают из почв 1%-ным (0,2 н.) раствором $(NH_4)_2CO_3$ с pH, равным 9.

Однако известно, что на результаты определения подвижных фосфатов методом Мачигина влияет гипс (Мещеряков, 1966; Молодцов, 1982). Увеличивая концентрацию кальция, гипс действительно подавляет растворимость (по фосфатам) фосфатов кальция, в форме которых фосфаты присутствуют в твердых фазах карбонатных почв. Поэтому уменьшение подвижности фосфатов в почвах при появлении в них гипса объективно отражает

происходящие в почвах процессы. Однако при анализе почв методом Мачигина определяемое содержание подвижных фосфатов зависит от количества гипса. В то же время концентрация кальция в жидких фазах реальных почв и почвенных суспензий в известных пределах зависит не от количества гипса, а обусловлена его растворимостью.

В.А. Молодцов (1982) показал, что при анализе почв, не содержащих гипс, результаты определения подвижных соединений фосфора, найденные методами Мачигина и Олсена (0,5 М $NaHCO_3$), близки. При анализе гипсоносных почв методом Мачигина получают более низкие значения, чем методом Олсена, а при высоком содержании гипса метод Мачигина практически не обнаруживает подвижных фосфатов в почвах.

В табл. 2 приведены результаты анализа почвенных проб из горизонта А, не содержащего гипс светлого серозема, и пахотного горизонта гипссодержащей сероземно-луговой почвы. Анализировались исходные пробы почв и смеси почвенных проб и гипса, в которых массовая доля внесенного гипса составляет 20%.

Результаты анализа показывают, что как гипс, содержащийся в исходной сероземно-луговой почве, так и внесенный гипс, влияют на свойства экстрагирующего раствора, которым извлекают из почв фосфаты по методу Мачигина. Взаимодействие карбонатных ионов экстрагирующего раствора с гипсом приводит к образованию труднорастворимого карбоната кальция, и как следствие — к уменьшению pH и концентрации карбонатных ионов.

Рассмотренный пример показывает, что при анализе почв методом Мачигина на оценку содержания подвижных соединений фосфора и потребности почв в фосфорных удобрениях оказывают влияние химические реакции, которые осуществляются в почвенной суспензии при проведении анализа. Этот пример показывает также, что правильный с точки зрения химика-аналитика результат анализа, полученный в соответствии с выбранной методикой и даже ГОСТом, не дает гарантии правильного решения вопроса.

Таблица 2

Влияние гипса на результаты определения подвижного фосфора методом Мачигина

Почва	pH вытяжек из почв	Концентрация карбонат-ионов в вытяжках, ммоль(−)/л	P, мг/100 г почвы
Светлый серозем	9,0	0,2	5,5
То же + гипс (20%)	8,3	0,08	2,0
Сероземно-луговая почва	8,5	0,11	0,4
То же + гипс (20%)	7,9	0,04	0,04

Безусловно, каждый исследователь стремится получить из результатов анализа максимально возможную информацию и надеется, что эта информация объективна, т. е. адекватно отражает свойства реальных почв. Однако интерпретация результатов анализа в какой-то мере является процессом субъективным. Размеры и объективность информации о свойствах почв и почвенных процессах зависит, во-первых, от того, насколько представления исследователя о механизмах почвенных процессов соответствуют их реальному проявлению и, во-вторых, от того, насколько полно и объективно выявлены факторы, которые влияют на определяемую величину показателя или на результат анализа. В 1900 г. Н.М. Сибирцев писал, что при разработке методов анализов необходимо отчетливо представлять типы химических соединений, находящихся или могущих встречаться в почвах, и отношение этих соединений к различным реактивам. К.К. Гедройц количественно оценивал влияние условий проведения анализа почвы на его результаты.

1.5. Методы измерения

До сих пор, если мы и рассматривали методы анализа почв, то останавливались главным образом на химической обработке почвенных проб или на приемах получения вытяжек из почв. Этот раздел учебника посвящен методам количественного анализа вытяжек или любых других полученных в ходе анализа почв растворов, или методам измерения. В подавляющем большинстве случаев интерпретация результатов анализа почв от метода измерения не зависит.

В химическом анализе почв может быть использован практически любой из методов, которыми располагают аналитики. При этом измеряется либо непосредственно искомая величина показателя, либо величина, функционально с ней связанная. Например, концентрация солей в жидких фазах насыщенных водой почвенных паст и степень засоления почв могут быть оценены по величине удельной электрической проводимости фильтратов из паст. Этот прием используют потому, что легче определить удельную электрическую проводимость раствора, чем концентрацию в нем солей.

В лабораторной практике анализа почв используют классические химические и инструментальные методы. Систематизация классических химических методов, используемых в анализе почв, приведена в табл. 3. С помощью классических химических методов можно получить наиболее точные результаты. Относительная погрешность определения составляет 0,1—0,2%. Погрешность большинства инструментальных методов значительно

Таблица 3

Классические химические методы анализа

Методы	Принцип метода или тип химической реакции	Определяемые в почве компоненты
Гравиметрические	*Измерение массы компонента, выделенного осаждением или отгонкой*	Si, R_2O_3, Ca, Mg, P, SO_4^{2-}, $CaCO_3$ по CO_2, C по CO_2, N, гигроскопическая влага, потеря от прокаливания
Титриметрические	*Измерение объема или массы реагента, взаимодействующего с определяемым компонентом*	
Кислотно-основное титрование	$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$ [ацидиметрия (H_3O^+) и алкалиметрия (OH^-)]	Гидролитическая и обменная кислотность, общая и др. виды щелочности, обменный алюминий и водород, сумма обменных оснований, $CaCO_3$, N
Окислительно-восстановительное титрование	$aOx_1 + bRed_2 = aRed_1 + bOx_2$	Окисляемость, углерод органических соединений, Fe
Комплексометрическое титрование	M + L = ML 1. Меркуриметрия [титрант — $Hg(NO_3)_2$] 2. Комплексонометрия [титрант — ЭДТА]	 Cl^- Al, Fe, Ca, Mg, SO_4^{2-}
Осадительное титрование	1. Аргентометрия [титрант — $AgNO_3$] 2. Меркурометрия [титрант — $Hg_2(NO_3)_2$] 3. Титрант — $BaCl_2$	Cl^- Cl^- SO_4^{2-}

выше — 2–5% (Основы аналитической химии, 1996). При анализе почв погрешности могут быть выше указанных. Классические химические методы в настоящее время за редким исключением применяют главным образом для оценки правильности результатов определений, получаемых инструментальными методами.

Среди инструментальных методов в анализе почв наиболее широко используются электрохимические и спектроскопические. Среди электрохимических методов находят применение потенциометрические, кондуктометрические, кулонометрические и вольтамперометрические, включающие все современные разновидности полярографии. В табл. 4 приведена классификация электрохимических методов анализа по измеряемому в процессе анализа параметру и перечень показателей, уровни которых оцениваются электрохимическими методами.

Таблица 4

Электрохимические методы анализа (по Основам аналитической химии, 1996)

Метод	Измеряемый параметр	Условия измерения	Определяемые в почве компоненты
Потенциометрия (ионометрия)	Потенциал (E), В	$I = 0$	H^+, Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, NO_3^-, F^-, SO_4^{2-}, B, Cu^{2+}, Br^-, I^-, S^{2-}
Вольтамперометрические методы, включающие все современные разновидности полярографии	Ток (I), мкА	$I = f(E_{\text{налож.}})$	H^+, B, NO_3^-, NO_2^-, Na, Mg, Al, P, S^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sc, Br, Mo, Cd, I, Pb
Амперометрическое титрование	То же	E = const	Mg, Ca, V, Cr, Mn
Кулонометрия	Количество электричества (Q), Кл	I = const или E = const	Cl^-, As, C
Кондуктометрия	Удельная электропроводность (χ), См·м$^{-1}$		Солесодержание, SO_4^{2-}

Систематизация и некоторые особенности спектроскопических методов приведены в табл. 5. Среди спектроскопических методов по характеру взаимодействия излучения с веществом выделяют спектроскопию испускания (эмиссионную), поглощения (абсорбционную), рассеяния и отражения. Кроме того, спектроскопию подразделяют на атомную и молекулярную. В анализе почв используют как методы атомной, так и молекулярной спектроскопии.

В химическом анализе почв применяют атомную эмиссионную спектроскопию. В почвенно-агрохимической литературе этот метод называют эмиссионным спектральным анализом (Зырин, Обухов. Спектральный анализ почв, растений и других биологических объектов, 1977). Для определения щелочных металлов, как правило, используют эмиссионную фотометрию пламени, часто почвоведы называют ее методом пламенной фотометрии (Иванов, 1974). Среди эмиссионных методов атомной спектроскопии в почвоведении находит применение рентгенофлуоресцентная спектроскопия (Большаков, 1978).

В последние десятилетия для определения большого набора химических элементов широко используют атомно-абсорбционную спектроскопию пламени (Обухов, Плеханова, 1991).

И традиционно в каждой из почвенно-химических лабораторий используют методы молекулярной спектроскопии в видимой

Таблица 5

Спектроскопические методы (по Основам аналитической химии, 1996)

Название метода	Способ атомизации	Источник излучения	Способ введения пробы	Определяемые в почве химические элементы
Методы атомной спектроскопии				
Эмиссионные методы				
Атомная эмиссионная спектроскопия	Электрические дуга или искра	Дуга или искра	Анализируемое вещество помещают в полость электрода	B, F, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Sn, Ba, Pb
Эмиссионная фотометрия пламени	Пламя	Пламя	Анализируемый раствор распыляют в пламени	Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Mg
Атомно-флуоресцентная спектроскопия	Пламя или плазма	Разрядная лампа или лазер	Анализируемый раствор распыляют в пламени или плазме	
Спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой	Электрогенерированная плазма в газе-носителе (индуктивно-связанная плазма — ИСП)	ИСП	Анализируемый раствор распыляют в виде аэрозоля в газ-носитель	Al, As, B, Ba, Be, C, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, K, Mg, Mn, Mo, N, Na, Ni, P, Pb, S, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, Y, Zn
Рентгенофлуоресцентная спектроскопия	Не требуется	Рентгеновская трубка	Анализируемое вещество помещают на пути рентгеновских лучей	Si, Fe, Mn, Ti, Ca, K, S, P, Al, Mg, Na, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr
Абсорбционные методы				
Атомно-абсорбционная спектроскопия пламенная	Пламя	Лампа с полым катодом	Анализируемый раствор распыляют в пламени	Li, Be, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Pb, Rb, Sr, Cd, Ba, Hg, B, P, Sn, Zr, Sc, Cs, Mo, Sb
Атомно-абсорбционная спектроскопия непламенная	Нагретая поверхность	То же	Анализируемый раствор помещают на нагретую поверхность	
Рентгеноабсорбционная спектроскопия	Не требуется	Рентгеновская трубка	Анализируемое вещество помещают в поток излучения	
Методы молекулярной спектроскопии				
Абсорбционные методы				
Спектрофотометрия	Не требуется	Лампы накаливания с вольфрамовой нитью, дейтериевая или галогено-кварцевая	Определяемый компонент переводят в поглощающее свет соединение и помещают на пути излучения	B, C, N, F, Mg, Al, Si, P, Cl^-, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Mo, I, Hg, Pb
Нефелометрия и турбидиметрия	То же		Определяемый компонент переводят в малорастворимое соединение и в виде взвеси помещают на пути излучения	SO_4^{2-}

и, реже, в ультрафиолетовой области спектра. Методы называют спектрофотометрическими или фотометрическими. Приборы, в которых для монохроматизации излучения используют монохроматоры, называют спектрофотометрами, а те приборы, в которых для выделения необходимого интервала длин волн применены светофильтры, называют фотоэлектроколориметрами (ФЭК). Н.М. Гриндель (1982) опубликована монография, в которой рассмотрены спектрофотометрические методы анализа почв.

Применению инструментальных методов в почвоведении посвящено учебное пособие «Физико-химические методы исследования почв» (1980). Применение полярографических методов в анализе природных объектов рассмотрено в монографии Л.А. Воробьевой и Д.С. Орлова (1972). Используются и многие другие методы. Чем обусловлен выбор метода измерения?

При выборе метода измерения учитываются особенности химических свойств анализируемой почвы, природа показателя, необходимая точность определения его уровня, возможности методов измерения и выполнимость требуемых измерений в условиях проведения эксперимента. В свою очередь, точность измерений обусловливается целью исследования и природной вариабельностью изучаемого свойства. Точность — собирательная характеристика метода, оценивающая правильность и воспроизводимость получаемых результатов анализа. Необходимо учитывать, что более точные методы, как правило, и более трудоемки. Поэтому вряд ли стоит выбирать особо точный метод измерения в тех случаях, когда оценивается свойство, в значительной мере варьирующее в пространстве. А вот если целью исследования является оценка самого варьирования признака, тогда нужен точный метод, позволяющий выявить изменения признака в пространстве или во времени.

Известно, что в состав почв входят практически все встречающиеся в природе химические элементы. Их содержание изменяется в очень широких пределах — от десятков процентов для кремния до миллионных долей процента, например, для селена и ртути. Табл. 6 демонстрирует соотношение уровней содержания в почвах некоторых химических элементов.

Разные уровни содержания и разные химические свойства элементов не всегда позволяют или не всегда делают целесообразным применение одного и того же метода измерения для количественного определения всего необходимого набора элементов.

В элементном (валовом) анализе почв используют методы с разными пределами обнаружения. Для определения химических элементов, содержание которых превышает десятые доли процента, принципиально возможно использование классических методов химического анализа — гравиметрических и титриметрических.

Таблица 6

Средние содержания химических элементов в почвах

Химические элементы	Пределы средних содержаний, %
C, Fe, Al, Si	2,0–33,0
Ti, Mg, Na, K, Ca	0,4–1,4
V, Cr, F, Sr, Zr, Ba, Mn, P, S	0,01–0,07
Mo, Br, As, I, Sc, Pb, Co, B, Cu, Li, Ni, Zn	10^{-4}–10^{-3}
Se, Hg	10^{-6}

В прошлом гравиметрический метод использовали для определения кремния, суммарного содержания элементов группы полуторных оксидов, щелочноземельных (Ca, Mg), щелочных (K, Na) элементов, фосфора. В настоящее время гравиметрический метод используют главным образом для определения в почвах кремния. С помощью титриметрических методов могут быть определены алюминий, железо, кальций, магний, хлорид- и сульфатионы, углерод органических соединений и пр.

Несмотря на то, что классические химические методы во многих случаях уступают место более производительным инструментальным, необходимо иметь в виду, что эти методы, особенно гравиметрические, являются наиболее точными. Поэтому, несмотря на свою трудоемкость, они безусловно будут использоваться в качестве стандартных арбитражных методов при разработке новых (в том числе инструментальных) методов анализов почв и создании стандартных с известным (заданным) содержанием химических элементов образцов почвенных масс. Стандартные образцы почвенных масс используют как при контроле правильности получаемых результатов анализа, так и для калибровки приборов.

Методы с разными пределами обнаружения используются не только при определении химических элементов, различающихся по свойствам и содержанию в почвах. Даже при определении разных показателей химического состояния одного и того же элемента бывает целесообразно и даже необходимо использовать разные методы измерения или разные их варианты. Например, общее содержание свинца в почвах определяют пламенным вариантом атомно-абсорбционного метода, тогда как концентрация свинца в водных вытяжках из почв может быть определена после предварительного концентрирования непламенным (с помощью графитовых кювет) вариантом метода, который имеет более низкий предел обнаружения.

Таким образом разные свойства химических элементов, разные уровни их содержания, необходимость определения разных показателей химического состояния элемента в почве делают необ-

ходимым использование методов измерения с разными пределами обнаружения.

Основу почвенной массы составляют труднорастворимые силикаты, алюмосиликаты, оксиды. Поэтому в элементном анализе почв либо используют специальные приемы, позволяющие перевести определяемые элементы в раствор, либо применяют методы, которые позволяют анализировать почвенные пробы в твердом состоянии. Возможность анализа твердых почвенных проб чрезвычайно важна и частично реализуется эмиссионным спектральным, рентгенофлуоресцентным и некоторыми другими методами.

Теоретические основы методов количественного анализа объектов, их возможности и условия применения студенты изучают в курсе аналитической химии. Эти вопросы рассматриваются в соответствующих учебниках. Кроме того, особенностям применения инструментальных методов к анализу почв посвящены специальные монографии и учебные пособия. В настоящем издании за некоторыми исключениями общие вопросы теории количественного анализа не рассматриваются.

1.6. Единицы измерения уровней показателей и способы выражения результатов анализа почв

Для оценки уровней показателей химических свойств почв и химических почвенных процессов используют единицы физических величин. В 1960 г. 11-я Генеральная конференция по мерам и весам приняла Международную систему единиц СИ (Systeme International d'Unitees — SI). Она включает 7 основных единиц. При оценке химического состояния почв чаще всего используют единицы массы и единицы количества вещества.

С введением СИ такие единицы массы, как грамм- и миллиграмм-эквивалент, ранее принятые почвоведами всего мира, были упразднены и в настоящее время в зарубежной литературе не употребляются. В нашей стране они во многих изданиях продолжают использоваться.

В СИ основной единицей массы является килограмм, а часто употребляемыми дольными единицами (единицами, составляющими долю, часть от принятой единицы физической величины) — грамм и миллиграмм. В почвоведении часто используют единицы, характеризующие массовую долю того или иного компонента в почве. Под массовой долей понимают отношение массы компонента, содержащегося в системе, к общей массе этой системы. Результаты анализа выражают в процентах (сотая доля, %), промиллях (тысячная доля, ‰, ppt), в миллионных долях (млн$^{-1}$, в англоязычной литературе ppm — pars pro million). Единицы ppt и

ppm удобны для оценки малых концентраций веществ, их широко используют в иностранной литературе. В отечественной литературе чаще применяют мг/кг, что соответствует 1 ppm. Достаточно часто применяют единицы, которые характеризуют выраженную в миллиграммах массу компонента, содержащуюся в 1 кг или в 100 г почвы (мг·кг$^{-1}$ или мг/кг, мг/100 г почвы). В тех случаях, когда необходимо оценивать эквивалентные соотношения между реагирующими или содержащимися в почвах компонентами, используют не единицы массы, а единицы количества вещества.

Основной единицей количества вещества в СИ является моль (mol), дольными единицами — децимоль (дмоль, dmol), сантимоль (смоль, cmol), миллимоль (ммоль, mmol) и микромоль (мкмоль, μmol). Перечисленные дольные единицы соответствуют 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-6} доле моля. В скобках приведены русские и международные обозначения единиц.

В соответствии с СИ *моль* — единица количества вещества, состоящая из стольких структурных элементов, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода-12 (^{12}C). Число атомов в 0,012 кг ^{12}C, или в одном моле углерода-12, равно числу Авогадро — $6{,}022 \cdot 10^{23}$. Тогда $6{,}022 \cdot 10^{23}$ любых структурных элементов составляет моль этих элементов.

Структурными элементами могут быть реальные частицы — молекулы, атомы, ионы, электроны, протоны и разнообразные условные частицы. В качестве условных частиц можно рассматривать 1/2 молекулы H_2SO_4, 1/3 иона Al^{3+} и пр.

Эквивалентом называют реальную или условную частицу, которая может присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Поскольку эквивалент рассматривается как частица (реальная или условная), единицей количества вещества эквивалента также является моль.

Количество вещества обозначают символом *«n»*. Так, количество вещества Ca^{2+} записывается как $n(Ca^{2+})$. Например, $n(Ca^{2+}) = 5$ ммоль.

Символом *«M»* обозначают молярную массу вещества. Молярная масса рассматривается как масса, отнесенная к количеству вещества. Единицей молярной массы в СИ является кг·моль$^{-1}$ или кг/моль. Могут быть использованы г·моль$^{-1}$, г·смоль$^{-1}$, г·ммоль$^{-1}$. Например: $M(Ca^{2+})$=40,08 г·моль$^{-1}$, $M(Ca^{2+})$ = = 0,04008 г·ммоль$^{-1}$, $M(1/2\ Ca^{2+})$ = 20,04 г·моль$^{-1}$, $M(1/2\ Ca^{2+})$ = = 0,02004 г·ммоль$^{-1}$. Таким образом:

1 моль $CaCl_2$ состоит из $6{,}022 \cdot 10^{23}$ молекул, имеет массу 110,99 г; молярная масса $CaCl_2$ составляет 110,99 г·моль$^{-1}$ или сокращенно — $M(CaCl_2)$ = 110,99 г·моль$^{-1}$;

1 моль Ca^{2+} состоит из $6{,}022 \cdot 10^{23}$ ионов, имеет массу 40,08 г, $M(Ca^{2+}) = 40{,}08$ г·моль$^{-1}$;

1 моль (1/2 Ca^{2+}) состоит из $6{,}022 \cdot 10^{23}$ условных частиц, или эквивалентов, имеет массу 20,04 г, молярная масса 1/2 Ca^{2+} соответствует 20,04 г·моль$^{-1}$ или $M(1/2\ Ca^{2+}) = 20{,}04$ г·моль$^{-1}$;

1 моль электронов (e^-) состоит из $6{,}022 \cdot 10^{23}$ электронов, имеет массу $0{,}5486 \cdot 10^{-3}$ г, $M(e^-) = 0{,}5486 \cdot 10^{-3}$ г·моль$^{-1}$.

Количество вещества (число молей растворенного вещества), деленное на объем раствора, рассматривают как молярную концентрацию (символ «*c*»). Тогда выражение для концентрации раствора, содержащего в 1 л 1 моль HCl, имеет вид: $c(HCl) = 1$ моль·л$^{-1}$. Выражение $c(1/2\ H_2SO_4) = 0{,}1$ моль·л$^{-1}$ соответствует выражению 0,1 н. H_2SO_4, а $c(H_2SO_4) = 0{,}1$ моль·л$^{-1}$ соответствует 0,1 М H_2SO_4.

Для того, чтобы от количества вещества в исследуемой системе перейти к его массе, число молей вещества необходимо умножить на величину его молярной массы. Предположим, что 1 кг почвы содержит 50 ммоль (слово моль после числа и в заголовках таблиц не склоняется) сульфат-ионов. Молярная масса SO_4^{2-} равна 96 г/моль или 0,096 г/ммоль. Тогда, умножив 50 ммоль на 0,096 г/ммоль, получим, что в 1 кг почвы содержится 4,8 г SO_4^{2-}. Если результат анализа той же почвы выражен числом миллимолей эквивалентов сульфат-ионов (1/2 SO_4^{2-}), то он соответствует 100 ммоль(−)·кг$^{-1}$ или 100 ммоль(−)/кг. В этом случае, чтобы вычислить массу сульфат-ионов в почве, число миллимолей эквивалентов сульфат-ионов нужно умножить на молярную массу эквивалента $M(1/2\ SO_4^{2-})$, равную 0,048 г/ммоль. Получаем тот же результат. Масса сульфат-ионов в 1 кг почвы составляет 4,8 г, или массовая доля сульфат-ионов в почве соответствует 0,48%.

С помощью единиц количества вещества результаты анализа почвы с массовой долей сульфат-ионов, равной 0,48%, могут быть выражены следующим образом:

50 ммоль (SO_4^{2-})·кг$^{-1}$, 5 смоль (SO_4^{2-})·кг$^{-1}$ или 5 ммоль (SO_4^{2-})/100 г почвы;

100 ммоль (1/2SO_4^{2-})·кг$^{-1}$, 10 смоль (1/2SO_4^{2-})·кг$^{-1}$, 10 ммоль (1/2SO_4^{2-})/100 г почвы;

100 ммоль (−) кг, 10 смоль (−) кг, 10 ммоль (−)/100 г почвы.

В последнем случае знак «—» обозначает заряд условной частицы 1/2SO_4^{2-}. Полезно помнить, что результаты анализа, выраженные в миллимолях эквивалентов и в миллиграмм-эквивалентах (что встречается в литературе прошлых лет), численно равны.

Единицы количества вещества используют при исследовании ионообменных свойств почв. Характеризуя ионообменную способность почв, по существу оценивают количество отрицательных

(емкость катионного обмена — ЕКО) или положительных (емкость анионного обмена — ЕАО) зарядов частиц почвенного поглощающего комплекса (ППК). В соответствии с системой СИ единицей количества вещества зарядов на единицу массы почвы становится моль(e^-) $кг^{-1}$ по отношению к отрицательно заряженным позициям ППК или моль(p^+) $кг^{-1}$ по отношению к зарядам катионов, компенсирующим отрицательные заряды ППК. Величины должны быть численно равны, потому что 1 протон (p^+) или его электрохимический эквивалент в виде катиона компенсируют 1 отрицательный заряд ППК. Тогда содержание обменных катионов в ППК и емкость катионного обмена могут быть выражены, например, как 50 ммоль (p^+) $кг^{-1}$, 50 ммоль (+) $кг^{-1}$, или 5 ммоль(+)/100 г почвы.

Кроме основных единиц СИ (масса, количество вещества, длина, время, сила света, сила электрического тока, термодинамическая температура), используются производные единицы. Так, для оценки химического потенциала, или мольного изменения свободной энергии Гиббса, используют джоуль на моль (Дж/моль, $J \cdot mol^{-1}$), для оценки удельной электрической проводимости почвенных растворов и фильтратов из насыщенных водой почвенных паст — сименс на метр (См/м, дСм/м, мСм/см, $S \cdot m^{-1}$, $dS \cdot m^{-1}$, $mS \cdot cm^{-1}$).

В русскоязычной литературе отсутствуют единые рекомендации по применению системы СИ в почвоведении и способам выражения результатов анализа почв. На английском языке такие рекомендации публиковались неоднократно.

ГЛАВА 2

ПОДГОТОВКА ПОЧВЕННЫХ ПРОБ К АНАЛИЗУ И СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗОВ

Отбор почвенных проб в поле — весьма ответственная часть почвенных исследований. Методика отбора проб зависит от целей исследования и обсуждается в соответствующих руководствах. В настоящем издании рассматриваются вопросы анализа почвенных проб, и в том числе вопросы, связанные с их подготовкой к анализу в лабораторных условиях.

После отбора почвенные пробы высушивают в хорошо проветриваемых помещениях, в специальных сушильных камерах с подогревом воздуха не выше 40° или в тени на воздухе, прикрыв пробы бумагой. Принято считать, что высушивание в значительной мере препятствует изменению почвенных проб под влиянием биохимических процессов. В состоянии естественной влажности почвы анализируют в тех случаях, когда оценивают свойства, которые изменяются в зависимости от влажности. Во влажных пробах определяют, например, содержание нитритов и двухвалентного железа. При высыхании почв и увеличении окислительно-восстановительного потенциала эти компоненты окисляются и нитриты переходят в нитраты, а двухвалентное железо — в трехвалентное. Необходимо отметить, что и элементы, которые не меняют валентность при высушивании, не безразличны к уровню влажности почвы. Известно, например, что в некоторых почвах при высушивании увеличивается подвижность и доступность для растений калия, изменяется величина pH, гидролитической кислотности, подвижности фосфора и азота. Механизмы процессов, происходящих при высушивании почв, в полной мере не выяснены. В некоторых странах вместо высушивания почвенные пробы замораживают и хранят при температуре −20°.

В связи с тем, что анализу, как правило, подвергают лишь малую часть почвенной пробы, взятой при полевых изысканиях (будем называть эту пробу первичной), рассмотрим вопросы, связанные с отбором средней лабораторной и аналитических проб из первичной почвенной пробы.

2.1. Представительность почвенных проб

Взятая для анализа первичная почвенная проба, как отмечалось выше, неоднородна по составу. Тем не менее состав отдельных подготовленных к анализу почвенных проб и навесок должен соответствовать среднему составу первичной почвенной пробы. Другими словами, лабораторные почвенные пробы и навески должны быть представительными, или репрезентативными. Анализ бессмыслен, если состав навески не соответствует составу почвенной пробы в целом. Неправильное составление лабораторной пробы может обесценить любой, даже выполненный самым тщательным образом, анализ. Чтобы навески были представительными, из первичной почвенной пробы берут среднюю лабораторную пробу и аналитические пробы для конкретных видов анализа. Аналитические пробы составляют из большого числа порций средней лабораторной почвенной пробы, взятых произвольно из разных ее участков. Однако даже в тех случаях, когда аналитические пробы составляются грамотно, то есть из большого числа порций средней лабораторной пробы, они никогда не имеют точно такого же состава, как почвенная проба в целом.

Ошибки, обусловленные отбором аналитических проб и навесок, называют ошибками представительности, или репрезентативности. Эти ошибки могут быть оценены статистически. Статистические методы позволяют рассчитать минимальное количество частиц, которое должно содержаться во взятой для анализа навеске, чтобы состав навески в должной мере соответствовал составу всей пробы. Однако, если объект анализа состоит из частиц различного диаметра с различной концентрацией определяемого компонента, расчет количества частиц или минимальной навески для достижения заданной точности анализа требует знания столь многих предварительных данных, что проведение этого строгого расчета становится практически нецелесообразным. Именно к таким объектам анализа относится почва.

Тем не менее в общей форме можно утверждать, что ошибка представительности возрастает с ростом размера частиц и с уменьшением массы навески. Высокая степень измельчения почвы требуется, когда анализируемая навеска мала. Например, гумус определяют в навесках, массы которых соответствуют десятым долям грамма. Это связано с условиями проведения анализа. В то же время для определения обменной и гидролитической кислотности используют навески, масса которых составляет десятки граммов. Поэтому при определении гумуса аналитическую почвенную пробу принято измельчать таким образом, чтобы диаметр частиц не превышал 0,25 мм. А размер почвенных частиц в аналитической пробе для определения кислотности может быть боль-

шим, но не должен превышать 1—2 мм. В руководстве «Physical and chemical methods of soil and water analysis» (FAO,1984) при анализе навесок массой менее 5 г рекомендуется измельчать почву таким образом, чтобы диаметр частиц не превышал 0,5 мм, при навесках 5 г и более можно анализировать почвенные пробы с диаметром частиц до 2 мм.

2.1.1. Отбор и подготовка к анализу средней лабораторной и аналитических почвенных проб

Средняя лабораторная проба. Отбор средней лабораторной пробы проводят методом квартования. При большом объеме первичной почвенной пробы квартование может быть проведено несколько раз. При квартовании первичную почвенную пробу помещают на лист чистой бумаги и удаляют крупные корни, включения, новообразования. Для того, чтобы средняя проба была более представительной, крупные почвенные агрегаты измельчают пестиком с резиновым наконечником непосредственно на бумаге или при плотном сложении в фарфоровой ступке до размера 5—7 мм. Затем почву перемешивают, распределяют на бумаге ровным слоем или придают ей форму усеченного конуса и делят шпателем по диагонали на четыре равные части. Две противоположно расположенные части высыпают в картонную коробку для хранения, а из оставшейся на бумаге средней лабораторной почвенной пробы берут аналитические пробы для различных видов анализа.

Аналитическая проба для определения углерода и азота. Среднюю лабораторную почвенную пробу равномерно распределяют на бумаге слоем мощностью около 5 мм. Крупные структурные агрегаты или отдельности предварительно измельчают шпателем на бумаге или пестиком в ступке. Затем почву распределяют по бумаге и делят на квадраты со стороной 3—4 см, проводя шпателем вертикальные и горизонтальные линии. Из каждого квадрата на всю глубину слоя берут с помощью шпателя небольшое количество почвы и помещают ее в пакетик из кальки. Масса почвенной пробы должна быть не меньше 7—10 г. Если она окажется меньшей, то среднюю лабораторную пробу на бумаге перемешивают, снова делят на квадраты и берут дополнительное количество почвы в пакетик. Из взятой аналитической пробы почвы тщательно удаляют корни и другие органические остатки. Их отбирают пинцетом, просматривая почву под лупой. Чтобы корни не остались внутри структурных отдельностей, последние раздавливают шпателем или пестиком.

Для отбора органических остатков можно использовать наэлектризованную стеклянную палочку. Для этого палочкой,

натертой куском шерстяной ткани, проводят на расстоянии нескольких сантиметров от слоя почвы. При этом органические остатки прилипают к палочке и удаляются из почвы. Палочку нельзя подносить близко к почве, так как в этом случае вместе с корешками к ней могут пристать и тонкодисперсные частицы почвы.

После отбора органических остатков почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм. Оставшуюся на сите почву переносят в ступку, растирают и снова просеивают. Операцию повторяют до тех пор пока все частицы не пройдут через отверстия сита. Измельчению подвергают лишь мелкозем, то есть частицы почвы, диаметр которых не превышает 1 мм. Аналитические почвенные пробы хранят в пакетиках из кальки.

Аналитическая проба для определения pH, обменных катионов, легкорастворимых солей и других анализов. Оставшуюся часть средней лабораторной почвенной пробы измельчают с помощью специальных устройств для размола почвенных проб или в фарфоровой ступке с помощью пестика с резиновым наконечником и просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 или 2 мм. Таким образом отделяют мелкозем от скелета почвы — элементарных частиц, представленных обломками пород и минералов, диаметр которых превышает 1 мм. Растирание и просеивание повторяют до тех пор, пока на сите не будут оставаться только частицы скелета почвы. Из подготовленной таким образом почвы проводят определение обменных катионов, кислотности, pH и легкорастворимых солей.

Почвенные пробы хранят в банках с притертой пробкой, коробках или пакетиках. Воздух помещений, в которых хранят почвенные пробы, не должен содержать кислот и аммиака. Почвенные пробы никогда не хранят в лабораториях.

Аналитическая проба для валового анализа почв. Почву, просеянную через сито с отверстиями диаметром 1—2 мм, распределяют равномерно на листе бумаги, делят на квадраты и составляют еще одну аналитическую пробу массой 5—7 г. Она предназначена для проведения валового анализа. Почву небольшими порциями растирают в агатовой, халцедоновой или яшмовой ступке до состояния пудры (в этом состоянии почва не царапает кожу). Яшма, халцедон, агат обладают высокой твердостью, поэтому ступки из этих материалов используют для растирания почв. Однако они очень хрупкие и требуют осторожного обращения. Нельзя, например, очищать пестик от почвы постукиванием о края ступки. Выбирая способ измельчения почвенной пробы, нужно иметь в виду возможность попадания химических элементов из материала ступки или другого растирочного аппарата в почвенную пробу. Так, при определении микроэлементов не рекомендуется растирать почву в яшмовых ступках. Яшма содержит медь и может произойти загрязнение почвенной пробы этим элементом.

Подготовленные аналитические пробы для валового анализа хранят в пакетиках из кальки. Пакеты, коробки, банки, в которых хранятся почвенные пробы, должны быть подписаны и снабжены этикетками.

2.2. Гигроскопическая влага и выражение результатов анализа на высушенную почву

Влажность взятых в поле почвенных проб зависит от свойств почв, их водного режима, погодных условий. Анализируют же, как правило, воздушно-сухие почвенные пробы. Однако они содержат влагу, которая может быть удалена высушиванием при более высокой температуре, чем температура воздуха. Влагу, которая удаляется из воздушно-сухой почвы при температуре 100–105°, называют гигроскопической. Наличие ее связано со способностью почвы, как всякого тонкодисперсного тела, сорбировать парообразную влагу из окружающего воздуха. Массовая доля гигроскопической влаги неодинакова в разных почвах и зависит от гранулометрического, химического, минералогического составов почв и состояния окружающего воздуха. Таким образом, массовая доля гигроскопической влаги может быть разной не только в различных по составу почвах, но и в одной и той же почве в зависимости от состояния воздуха, находящегося в соприкосновении с почвой, и от степени измельчения пробы.

Чтобы исключить влияние гигроскопической влаги на результаты анализа почв, их выражают на высушенную при 100–105° почву, которая не содержит гигроскопической влаги. Для этого определяют массовую долю гигроскопической влаги (%) в каждой почве, а в некоторых случаях и в каждой аналитической пробе.

Чтобы оценить, как отражается содержание гигроскопической влаги на результатах анализа, рассмотрим один пример. Предположим, что анализируются две почвы, в одной из которых массовая доля гигроскопической влаги составляет 5,00, а в другой — 1,00%. В обеих почвах массовая доля SiO_2, выраженная на воздушно-сухую почву, одинакова и составляет 79,55%. Если результаты анализа выразить на почву высушенную, не содержащую гигроскопической влаги, то окажется, что в почве с более высоким содержанием гигроскопической влаги массовая доля SiO_2 составляет 83,53, а в почве с меньшим ее содержанием — 80,34%.

Зная содержание гигроскопической влаги можно:

1) по массе воздушно-сухой почвы рассчитать соответствующую ей массу высушенной почвы;

2) по массовой доле (%) компонента в воздушно-сухой почве рассчитать его массовую долю (%) в высушенной почве.

Для осуществления этих расчетов могут быть использованы соответствующие множители K_W и K_{W^1}. При расчете множителей необходимо помнить, что при вычислении массовой доли(%) гигроскопической влаги за 100% принимают массу высушенной, а не воздушно-сухой почвы.

Тогда, чтобы найти массу высушенной почвы, известную величину навески воздушно-сухой почвы умножают на множитель K_W. Чтобы рассчитать множитель K_W, позволяющий по массе воздушно-сухой почвы найти соответствующую ей массу высушенной почвы, составим пропорцию. Для этого обозначим массовую долю гигроскопической влаги через W(%), массу воздушно-сухой почвы — через m, а массу высушенной почвы через m^1. Приняв за 100% массу высушенной почвы, получим:

$$m^1 - 100$$
$$m - 100 + W.$$

Тогда $m^1 = \frac{m \cdot 100}{100 + W}$, а множитель K_W для расчета массы высушенной почвы по известной массе воздушно-сухой почвы будет иметь вид:

$$K_W = \frac{100}{100 + W}.$$

Этот множитель удобно использовать в тех случаях, когда в одной навеске почвы определяют несколько компонентов, например при валовом анализе почв. В тех случаях, когда навеску почвы используют для определения только одного компонента (например, углерода или азота), можно вычислить множитель, с помощью которого результат анализа, вычисленный на воздушно-сухую почву, пересчитывают на высушенную почву. Так как при расчете массовой доли любого компонента величина навески всегда находится в знаменателе расчетного уравнения, то множитель, позволяющий результаты анализа, выраженные на воздушно-сухую почву, отнести к почве высушенной, равен величине, обратной K_W:

$$K_{W^1} = \frac{1}{K_W} = \frac{100 + W}{100}.$$

В процессе высушивания почвы при температуре 100—105° из почвы удаляется не только гигроскопическая влага, но и адсорбированные почвой газы (CO_2, NH_3 и др.) и кристаллизационная (гидратная) вода присутствующих в почве солей. Поэтому при анализе некоторых почв результаты определения гигроскопической влаги могут быть завышенными. В то же время присутствие в почвах веществ, способных к окислению, может привести к по-

лучению заниженных результатов из-за окисления в процессе высушивания восстановленных соединений.

В связи с тем, что кристаллизационная вода, входящая в состав гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) удаляется при температуре 100–105°, определение гигроскопической влаги в почвах, содержащих гипс, рекомендуется проводить, высушивая почву при температуре 60–65°, а не 100–105°. Полученный результат умножают на эмпирический коэффициент (1,23), учитывающий неполное удаление из почвы гигроскопической влаги (Руководство по лабораторным методам..., 1990).

2.2.1. Методика определения гигроскопической влаги

Навеску почвы 2–5 г берут на аналитических весах в предварительно высушенных при температуре 100–105° и взвешенных стеклянных бюксах (бюксы взвешивают с крышками). Бюксы с почвой в течение 5 ч выдерживают в сушильном шкафу при температуре 100–105°. С помощью щипцов с резиновыми наконечниками бюксы вынимают из сушильного шкафа, закрывают крышками, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Условились считать, что выдерживание почвы в течение 5 ч при температуре 100–105° приводит к полной потере гигроскопической влаги. Если необходимо проверить полноту удаления гигроскопической влаги, бюксы с почвой снова ставят в сушильный шкаф на 1,5–3 ч и взвешивают. Высушивание прекращают, если масса равна или больше результата предыдущего взвешивания (увеличение массы может произойти за счет окисления некоторых компонентов почв). Расчет массовой доли гигроскопической влаги (%) проводят по уравнению:

$$W\% = \frac{\left(m - m^1\right) \cdot 100}{m^1},$$

где m — масса воздушно-сухой почвы, г; m^1 — масса высушенной почвы, г.

Обратите внимание, что при расчете за 100% почвоведы принимают массу высушенной, а не воздушно-сухой почвы.

Форма записи результатов

№ пробы	№ бюкса	Масса бюкса, г	Масса бюкса с воздушно-сухой почвой, г	Масса бюкса с высушенной почвой, г	Масса влаги, г	Гигроскопическая влажность, %
7	21	11,6260	12,9192	12,8595	0,0597	4,84

2.3. Потеря от прокаливания и выражение результатов анализа на прокаленную почву

Для почвоведа важно не только получить правильные результаты анализа, но и уметь грамотно читать или интерпретировать их. В процессе почвообразования происходит дифференциация почвенного профиля на генетические горизонты. Эта дифференциация обусловлена перераспределением химических соединений. Оценить процессы перемещения веществ в пределах почвенной толщи помогает валовой анализ почв. При его проведении определяют общее, или валовое, содержание элемента в почве. Результаты валового анализа могут быть выражены в процентах на высушенную почву, но часто их представляют в процентах на прокаленную почву. Пересчет результатов анализа на прокаленную почву Б.Б. Полынов (1956) считал крупным усовершенствованием, облегчившим чтение результатов анализа почвенных проб, взятых из почвенного профиля по генетическим горизонтам.

Для того, чтобы выразить результаты анализа на прокаленную почву, почву выдерживают при 750—800° и находят массовую долю летучих компонентов. Ее принимают за потерю от прокаливания (*пп*). Результаты определения потери от прокаливания выражают в процентах на высушенную почву. Потеря от прокаливания некарбонатных почв включает гумус и химически связанную воду, т.е. группы ОН, входящие в состав молекул и при прокаливании удаляющиеся в виде H_2O. По мнению А.А. Роде (1971), содержание химически связанной воды может дать ценные сведения о минералогическом составе почв, особенно при анализе илистой и коллоидной фракции. Содержание химически связанной воды вычисляют, вычитая из потери от прокаливания (%) массовую долю (%) гумуса. При анализе карбонатных почв в потерю от прокаливания входит также CO_2 карбонатов, при анализе засоленных почв — хлориды.

В табл. 7 приведены результаты анализа дерново-сильноподзолистой почвы, выраженные в процентах на высушенную и прокаленную почву.

Результаты анализа, выраженные на высушенную почву, свидетельствуют о более низком содержании SiO_2 в гор. А1 по сравнению с гор. Е. Пересчет результатов анализа на прокаленную почву показывает, что содержание SiO_2 в этих горизонтах практически одинаково. Полученная разница связана с тем, что в первом случае результаты анализа выражены на почвенную массу в целом, которая в горизонте А1 «разбавлена» гумусом (табл. 7), а во втором случае результаты анализа выражены на минеральную часть почвы и поэтому показывают практически одинаковое содержание SiO_2. Таким образом, пересчет результатов анализа на прокаленную

Таблица 7

Результаты анализа дерново-сильноподзолистой почвы, % (по А.А. Роде)

Горизонт	На высушенную почву			На прокаленную почву
	пп	гумус	SiO_2	SiO_2
Al	8,83	4,31	68,90	75,58
E	4,07	0,92	72,04	75,10
EB	3,74	0,39	69,15	71,83
Bl	4,79	0,30	63,39	66,59

почву свидетельствует, что обеднение гор. Al кремнием относительно, оно связано с накоплением в этом горизонте гумуса. Не только накопление гумуса, но и перераспределение и аккумуляция относительно подвижных карбонатов кальция затрудняет чтение результатов валового анализа, не позволяет оценить распределение в почвенном профиле минеральных компонентов, особенно полуторных оксидов. Поэтому при анализе карбонатных почв делают пересчет на бескарбонатную навеску; иногда результаты анализа выражают в процентах на безгумусную навеску.

Чтобы осуществить пересчет на прокаленную почву, результаты анализа, выраженные на высушенную почву, умножают на коэффициент:

$$K = \frac{100}{100 - пп},$$

где *пп* — потеря от прокаливания, выраженная в процентах на высушенную почву.

Чтобы пересчитать результаты анализа на безгумусную и бескарбонатную почву, их умножают на коэффициент:

$$K = \frac{100}{100 - [гумус] - [CaCO_3]},$$

где [*гумус*] и [$CaCO_3$] — массовые доли гумуса и $CaCO_3$, выраженные в процентах на высушенную почву.

На этот коэффициент умножают результаты определения всех химических элементов, кроме кальция, так как результат определения валового содержания кальция представляет собой сумму кальция карбонатов и кальция, входящего в состав силикатов и других соединений. На коэффициент *K* умножают массовую долю (%) некарбонатного кальция, которую вычисляют по разности между общим количеством кальция в почве и кальцием, входящим в состав карбонатов.

2.3.1. Методика определения потери от прокаливания

Навеску (около 1 г) почвы, растертой до состояния пудры, берут на аналитических весах в доведенном до постоянной массы фарфоровом тигле. Тигель ставят в слабо нагретую муфельную печь и прокаливают при температуре 750—800° в течение 2—3 ч. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Затем тигель с почвой снова прокаливают 30—60 мин, охлаждают и взвешивают. Так как прокаленная почва гигроскопична, взвешивание после второго прокаливания проводят быстро, предварительно поставив на чашку весов разновесы на основе результатов первого взвешивания.

Потерю от прокаливании выражают в процентах от высушенной почвы. Поскольку при прокаливании воздушно-сухой навески удаляется и гигроскопическая влага, необходимо из массовой доли летучих компонентов, выраженной в процентах на высушенную почву, вычесть массовую долю (%) гигроскопической влаги. Тогда для вычисления *пп* можно использовать уравнение:

$$пп\% = \frac{m^1 100}{m} \cdot \frac{100 + W}{100} - W = \frac{m^1(100 + W)}{m} - W,$$

где m^1 — масса летучих компонентов, удаленных из почвы при прокаливании, г; m — навеска воздушно-сухой почвы, г; W — массовая доля (%) гигроскопической влаги; $100+W/100$ — коэффициент пересчета результатов на высушенную почву.

2.4. Вычисления в химическом анализе почв

Окончательные результаты химического анализа почв вычисляют по данным взвешивания, измерения объема, оптической плотности и уровней других показателей, полученных в процессе выполнения анализа. Эти результаты могут быть представлены с различной степенью точности. Она ограничивается либо точностью проведения анализа, либо тем, насколько точно исследователю нужно знать определяемую величину. Естественно, что результат вычислений не может быть представлен с большей точностью, чем результаты отдельных измерений. Поэтому при вычислении находят наименее точное из чисел и по нему устанавливают, сколько десятичных знаков или значащих цифр должен содержать результат вычислений или результат анализа.

Если при вычислениях числовые величины складывают или вычитают, то наименее точной является та из них, которая имеет наименьшее число десятичных знаков. Поэтому при вычислении не имеет смысла учитывать все десятичные знаки отдельных сла-

гаемых, а нужно их предварительно округлить. При округлении целесообразно оставить один запасной десятичный знак, который в конечном результате отбрасывают.

При умножении и делении наименее точным числом считают то, которое содержит наименьшее количество значащих цифр. То же число значащих цифр должен содержать и результат вычислений. При округлении оставляют одну запасную цифру, которую в полученном конечном результате отбрасывают.

В качестве примера оценим возможную точность выражения результатов определения SiO_2 гравиметрическим методом на основе точности результатов отдельных измерений, проводимых при выполнении анализа.

При вычислении результатов анализа, выполненных гравиметрическими методами, расчет массовой доли искомого компонента по массе прокаленного осадка проводят по уравнению:

$$X = \frac{m^1 100}{m},$$

где m^1 — масса осадка, г; m — навеска почвы, г; X — массовая доля искомого компонента, %. Поскольку результат анализа выражается частным от деления, а массу осадка находят при взвешивании и она выражается числом с четырьмя значащими цифрами, то и результат анализа должен содержать не более четырех значащих цифр. Множитель 100, который служит для пересчета в проценты, является числом точным и поэтому число его значащих цифр не учитывают.

Например, было установлено, что при анализе 1,1315 г почвы осадок SiO_2 составил 0,7931 г, тогда:

$$\%SiO_2 = \frac{0{,}7931 \cdot 100}{1{,}1315} = 70{,}09.$$

Если определение SiO_2 проводить из столь малой навески почвы, что масса осадка SiO_2 будет выражаться тремя значащими цифрами, то и конечный результат анализа не должен содержать более трех значащих цифр:

$$\%SiO_2 = \frac{0{,}0991 \cdot 100}{0{,}1414} = 70{,}1.$$

ГЛАВА 3

ПОКАЗАТЕЛИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВ

В состав почв входят разнообразные соединения — легко- и труднорастворимые соли, комплексные соединения, силикаты и алюмосиликаты, неспецифические и специфические органические соединения. Часть элементов присутствует в почве в виде ионов, сорбированных на поверхности частиц почвенного поглощающего комплекса.

В связи со сложностью химического состава почв для его характеристики используют большое число показателей, которые в общей системе показателей химического состояния почв (см. раздел 1.3) объединены в специальную подгруппу «Показатели состава почв и почвенных компонентов». Перечень показателей химического состава почв и почвенных компонентов в систематизированном виде приведен в табл. 8. В ней все показатели химического состава почв разделены на три группы: 1) показатели элементного состава, 2) показатели вещественного состава и 3) показатели группового и фракционного состава соединений химических элементов в почвах.

Показатели элементного состава характеризуют общее содержание химических элементов в почвенной массе или в выделенных из нее гранулометрических фракциях, новообразованиях и пр. Уровни показателей вещественного состава дают информацию о содержании в почве индивидуальных химических соединений, а уровни показателей группового и фракционного состава соединений химических элементов в почвах — о содержании близких по свойствам, например по растворимости, групп соединений того или иного химического элемента.

Принципы систематизации показателей внутри каждой из трех выделенных групп неодинаковы. Каждая из рубрик показателей элементного состава объединяет столько конкретных показателей, сколько химических элементов присутствует в объекте исследования — почвах, новообразованиях или гранулометрических фракциях. Выделение в системе отдельного показателя, характеризующего содержание каждого конкретного химического

Таблица 8

Система показателей химического состава почв

Показатель	Единица измерения
1. Показатели элементного состава почв	
1.1. Массовая доля (%) или валовое содержание химического элемента в составе почвенного горизонта	%, мг/кг
1.2. Количество вещества атомов химического элемента в составе почвенного горизонта	ммоль/кг, мкмоль/кг, ммоль/100 г почвы
1.3. Запас химического элемента в горизонте или слое почвы	т/га, кг/м^2, моль/га, ммоль/м^2, мкмоль/м^2
1.4. Массовая доля и количество вещества химического элемента в составе гранулометрических фракций, новообразований и других элементов организации почвенной массы	%, мг/кг, ммоль/кг, мкмоль/кг
2. Показатели вещественного состава почв	
2.1. Показатели вещественного состава органической части почв	
2.1.1. Массовая доля восков, смол и других компонентов в составе неспецифических органических веществ	%
2.2. Показатели вещественного состава минеральной части почв	
2.2.1. Массовая доля и количество вещества карбонатов (или CO_2 карбонатов) в почвенном горизонте	%, ммоль/100 г
2.2.2. Запас карбонатов в горизонте или слое почвы	т/га, моль/га
2.2.3. Массовая доля и количество вещества гипса в почвенном горизонте	%, ммоль/100 г
2.2.4. Запас гипса в горизонте или слое почвы	т/га, моль/га
2.2.5. Содержание легкорастворимых солей в почвенном горизонте	%, ммоль(экв)/100 г
2.2.6. Плотный, или сухой остаток	%
2.2.7. Сумма токсичных солей	%, ммоль(экв)/100 г
2.2.8. Содержание ионов, входящих в состав легкорастворимых солей (CO_3^{2-}, HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+)	%, ммоль(экв)/100 г
2.2.9. Запас легкорастворимых солей в горизонте или слое почвы	т/га, кг/м^2, моль(экв)/га
2.2.10. Общая концентрация легкорастворимых солей в почвенном растворе или в фильтрате из насыщенных водой почвенных паст	г/л, ммоль(экв)/л
2.2.11.Концентрация отдельных ионов в почвенном растворе или в фильтрате из насыщенных водой почвенных паст	г/л, ммоль(экв)/л
2.2.12. Удельная электропроводность фильтратов из насыщенных водой почвенных паст	мСм/см
3. Показатели группового и фракционного состава соединений химических элементов в почвах	
3.1. Показатели группового и фракционного состава гумуса	
3.2. Показатели группового и фракционного состава соединений железа (Зонн, 1982)	
3.2.1. Содержание железа силикатов	%
3.2.2. Содержание железа несиликатных соединений а) железо сильноокристаллизованных соединений б) железо слабоокристаллизованных соединений в) железо аморфных соединений — неорганическая и связанная с органическим веществом фракции	%
3.2.3. Железо в почвенном растворе и ППК а) концентрация железа в почвенном растворе б) обменные катионы железа	мг/л, ммоль/л ммоль(+)/100 г

элемента в различных почвенных составляющих, нецелесообразно, так как набор этих показателей однотипен для всех химических элементов.

В то же время в рассматриваемой системе в перечень показателей вещественного и группового состава соединений химических элементов в почвах включены индивидуальные показатели. Это связано с тем, что если не каждый из этих показателей, то по крайней мере некоторые их совокупности для изучаемого химического элемента специфичны и позволяют оценить разные аспекты его состояния в почвах или решить вопросы диагностики, классификации или использования почв. В табл. 8 достаточно полно представлены показатели вещественного состава, которые широко используются в практике лабораторного исследования почв. Что касается показателей группового и фракционного состава соединений химических элементов, то наборы показателей зависят от свойств каждого из химических элементов. Чтобы не перегружать таблицу, в ней в качестве примера приведены лишь показатели, с помощью которых характеризуют состав соединений железа.

В номенклатуру показателей химического состава почв не включены показатели, характеризующие содержание химических элементов в разных степенях окисления. Тогда как эти показатели позволяют оценить трансформацию соединений тех химических элементов, которые в зависимости от окислительно-восстановительного состояния почв проявляют разную степень окисления.

Показатели химического состава почв имеют самостоятельное значение и, кроме того, могут служить основой для получения многих других показателей свойств почв и почвенных процессов (кривые распределения компонентов в почвенном профиле, коэффициенты аккумуляции солей и адсорбируемости ионов и т.п.).

ГЛАВА 4

МЕТОДЫ ВАЛОВОГО АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ ПОЧВЫ

При проведении валового анализа в составе органической части почвы, как правило, определяют содержание углерода и азота. По количеству углерода, входящего в состав органического вещества почвы, рассчитывают содержание гумуса, так как надежные методы непосредственного определения гумуса в почвах отсутствуют.

4.1. Углерод в почвах и методы определения углерода органических соединений

Углерод в почвах входит в состав как органических, так и неорганических соединений. Углерод, входящий в состав органического вещества, находится в специфических, свойственных только почвам, соединениях — гуминовых кислотах, фульвокислотах, гиматомелановых кислотах, гумине — и в неспецифических соединениях — лигнине, аминокислотах, углеводах, жирных кислотах, спиртах, альдегидах, смолах, восках и пр. Минеральные соединения углерода представлены карбонатами, основная часть которых приходится на относительно труднорастворимые карбонаты кальция и магния. Незначительное количество углерода находится в форме легкорастворимых карбонатов и гидрокарбонатов щелочей. В газовых фазах почв углерод представлен CO_2, CH_4 и др.

В настоящем разделе будут рассмотрены лишь методы определения углерода органических соединений. Трудности проведения анализа почв на содержание в них углерода при прочих равных условиях связаны с необходимостью раздельного определения углерода органических и минеральных соединений.

Все методы определения углерода органических соединений основаны на его окислении до диоксида углерода. Предложены как прямые, так и косвенные методы анализа. Прямые методы основаны на определении количества CO_2, образующегося при

окислении углерода органических соединений; косвенные методы — на определении количества окислителя, пошедшего на перевод углерода органических соединений в CO_2, или на определении количества восстановленной формы используемого окислителя, образовавшейся в процессе анализа.

4.1.1. Методы, основанные на отгонке диоксида углерода

С помощью этих методов содержание углерода находят по количеству CO_2, выделившегося при разложении органического вещества почв. В процессе анализа количество диоксида углерода определяют разнообразными прямыми или косвенными методами. Для этой цели используют гравиметрические, титриметрические, газоволюмометрические, кулонометрические и другие методы количественного анализа.

Разложение органического вещества до H_2O и CO_2 может быть проведено двумя способами: методом сухого озоления при нагревании почв и методом мокрого озоления растворами сильных окислителей.

Гравиметрические методы. При определении углерода органических соединений гравиметрическим методом применяют как сухое, так и мокрое озоление гумуса.

Почвоведы исследовали процессы, происходящие при нагревании гуминовых кислот (Орлов, 1974). Было установлено, что вначале происходит разрушение алифатической части молекулы гуминовой кислоты, т.е. ее периферических или боковых цепей. Затем, при более высоких температурах, начинается разрушение ароматического ядра, дегидрирование и, наконец, выделение углерода в виде CO_2. На стадии, предшествующей выделению CO_2, остаток гуминовой кислоты на 80—90% состоит из углерода. Температура, при которой происходят те или иные процессы, варьирует в зависимости от условий эксперимента — скорости нагревания, окислительных условий, возможности удаления продуктов распада и т.п.

На сухом озолении органического вещества почв при температуре 650—750° основан ***метод Густавсона.*** При нагревании почвы органические вещества разлагаются, а входящие в их состав углерод и водород превращаются в диоксид углерода и воду. Озоление почв проводят в тугоплавкой трубке, через которую непрерывно пропускают кислород или воздух, лишенный CO_2. Для более полного разложения гумуса озоление проводят в присутствии оксида меди. Оксид меди отдает кислород и, превращаясь сначала в Cu_2O, а затем в металлическую медь, способствует более полному окислению компонентов органического вещества почв.

Летучие компоненты почв и продукты окисления гумуса улавливают специальными поглотителями. Для поглощения воды, образующейся при окислении водорода, используют хлорид кальция или концентрированную серную кислоту, для поглощения диоксида серы — хромат свинца. Медную спираль применяют для восстановления азота оксидов до свободного азота, галогены поглощают с помощью серебряной спирали. Наконец, для поглощения CO_2 используют аскарит (асбест, пропитанный NaOH). Аскарит помещают в U-образные поглотительные трубки. Реакция протекает согласно уравнению:

$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O.$$

В связи с тем, что одним из продуктов реакции является H_2O, в поглотительную трубку помещают не только аскарит, но и хлорид кальция, который количественно поглощает воду:

$$CaCl_2 + nH_2O = CaCl_2\,nH_2O.$$

Поглотительные трубки взвешивают до и после озоления органического вещества и по увеличению массы, обусловленному поглощением CO_2, находят содержание углерода в почве.

Методы, основанные на сухом озолении и гравиметрическом определении диоксида углерода, — наиболее точные из методов определения углерода органических соединений. При сухом озолении происходит полное окисление углерода независимо от типа органических соединений, а гравиметрический метод — наиболее точный из методов измерения массы CO_2. Однако эти методы трудоемки и, кроме того, не могут быть использованы при анализе карбонатных почв без специальных приемов. При нагревании почв, содержащих карбонаты, возможно разложение последних, поэтому при анализе карбонатных почв масса поглотительных трубок может увеличиться не только в результате поглощения диоксида углерода, образующегося при разложении органического вещества, но и от CO_2, образующегося в результате разложения карбонатов.

На мокром озолении органического вещества почв сернокислым раствором дихромата калия основан ***метод Кнопа—Сабанина***. В результате взаимодействия почвы с раствором дихромата калия углерод органического вещества превращается в диоксид углерода, а $Cr_2O_7^{2-}$ — в Cr^{3+}.

При выполнении анализа навеску почвы помещают в колбу для озоления (рис. 1), в колбу приливают сернокислый раствор дихромата калия. Содержимое колб кипятят, а образующийся при окислении гумуса диоксид углерода, так же как и в методе Густавсона, поглощают трубками, заполненными аскаритом и хлоридом кальция. Сопутствующие летучие компоненты, которые

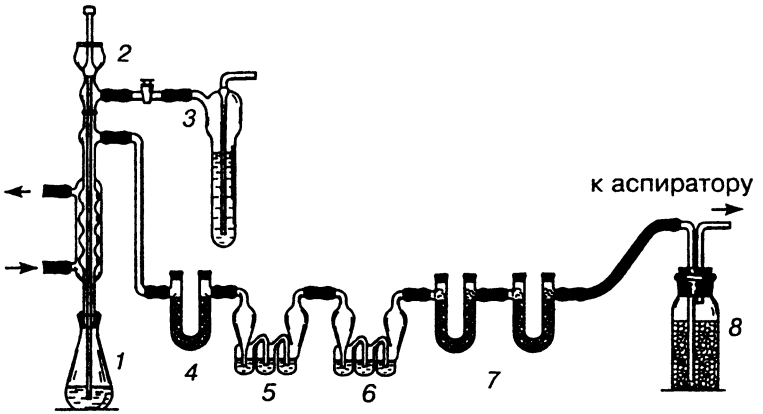


Рис. 1. Установка для определения углерода по Кнопу—Сабанину: *1* — колба для озоления органического вещества; *2* — воронка; *3* — поглотитель CO_2 воздуха (50%-ный раствор KOH); *4* — трубка с железной спиралью; *5* и *6* — калиаппараты с Ag_2SO_4 и концентрированной H_2SO_4; *7* — трубки для поглощения CO_2; *8* — предохранительная колонка с хлоридом кальция

выделяются при взаимодействии почвы с раствором $K_2Cr_2O_7$, поглощают дополнительными поглотителями. Железная спираль служит для поглощения кислых паров HCl, хлориды поглощают раствором Ag_2SO_4, соединения азота и воду — концентрированной H_2SO_4 . Для того чтобы CO_2 был полностью вытеснен из всех частей прибора и поглощен аскаритом, через прибор 40—60 мин протягивают воздух, лишенный CO_2.

При мокром озолении происходит взаимодействие почв с кислым раствором $K_2Cr_2O_7$. Поэтому при анализе почв, содержащих карбонаты, их предварительно разрушают разбавленной 1:1 серной кислотой, удаляют CO_2 карбонатов и после этого проводят окисление гумуса. При высоком содержании карбонатов К.К. Гедройц рекомендовал использовать более разбавленную серную кислоту во избежание осаждения гипса, который может обволакивать частицы гумуса и неразложившихся карбонатов, препятствуя полному выделению CO_2.

С помощью метода Кнопа—Сабанина может быть проведено определение не только углерода, входящего в состав гумуса, но и углерода карбонатов. Если содержание карбонатов невелико, то карбонаты и гумус могут быть определены из одной навески. Сначала проводят разрушение карбонатов серной кислотой и определяют содержание CO_2 карбонатов, затем ту же навеску почвы обрабатывают раствором дихромата калия и определяют CO_2 органического вещества почв. При высоком содержании карбонатов и низком содержании гумуса целесообразно карбонаты и гумус определять в разных навесках.

При использовании гравиметрических методов содержание углерода рассчитывают по уравнению:

$$CO_2\% = \frac{m_{CO_2}\,100}{m},$$

$$C\% = CO_2\% \frac{12{,}01}{44{,}01} = CO_2\% \cdot 0{,}273,$$

где m_{CO_2} — масса диоксида углерода, г; m — масса навески, г; 12,01 и 44,01 — атомная и молекулярная массы С и CO_2.

Газоволюмометрические методы основаны на измерении объема диоксида углерода, выделившегося при озолении гумуса, и вычислении количества углерода по объему CO_2. Вычисления проводят с учетом температуры и давления, при которых проводился анализ. Газоволюмометрическое определение углерода в почвах может быть проведено с помощью газоанализаторов, в том числе предназначенных для определения углерода в чугуне и стали. Озоление анализируемого вещества проводят в термостойкой трубке в муфельной печи в токе кислорода. В процессе анализа измеряют объем смеси CO_2 и кислорода. Затем смесь газов пропускают через раствор с поглотителем диоксида углерода ($CO_2 + 2KOH = K_2CO_3 + H_2O$) и измеряют объем кислорода. Объем диоксида углерода, образовавшегося в результате озоления органического вещества, вычисляют по разности. Этот вариант метода для анализа почв применила Е.В. Аринушкина (1970). Для анализа карбонатных почв метод не пригоден.

Титриметрические методы также используются для определения диоксида углерода, выделяющегося при озолении гумуса. В этом случае диоксид углерода поглощают раствором KOH. В щелочной среде диоксид углерода трансформируется в CO_3^{2-}. Ион CO_3^{2-} осаждают хлоридом бария в виде $BaCO_3$. Осадок карбоната бария отфильтровывают, промывают водой и растворяют в титрованном растворе HCl, избыток которой определяют титрованием щелочью. По количеству HCl, пошедшему на растворение карбоната бария, судят о количестве диоксида углерода, образовавшегося при озолении гумуса.

Экспресс-методы. В последние десятилетия для определения углерода органических соединений используют анализаторы, позволяющие получить результат в течение нескольких минут.

Один из методов основан на оценке скорости выделения CO_2. Метод разработан специально для анализа почв и позволяет раздельно оценивать диоксид углерода, выделившийся при разложении органических соединений и при разложении карбонатов.

По мере нагревания навески почвы в токе кислорода до 700° растет скорость выделения CO_2 вследствие окисления углерода

органических соединений, достигает максимума и затем уменьшается. Скорость разложения карбонатов начинает увеличиваться при более высокой температуре. Анализатор автоматически регистрирует кривую скорости выделения диоксида углерода по мере нагревания почвы и позволяет раздельно определять диоксид углерода, образующийся в результате разложения гумуса и карбонатов.

Анализатор АН 7529. Для определения углерода в продукции и сырье металлургических и металлообрабатывающих предприятий разработан экспресс-анализатор на основе кулонометрического метода анализа. Прибор снабжен индикаторным устройством, которое выдает результаты анализа в процентах углерода в объекте. Продолжительность анализа одной пробы от 1 до 5 минут. Этот анализатор широко используется для определения углерода в почвах и отдельных компонентах гумуса. Анализатор не позволяет селективно определять углерод органических соединений и карбонатов, входящих в состав почвы, без использования специальных приемов.

При проведении анализа навеску почвы озоляют в трубчатой муфельной печи с водяным охлаждением в токе кислорода при температуре 1250°. При этой температуре разлагаются и гумус, и карбонаты. Образовавшийся диоксид углерода уносится с потоком кислорода в электролитическую ячейку, состоящую из двух отсеков (рис. 2). Один из отсеков ячейки со стеклянным электродом и электродом сравнения заполнен раствором, который имеет щелочную реакцию и в качестве одного из компонентов содержит хлорид стронция. Диоксид углерода поглощается раствором и в щелочной среде трансформируется в карбонат-ион, который реагирует с Sr^{2+} с образованием труднорастворимого карбоната. При этом в растворе появляются ионы водорода:

$$CO_2 + SrCl_2 + H_2O = SrCO_3 + 2H^+ + 2Cl^-.$$

В результате происходит подкисление раствора и соответствующее изменение э.д.с. электродной системы и выходного напряжения высокоомного усилителя pH-метра, включенного в цепь анализатора. В цепь анализатора включен ряд преобразователей, с помощью которых получают импульсы напряжения, преобразующиеся в импульсы тока. Импульсы тока направлены по участку цепи 2-й пары электродов. Анодом служит цинковая пластина. Она опущена в отсек электролитической ячейки, который отделен от основной ее части токопроницаемой перегородкой. Катод в виде стальной пластины опущен в отсек ячейки с раствором — поглотителем CO_2. При прохождении тока на катоде проис-

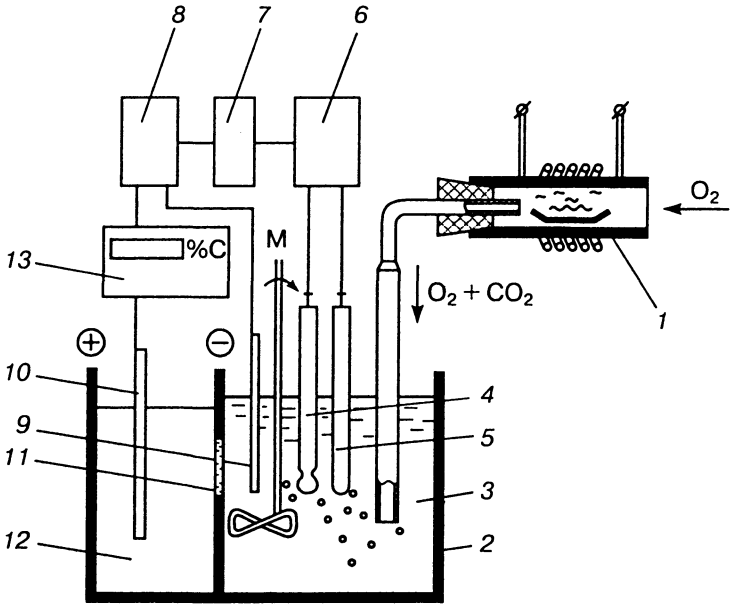


Рис. 2. Функциональная схема экспресс-анализатора АН-7529: *1* — трубчатая печь; *2* — электролитическая ячейка; *3* — поглотительный раствор; *4* — измерительный электрод; *5* — вспомогательный электрод; *6* — высокоомный усилитель pH-метра; *7* — преобразователь; *8* — стабилизатор тока; *9* — катод; *10* — анод; *11* — проницаемая для тока перегородка; *12* — вспомогательный раствор; *13* — пересчетное и индикаторное устройство; М — мешалка

ходит восстановление ионов водорода, образовавшихся при поглощении CO_2:

$$2H^+ + 2e = H_2.$$

Количество электричества, пошедшее на восстановление H^+, фиксируется и результат анализа выдается на табло в процентах углерода.

Кулонометрический метод, основанный на измерении количества электричества участвующего в электродной реакции восстановления или окисления, не требует предварительной калибровки приборов по стандартам.

Оценка результатов, получаемых с помощью анализаторов АН 7529, была проведена на основе анализа стандартных почвенных образцов. Она свидетельствует о высокой воспроизводимости и правильности (отсутствуют систематические погрешности) результатов определения общего содержания углерода на анализаторах АН 7529 (Аналитическое обеспечение мониторинга гумусового состояния почв. Методические рекомендации, 1993).

4.1.2. Косвенные методы определения углерода органических соединений

При мокром озолении гумуса раствором дихромата калия углерод органических соединений можно определить не только по количеству образовавшегося диоксида углерода, но и косвенными титриметрическим или фотометрическим методами. При использовании этих методов о содержании углерода органических соединений судят по количеству $Cr_2O_7^{2-}$, пошедшему на окисление углерода (титриметрический метод), либо по количеству Cr^{3+}, образовавшемуся в процессе окисления углерода (фотометрический метод).

4.1.2.1. Титриметрический метод И.В. Тюрина

Вариант титриметрического метода, применяемый в России и странах бывшего СССР, был предложен И.В. Тюриным. Анализ сводится к следующему: к навеске почвы приливают строго определенный объем сернокислого раствора дихромата калия, смесь кипятят, в результате происходит окисление органического вещества и восстановление $Cr_2O_7^{2-}$ до Cr^{3+}; затем непрореагировавший избыток дихромат-ионов определяют титрованием раствором $FeSO_4$.

В органической химии окисление нередко рассматривают как обогащение молекулы органического соединения кислородом или обеднение водородом. Если при окислении гумуса учитывать только взаимодействие дихромата калия с углеродом органического вещества почв и окисление проводить в условиях, когда весь углерод превращается в CO_2, то схематически реакцию можно выразить уравнением:

$$3C + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 =$$
$$= 3CO_2 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 8H_2O + 2K_2SO_4.$$

Избыток $Cr_2O_7^{2-}$ чаще всего оттитровывают раствором соли Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$:

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 =$$
$$= Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O + K_2SO_4.$$

В процессе титрования избытка $Cr_2O_7^{2-}$ раствором $FeSO_4$ в зависимости от соотношения участвующих в реакции компонентов изменяется окислительно-восстановительный потенциал раствора (E). Его величину можно рассчитать для любого момента титрования. В нашем случае расчет можно вести по двум уравнениям:

$$E = E_1^0 + 0{,}058/6 \cdot \lg \frac{\left[Cr_2O_7^{2-}\right] \cdot \left[H^+\right]^{14}}{\left[Cr^{3+}\right]^2};$$

$$E = E_2^0 + 0{,}058/1 \cdot \lg \frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]}.$$

До точки эквивалентности, когда в растворе находится избыток $Cr_2O_7^{2-}$, расчет удобно вести по первому уравнению, так как для любого момента титрования легко вычислить соотношение концентраций $Cr_2O_7^{2-}$ и Cr^{3+}.

Для точки эквивалентности расчет окислительно-восстановительного потенциала проводят по уравнению:

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2},$$

где n_1 и n_2 — число электронов, участвующих в реакции; E_1^0 и E_2^0 — стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, В.

После точки эквивалентности расчет окислительно-восстановительного потенциала удобно вести по уравнению для пары Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Титрование избытка дихромата калия раствором $FeSO_4$ можно проводить, фиксируя точку эквивалентности потенциометрическим методом, измеряя окислительно-восстановительный потенциал системы. На рис. 3 приведена кривая титрования 0,2 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ раствором соли Мора. Однако чаще конечную точку титрования фиксируют индикаторным методом, используя в качестве индикатора фенилантраниловую кислоту. Фенилантраниловая кислота меняет окраску при потенциале +1,08 В, т.е. в пределах скачка на кривой окислительно-восстановительного титрования. Окисленная форма индикатора имеет вишневую окраску, восстановленная форма фенилантраниловой кислоты бесцветна. Однако в процессе титрования раствор не обесцвечивается, а становится зеленым. Зеленая окраска обусловлена появлением в растворе Cr^{3+}.

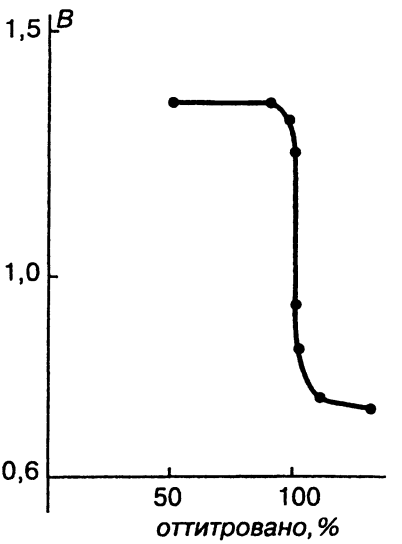


Рис. 3. Кривая титрования 0,4 н. серно-кислого раствора дихромата калия 0,2 н. раствором соли Мора

По результатам титрования проводят расчет содержания углерода в почве:

$$C\% = \frac{(V_1 н_1 - V_2 н.)\, 100 \cdot M_э}{m},$$

где V_1 — взятый для анализа объем раствора $K_2Cr_2O_7$, $н_1$ — молярная концентрация эквивалентов дихромат-ионов ($1/6\ Cr_2O_7^{2-}$), моль/л или ммоль/мл; V_2 — объем раствора $FeSO_4$, пошедший на титрование непрореагировавшего с почвой (избытка) $K_2Cr_2O_7$, мл; н. — молярная концентрация эквивалентов сульфата железа ($FeSO_4$), ммоль/мл; m — навеска почвы, г; $M_э$ — молярная масса эквивалента углерода, г/ммоль; (V_1 $н_1$ — V_2 н.) — количество миллимолей эквивалентов углерода в навеске почвы.

Несмотря на то, что серно-кислый раствор дихромата калия устойчив и не изменяет свою концентрацию при хранении, кипячение раствора может привести к его разложению. Поэтому при анализе проводят контрольный опыт и устанавливают объем раствора $FeSO_4$, который идет на титрование взятого для анализа объема раствора $K_2Cr_2O_7$. По результатам этого титрования можно рассчитать молярную концентрацию эквивалентов $K_2Cr_2O_7$. Титрование проводят после кипячения раствора дихромата калия с прокаленной пемзой вместо почвы. Пемзу добавляют, чтобы кипение раствора было равномерным, как при анализе почвы.

Однако, если известно эквивалентное соотношение дихромата калия и сульфата двухвалентного железа, расчет удобнее вести по уравнению:

$$C\% = \frac{(V_1 - V_2)\text{н.}\ 100\ M_э}{m},$$

где V_1 — объем раствора $FeSO_4$, пошедший на титрование взятого для анализа объема раствора дихромата калия, мл; V_2 — объем раствора $FeSO_4$, пошедший на титрование избытка $K_2Cr_2O_7$, мл; н. — молярная концентрация эквивалентов сульфата железа ($FeSO_4$), ммоль/мл; (V_1 — V_2) н. — количество миллимолей эквивалентов углерода в навеске почвы; m — навеска почвы, г; $M_э$ — молярная масса эквивалента углерода, г/ммоль.

На окисление одного моля атомов углерода требуется два моля атомов кислорода или четыре моля эквивалентов кислорода (1/2O). Тогда молярная масса эквивалента углерода в реакции его окисления до CO_2 равна 12:4 = 3 г/моль или 0,003 г/ммоль.

Однако при взаимодействии с гумусом дихромат-ион реагирует не только с углеродом, но и с водородом, входящим в состав органических соединений:

$$12H + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 14H_2O + 2K_2SO_4.$$

Если бы гумус состоял только из углерода и водорода, то рассчитать содержание углерода по результатам титрования избытка дихромата калия можно было бы только в тех случаях, когда содержание водорода известно. Но в состав органического вещества входит кислород и его количество должно учитываться в общем балансе эквивалентов окислителей. В связи с тем, что продуктом окисления водорода является вода, в составе которой на два атома водорода приходится один атом кислорода, водород не будет оказывать влияния на результаты определения углерода лишь в том случае, когда соотношение атомов водорода и кислорода в составе органического вещества почвы равно 2:1. Если оно будет больше 2, то на окисление гумуса будет затрачено больше окислителя, чем требуется на окисление углерода. В противном случае, если это соотношение будет меньше 2, на окисление гумуса будет израсходовано $K_2Cr_2O_7$ меньше, чем необходимо для окисления углерода, входящего в состав гумуса. В первом случае будут получены завышенные результаты определения углерода, во втором — заниженные.

Реальные соотношения водорода и кислорода в разных компонентах органического вещества почв различны. Средние молярные отношения атомов водорода и кислорода в гуминовых кислотах находятся в пределах 1,4 (горно-луговые почвы) — 2,4 (торфяно-болотные и каштановые почвы). В составе фульвокислот молярные отношения атомов водорода и кислорода значительно ниже двух и находятся в пределах 1,1—1,7 (Орлов, 1992).

Дихромат калия реагирует не только с органическим веществом, но и с некоторыми минеральными компонентами почвы. Естественно, что $Cr_2O_7^{2-}$ реагирует с двухвалентным железом (E^0 пары Fe^{3+}/Fe^{2+} = +0,77 В, E^0 пары $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ = +1,333 В). В присутствии Fe(II) получают завышенные результаты определения гумуса в почвах. Поэтому методом Тюрина часто не рекомендуют анализировать гидроморфные почвы, для которых характерно наличие двухвалентного железа. Однако Джексон (1962) считает, что почвенные пробы, содержащие Fe(II) в состоянии естественной влажности, высушенные до воздушно-сухого состояния в течение 1—2 дней, содержат небольшие количества Fe(II), которые не влияют на результаты определения гумуса. В литературе также неоднократно отмечалось, что результаты определения гумуса в высушенных до воздушно-сухого состояния гидроморфных почвах методом Кнопа—Сабанина (очевидно, что на результаты определения углерода этим методом Fe(II) не влияет) и методом Тюрина практически одинаковы. Поэтому метод Тюрина используют и для анализа воздушно-сухих проб гидроморфных почв.

Хлорид-ионы, большие количества которых могут присутствовать в засоленных почвах, также завышают результаты определения

гумуса методом Тюрина. Несмотря на то, что стандартные окислительно-восстановительные потенциалы пар $Cl_2/2Cl^-$ и $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ близки (+1,359 и +1,333 В соответственно), при нагревании и высоких концентрациях реагирующих компонентов происходит окисление Cl^-:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3Cl_2 + 7H_2O.$$

Реакция протекает количественно, поэтому влияние хлорид-ионов на результаты определения углерода может быть учтено. Для этого из числа миллимолей эквивалентов углерода органических соединений, содержащихся в 100 г почвы, вычитают число миллимолей эквивалентов хлорид-ионов в 100 г почвы, которое было предварительно определено методом водной вытяжки. Затем полученный результат умножают на молярную массу эквивалента углерода и получают массовую долю (%) углерода в почве.

Walkley (1947) для этой цели рекомендует из массовой доли (%) углерода вычитать 1/12 часть массовой доли (%) хлорид-ионов в почве. Окисление хлорид-ионов — процесс одноэлектронный ($2Cl^- - 2e \rightleftarrows Cl_2$), тогда молярная масса эквивалента Cl^- равна 35,5 г/моль. Молярная масса эквивалента углерода равна 3 г/моль и, таким образом, 1 моль эквивалентов $Cr_2O_7^{2-}$ окисляет приблизительно в 12 раз (35,5:3) меньшую массу углерода, чем хлорид-ионов. По мнению Н.Б. Мякиной (1966), поправку в результаты определения углерода по Тюрину следует вводить, когда содержание хлорид-ионов в почвах превышает 0,6%.

На результаты определения гумуса может влиять марганец. Марганец, присутствующий в почвах в высоких степенях окисления, главным образом в виде MnO_2, способен, так же как и дихромат калия, окислять углерод органических соединений. Тем самым он может привести к получению заниженных результатов определения углерода органических соединений. Однако к окислительно-восстановительным реакциям способен лишь свежеосажденный диоксид марганца, поэтому при анализе подавляющего большинства почв диоксид марганца не приводит к серьезным ошибкам (Methods of soil analysis. 1982).

Карбонаты щелочноземельных металлов, хотя и реагируют с серно-кислым раствором дихромата калия, нейтрализуя серную кислоту, как правило, не мешают определению углерода.

Сравнение результатов определения углерода различными методами показало, что при выполнении анализа методом Тюрина, в котором предусмотрено мокрое озоление органического вещества, оно окисляется не полностью. Результаты, полученные этим методом, составляют 85—95% от результатов, полученных методом сухого озоления по Густавсону. Для более полного окисления углерода органических соединений раствором дихромата

калия И.В. Тюрин рекомендовал в качестве катализатора использовать Ag_2SO_4. Применение катализатора позволяет определить 95–97% углерода органических соединений в почвах (Орлов, Гришина,1981). Принимая, что титриметрический метод, основанный на окислении гумуса дихроматом, позволяет определить 89% содержащегося в почве углерода органических соединений, Richards (1954) вводит в расчетное уравнение специальный множитель — 100/89, на который умножают величину массовой доли (%) углерода. Для удобства использования в практических целях этот множитель включают в величину молярной массы эквивалента углерода (0,003·100/89 = 0,00336).

4.1.2.1.1. Методика определения углерода органических соединений по Тюрину

В зависимости от содержания гумуса на аналитических весах берут навеску почвы 0,1–1 г. Приблизительно содержание гумуса в почве можно оценить по ее окраске. Почва, имеющая черную окраску, может содержать 7–10% гумуса, для определения органического углерода в такой почве берут навеску около 0,1 г. Навеска почвы, окрашенной в темно-серый цвет (4–7% гумуса), должна составлять около 0,2 г, в серый цвет (2–4% гумуса) — около 0,3 г, в светло-серый (1–2% гумуса) — около 0,4 г, а в белесый (0,5–1% гумуса) — 0,5–1 г.

При взятии навески лабораторную пробу с тщательно отобранными корешками расстилают на бумаге, почву из разных мест берут стеклянной лопаточкой, помещают в небольшую пробирку и взвешивают. Затем пробирку вводят в термостойкую коническую колбу вместимостью 100–150 мл и почву осторожно высыпают на дно сухой колбы. Пробирку вместе с приставшими к ней частицами почвы снова взвешивают и по разности находят величину навески. Пробирку освобождают от приставших частиц почвы, затем берут навеску из следующей почвенной пробы.

В колбы с навесками почв из бюретки со стеклянным краном приливают 10,00 мл 0,4 н. $K_2Cr_2O_7$ в разбавленной (1:1) серной кислоте. Объем раствора дихромата калия отмеривают с большой точностью, ибо о количестве углерода в почве судят по изменению содержания $Cr_2O_7^{2-}$ в результате взаимодействия раствора с почвой. Объем раствора отмеривают каждый раз от нулевого деления бюретки и спускают с одинаковой скоростью. Раствор обладает высокой вязкостью, поэтому разная скорость вытекания раствора из бюретки может привести к заметной разнице в объемах.

Осторожным круговым движением распределяют почву по дну колбы, вставляют в колбы маленькие воронки и ставят на нагретую электрическую плитку. Воронки предохраняют жидкость

от разбрызгивания и испарения во время кипения, так как на их поверхности конденсируются водяные пары. В противном случае может произойти увеличение концентрации серной кислоты в растворе и, как следствие этого, — разложение дихромата калия. Установлено, что пятиминутное кипячение в разбавленной (1:1) серной кислоте не изменяет концентрации $Cr_2O_7^{2-}$, по мере увеличения концентрации H_2SO_4 в растворе и повышения температуры кипения наблюдается разложение дихромата калия.

При нагревании колб вначале выделяются очень мелкие пузырьки диоксида углерода, затем жидкость закипает. Начало кипения устанавливают по более крупному размеру образующихся пузырьков. Кипячение продолжают 5 мин. Кипение должно быть умеренным, без обильного выделения пара. Время кипячения контролируют для каждой колбы отдельно.

По мнению многих исследователей, нестабильность температуры, при которой окисляют гумус нагреванием на электрических плитках, обусловливает недостаточно хорошую воспроизводимость результатов анализа. Предлагаются различные приемы, которые позволяют стабилизировать температуру окисления гумуса. Б.А. Никитин (1972), например, предлагает окислять гумус раствором $K_2Cr_2O_7$ нагреванием в термостате при температуре 140—150° в течение 20 мин. В ГОСТе 26213—84 предусмотрено окисление гумуса проводить в пробирках, погруженных в кипящую воду.

При взаимодействии органического вещества почв с дихроматом калия оранжево-красная окраска раствора переходит в зеленовато-бурую. Если при кипячении раствор становится зеленым, что свидетельствует об отсутствии избытка $Cr_2O_7^{2-}$, анализ необходимо повторить, уменьшив навеску почвы или увеличив количество раствора дихромата калия.

Колбы охлаждают и из промывалки водой (10—20 мл) споласкивают горло колбы и воронку. Затем в колбы добавляют 5 капель 0,2%-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют 0,2 н. раствором соли Мора до перехода буро-вишневой окраски в зеленую (при недостаточном количестве индикатора конец титрования установить трудно).

Чтобы установить объем 0,2 н. раствора $FeSO_4$, который идет на титрование раствора бихромата калия, прибавляемого к навеске почвы для окисления гумуса, проводят контрольный опыт. Во избежание перегрева и разложения $K_2Cr_2O_7$ при проведении контрольного опыта в колбу помещают прокаленную пемзу, не содержащую восстановителей, затем приливают 10,00 мл 0,4 н. $K_2Cr_2O_7$ и выполняют анализ, как указано выше.

Концентрацию раствора соли Мора устанавливают каждый раз в день проведения анализа, так как титр раствора неустойчив. Для этого в коническую колбу вместимостью 250 мл приливают 50 мл воды, 1 мл концентрированной H_2SO_4, из бюретки приливa-

ют 10,00 мл раствора соли Мора и титруют 0,1 н. раствором $KMnO_4$ до бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Однако, как нам кажется, более удобно устанавливать титр раствора соли Мора по дихромату калия. Перекристаллизацией из водного раствора с последующим высушиванием при 200° легко получить дихромат калия, строго соответствующий формуле $K_2Cr_2O_7$. Растворы дихромата калия при хранении в закрытых сосудах чрезвычайно устойчивы. Поэтому дихромат калия может служить исходным веществом для приготовления титрованных (стандартных) растворов. Титр растворов перманганата калия приходится устанавливать по стандартным веществам — $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ или $Na_2C_2O_4$.

Для установления молярной концентрации эквивалентов соли Мора по дихромату калия в конические колбы вместимостью 100—250 мл помещают 15,00 мл водного 0,2 н. стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$, 5 мл концентрированной H_2SO_4, несколько капель фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли Мора до перехода буро-вишневой окраски в зеленую.

Реагенты:

1. *0,4 н. раствор $K_2Cr_2O_7$ в разбавленной 1:1 серной кислоте.* В 500 мл дистиллированной воды растворяют 40 г дихромата калия, раствор фильтруют, разбавляют дистиллированной водой до 1 л и помещают в термостойкую колбу вместимостью 3—5 л. В раствор по стенке колбы небольшими порциями при осторожном перемешивании приливают 1 л конц. H_2SO_4. Работу проводят в вытяжном шкафу в защитных очках. После охлаждения раствор переливают в бутыль с притертой пробкой.

2. *0,2 н. раствор соли Мора.* В 1 н. H_2SO_4 растворяют 80 г соли Мора [$(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$], фильтруют и разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

3. *0,2%-ный раствор фенилантраниловой кислоты ($C_{13}H_{11}O_2N$) в 0,2%-ном растворе Na_2CO_3.*

4. *0,2 н. раствор $K_2Cr_2O_7$.* В мерной колбе вместимостью 1 л растворяют в дистиллированной воде 9,8066 г предварительно высушенного при температуре 200°С дихромата калия. Содержимое колбы перемешивают, доводят водой до метки и вновь тщательно перемешивают.

Форма записи результатов

№ пробы	Навеска воздушно-сухой почвы, г	Объем $K_2Cr_2O_7$, мл	$FeSO_4$			С, % на воздушно-сухую почву	С, % на высушенную почву
			объем, мл		н.		
			контрольный опыт	проба			
7	8,2931 8,0745 0,2186	10,00	20,75	11,50	0,1927	2,45	2,57

4.1.2.2. Фотометрический метод определения углерода органических соединений

При окислении гумуса раствором дихромата калия углерод органических соединений превращается в CO_2, а Cr(VI) восстанавливается до Cr(III). Количество образовавшегося в процессе реакции Cr^{3+} эквивалентно содержанию углерода органических соединений (и других восстановителей) в навеске почвы. Поэтому углерод органических соединений можно определять по количеству образовавшегося в процессе анализа Cr^{3+}. Для этой цели используют фотометрический метод.

Хром относится к группе переходных элементов, 3d-орбиталь которых не полностью заполнена электронами ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$). Ионы $Cr_2O_7^{2-}$ и Cr^{3+} обладают собственной окраской (см. раздел 5.3.2).

Окраска чистого раствора $K_2Cr_2O_7$ в зависимости от концентрации меняется от желтой до красновато-оранжевой, окраска растворов $Cr_2(SO_4)_3$ — зеленая. Спектры поглощения растворов, так же как и окраска растворов, различны (рис. 4).

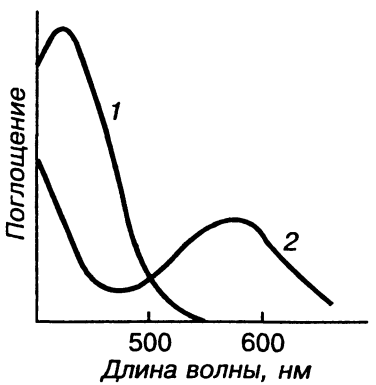


Рис. 4. Спектры поглощения: *1* — дихромата калия (*l* = 0,3 см); *2* — сульфата хрома (*l* = 1 см)

В пределах видимой области спектра (400—800 нм) на кривой светопоглощения раствора дихромата калия наблюдается один четко выраженный максимум при длине волны 447 нм. По мере увеличения длин волн оптическая плотность падает и достигает практически нулевого значения в области длин волн 570—580 нм. Максимум на кривой светопоглощения раствора Cr^{3+} приходится на область длин волн 584—594 нм, т.е. на тот участок спектра поглощения $K_2Cr_2O_7$, где оптическая плотность раствора практически равна нулю. Разница в расположении максимумов на кривых светопоглощения растворов $Cr_2O_7^{2-}$ и Cr^{3+} позволяет фотометрическим методом определить концентрацию разных валентных форм хрома при совместном присутствии в растворе.

Концентрацию Cr^{3+} удобно определять в области длин волн 584—594 нм, так как в ней светопоглощение растворов Cr^{3+} максимально, а оптическая плотность растворов $Cr_2O_7^{2-}$ практически равна нулю и $Cr_2O_7^{2-}$ не оказывает влияния на результаты определения Cr^{3+}. Возможность селективного измерения оптической плотности Cr^{3+} лежит в основе фотометрического метода определения углерода органических соединений.

После взаимодействия дихромата калия с почвой измеряют оптическую плотность раствора в области длин волн, соответствующей максимуму поглощения излучения Cr^{3+} (590 нм), определяют количество Cr^{3+} и рассчитывают эквивалентное ему количество углерода органических соединений.

Применение фотометрического метода для определения органического углерода по количеству образовавшегося Cr^{3+} позволяет не устанавливать точные концентрацию и объем, взятого для анализа навески почвы раствора дихромата калия. Объем добавляемого раствора можно измерять с помощью мерного цилиндра.

Фотометрическое окончание при определении гумуса окислением раствором дихромата калия не вносит в метод ничего принципиально нового, но делает его более экономичным и производительным. Все ограничения, которые свойственны титриметрическому методу И.В. Тюрина, характерны и для фотометрического варианта метода.

В России для определения гумуса используют вариант фотометрического метода, предложенный Д.С. Орловым и Н.М. Гриндель (1969).

4.1.2.2.1. Методика фотометрического определения углерода органических соединений

Навески почв около 0,3 г помещают в конические колбы вместимостью 150 мл, приливают 20 мл сернокислого раствора дихромата калия и кипятят 5 мин, как это принято в титриметрическом варианте метода, или выдерживают 20 мин в термостате при температуре 140°. Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях, в которых проводят анализ почв. Содержимое колб количественно переносят в мерные цилиндры с притертой пробкой вместимостью 100 мл или разбавляют смесь водой до объема 100 мл в колбах, если на колбы предварительно была нанесена метка на уровне, соответствующем объему жидкости 100 мл. Смесь тщательно перемешивают и оставляют на ночь.

Затем надосадочную жидкость осторожно сливают в кювету фотоэлектроколориметра и измеряют оптическую плотность при длине волны 590 нм. «Нуль» прибора устанавливают по воде или по раствору контрольного опыта.

Для построения калибровочного графика используют раствор глюкозы или сахарозы с концентрацией углерода 1 мг/мл. В конические колбы приливают 2,5; 5; 10; 15; 25 мл стандартного раствора глюкозы или сахарозы, содержимое колб выпаривают досуха на водяной бане, приливают 20 мл раствора дихромата калия, добавляют пемзу, кипятят 5 мин или выдерживают 20 мин в термостате при 140°, разбавляют водой до 100 мл, оставляют на

ночь и затем определяют оптическую плотность раствора. Безусловно, окисление органического вещества в колбах с почвой и стандартными растворами проводят одним и тем же способом. Количество углерода находят по градуировочному графику.

Д.С. Орлов и Н.М. Гриндель (1969) считают возможным вычислять содержание углерода по уравнению:

$$C\% = \frac{A\ 0{,}003 \cdot 100}{k_\lambda\ l\ m},$$

где A — оптическая плотность испытуемого раствора, l — длина кюветы в см, k_λ — показатель поглощения, равный оптической плотности раствора при длине волны λ, толщине слоя 1 см и молярной концентрации эквивалентов углерода (1/4 C), равной 1 ммоль/100 мл раствора; m — навеска почвы, г.

4.1.3. Вычисление массовой доли (%) гумуса в почве

По результатам определения углерода органических соединений рассчитывают содержание гумуса в почве. С этой целью величину массовой доли углерода органических соединений, выраженную в процентах, принято умножать на коэффициент, равный 1,724. Этот коэффициент был рассчитан в 1864 г. на основании имеющихся в то время сведений о содержании в гуминовой кислоте 58% углерода (100/58=1,724). Такое же содержание углерода было принято и для гумуса почвы в целом. В настоящее время известно, что содержание углерода в гумусе разных типов почв неодинаково. Среднее содержание углерода составляет от 54,5 в гуминовых кислотах солонцов, солодей, горно-луговых и серых лесных почв до 58,7% — в гуминовых кислотах торфяно-болотных почв и торфяников (Орлов, 1992). Чем больше отличается содержание углерода в гумусе от 58%, тем выше ошибка в вычислении содержания гумуса. Кстати, и большая точность вычисления коэффициента (до третьего десятичного знака) ничем не оправдана.

В связи с тем, что количество углерода в гумусе разных типов почв неодинаково, целесообразно было бы для пересчета содержания углерода в содержание гумуса использовать разные коэффициенты. Однако для получения дифференцированных коэффициентов пересчета процентного содержания углерода на гумус для различных типов почв пока нет достаточного количества данных. В.В. Пономарева и Т.А. Плотникова (1967) предлагали использовать коэффициент, равный двум, принимая, что содержание углерода в гумусе составляет около 50%.

Однако еще К.К. Гедройц обращал внимание на то, что в качестве результата анализа почв более правильно приводить не фиктивное количество гумуса, а количество углерода в почве. Хотя это положение безусловно справедливо с точки зрения правильности выражения результатов анализа, часто бывает полезно оценить массу гумуса в почвах. Поэтому, несмотря на условность коэффициента пересчета содержания углерода на содержание гумуса, почвоведы, как правило, рассчитывают содержание гумуса в почвах.

Результаты определения углерода органических соединений и гумуса, как правило, выражают в процентах. Выраженная в процентах массовая доля гумуса в почве является одним из важнейших показателей химических свойств почв. Однако во многих случаях более полную информацию дает расчет запасов гумуса в горизонте или слое почвы, выраженных массой гумуса в единице объема почвы. Например, в почвах легкого гранулометрического состава массовая доля гумуса бывает ниже, чем в более тяжелых по гранулометрическому составу почвах. В то же время, если учесть большую мощность гумусированного слоя легкой почвы, запас гумуса в ней может оказаться выше, чем в более тяжелой по гранулометрическому составу почве. Сравнение этих почв по массовой доле гумуса может привести к неверным выводам, например, о темпах гумусонакопления в почвах, различающихся по гранулометрическому составу.

Для систематизации сведений о свойствах гумуса и унификации приемов интерпретации результатов его исследования разработана специальная система показателей гумусного состояния почв. В ней указаны градации уровней показателей, позволяющие оценить степень выраженности каждого из изучаемых признаков. Вопросы, связанные с изучением гумусного состояния почв, освещены в специальной литературе (Гришина, Орлов,1981) и здесь не рассматриваются.

4.2. Азот в почвах и методы определения его общего содержания

Азот — один из основных элементов питания растений. Общее содержание азота в верхних горизонтах почв измеряется десятыми долями процента. Основная часть азота почвы связана с гумусом. В состав гумуса входит 93—97% от общего содержания азота в почве. Азот составляет около 5% от содержания гумуса в почве.

Минеральные соединения азота в почвах представлены солями азотной и азотистой кислот и ионами аммония. Ионы аммония

могут находиться в почвах в способном к обмену состоянии и могут быть прочно фиксированы кристаллической решеткой глинистых минералов.

Для определения общего содержания азота в почвах применяют газоволюмометрические методы. Они основаны на термическом разложении органического вещества почв и измерении объема выделившегося азота. Кроме того, в практике лабораторных исследований используют методы, основанные на мокром озолении органического вещества почв концентрированной H_2SO_4 (метод Кьельдаля) или серно-кислым раствором CrO_3 (метод Тюрина). В результате азот органического вещества почв переходит в сульфат аммония. Ион аммония определяют титриметрическими или фотометрическими методами.

4.2.1. Определение азота методом Кьельдаля

Для определения азота в почвах достаточно широко применяют метод Кьельдаля. Метод был разработан для анализа растений, но в настоящее время он является общепринятым и для определения азота в почвах. С помощью метода Кьельдаля в почвах определяют азот, связанный с органическим веществом, и аммонийный азот. Азот нитратов и нитритов методом Кьельдаля не определяется. В связи с тем, что содержание нитратов и нитритов в почвах, не получавших азотные и органические удобрения, невелико, метод используют для характеристики общего содержания азота в почвах.

Общее содержание азота в почвах, содержащих нитраты и нитриты, определяют по одному из вариантов метода Йодльбауэра. В этом случае нитраты и нитриты восстанавливают, а затем проводят анализ так, как это предусмотрено в методе Кьельдаля.

Метод Кьельдаля основан на учете аммония, который образуется при озолении органического вещества почв кипящей концентрированной серной кислотой. Определение азота по Кьельдалю включает три этапа: озоление органического вещества, отгонку аммиака и количественное определение азота.

4.2.1.1. Озоление органического вещества

При взаимодействии органического вещества с кипящей серной кислотой углерод и водород органических соединений окисляются до CO_2 и H_2O, азот остается в восстановленной форме и превращается в сульфат аммония. В качестве примера рассмотрим реакцию серной кислоты с аланином, одним из компонентов гумуса почв:

$$2CH_3CHNH_2COOH + 13H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow (NH_4)_2SO_4 + 6CO_2 + 16H_2O + 12SO_2.$$

Образующийся в процессе реакции диоксид серы препятствует окислению азота. Чтобы диоксид серы не удалялся из сферы анализа, колбы Кьельдаля, в которых проводят озоление, закрывают стеклянными затворами. Эти затворы также конденсируют пары серной кислоты, которая стекает обратно в колбу. Для ускорения процесса разложения органического вещества почв анализ проводят в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов могут быть использованы $CuSO_4$, HgO, Se или их смесь. Роль катализаторов в процессе разложения органического вещества рассмотрим на примере селена. При взаимодействии с серной кислотой селен окисляется с образованием селенистой кислоты:

$$Se+2H_2SO_4 = H_2SeO_3+2SO_2+H_2O.$$

Селенистая кислота, взаимодействуя с органическим веществом, окисляет углерод и водород до CO_2 и H_2O и восстанавливается до элементного селена:

$$2CH_3CHNH_2COOH + 6H_2SeO_3 = 6CO_2 + 10H_2O + 2NH_3 + 6Se.$$

В связи с высокой токсичностью селена все работы с ним нужно проводить в вытяжном шкафу.

Для повышения температуры кипения в колбу добавляют сульфат калия. По данным Бакера, температура кипения концентрированной H_2SO_4 329°, температура кипения серной кислоты, содержащей 1 мг/мл K_2SO_4 — 365°, содержащей 2 г/мл K_2SO_4 — 410°. Разложение органического вещества протекает медленно и может быть неполным, если анализ проводить при температуре ниже 360°, при температуре 410° могут быть потери азота (Jackson, 1962). При проведении анализа необходимо следить, чтобы не перегревалась та часть колбы, которая не занята жидкостью. В противном случае может происходить термическое разложение $(NH_4)_2SO_4$ и потери азота.

Метод Кьельдаля известен с 1883 г. и с тех пор он широко используется в аналитической практике, однако некоторые аспекты метода до сих пор являются дискуссионными. В частности, высказывается мнение, что методом Кьельдаля нельзя определить ион аммония, фиксированный кристаллической решеткой глинистых минералов. Исследования И.А. Могилевкиной (1970) показали, что при оптимальном соотношении H_2SO_4, K_2SO_4, Se и длительном периоде озоления почвы весь фиксированный аммоний определяется методом Кьельдаля. Озоление почв с высоким содержанием фиксированного аммония должно

продолжаться в течение 5 ч после осветления раствора в колбе. Длительное озоление необходимо и для освобождения азота некоторых органических соединений. Особенно устойчивы при разложении по Кьельдалю некоторые гетероциклические соединения — пиридин, производные хинолина. В присутствии такого рода соединений образование светлого раствора не является доказательством полноты разложения органического вещества, лишь длительное нагревание может привести к цели. Гетероциклические соединения пиридинового и пиримидинового ряда присутствуют и в почвах. Неполное разложение органических соединений при анализе почв может привести к получению заниженных результатов определения азота.

Неполное разложение органического вещества может наблюдаться при анализе почв, содержащих агрегаты, сцементированные соединениями железа, так как последние не растворяются в концентрированной H_2SO_4. В таких случаях навеску почвы заливают водой и лишь затем прибавляют концентрированную серную кислоту.

4.2.1.2. Количественное определение азота

При проведении анализа по методу Кьельдаля азот переходит в форму сульфата аммония, количественное определение которого осуществляют либо титриметрическими, либо фотометрическими методами.

Отгонка и титриметрическое определение аммиака. Титриметрическим методом азот, входящий в состав сульфата аммония, определяют после его выделения в виде аммиака. Аммиак образуется при взаимодействии сульфата аммония с NaOH:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O + Na_2SO_4.$$

Для определения аммиака может быть использован метод продувки воздухом. Отделение аммиака продувкой воздухом можно провести с помощью очень простого устройства, состоящего из трех соединенных стеклянными трубками пробирок. Концы входных стеклянных трубок заканчиваются барботерами и немного не достают до дна пробирок, концы выходных трубок находятся на уровне пробок. Первую пробирку заполняют 1 н. H_2SO_4 для поглощения следов аммиака из воздуха, затем следует пробирка или колба с исследуемым раствором, в третьей пробирке находится титрованный раствор 0,01 н. H_2SO_4, которым поглощают аммиак. Для отделения аммиака с помощью воздуха при анализе почв предложена специальная стеклянная аппаратура на шлифах.

Более широко при определении азота в почвах и растениях по Кьельдалю применяют отгонку аммиака. Предложены различ-

ные варианты аппаратуры для отгонки аммиака с водяным паром. Но могут быть использованы и простые установки, одна из которых изображена на рис. 5. Установка состоит из дистилляционной колбы (*1*), каплеуловителя (*2*), холодильника (*3*), трубки с двумя шарообразными расширениями (*4*), опущенной в коническую колбу-приемник с раствором для поглощения аммиака.

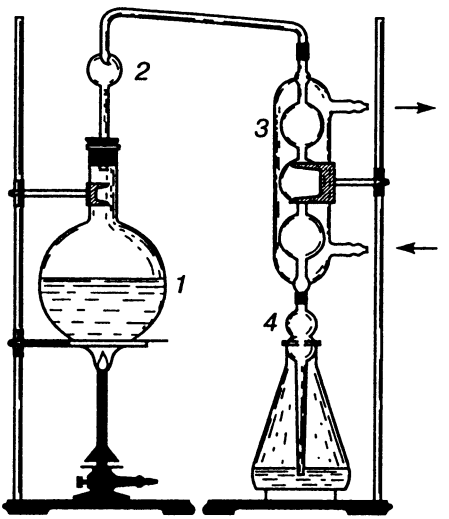


Рис. 5. Установка для отгонки аммиака (обозначения в тексте)

Анализируемый раствор переносят в дистилляционную колбу, в нее приливают раствор NaOH, содержимое колбы нагревают до кипения, аммиак при этом отгоняется в приемник. Для анализа почв и растений предложена аппаратура, в которой предусмотрено озоление почв и отгонку аммиака проводить в одних и тех же колбах. В качестве поглотителя аммиака можно использовать воду, титрованный раствор серной кислоты, раствор борной кислоты. Воду в качестве поглотителя используют в тех случаях, когда отгоняют не более 0,2 мг аммиака. При анализе почв и растений в качестве поглотителей используют серную и борную кислоты.

При использовании для поглощения аммиака титрованного раствора серной кислоты применяют метод обратного титрования. Количество кислоты, эквивалентное содержанию образовавшегося при разложении навески почвы аммиака, находят по разности между количеством миллимолей эквивалентов H_2SO_4, взятым для поглощения аммиака, и количеством миллимолей эквивалентов H_2SO_4, которое было определено титрованием после поглощения аммиака.

Однако более удобно поглощать аммиак борной кислотой. При взаимодействии аммиака с борной кислотой образуется борат аммония:

$$NH_3 + H_3BO_3 = NH_4^+ + H_2BO_3^-.$$

Таким образом, после отгонки аммиака в составе раствора-поглотителя присутствуют H_3BO_3, NH_4^+ и $H_2BO_3^-$. Ион аммония и H_3BO_3 проявляют свойства слабых кислот. Однако константы кислотности NH_4^+ ($pK_{NH_4^+} = 14 - pK_{NH_3} = 14 - 4{,}75 = 9{,}25$) и борной

кислоты ($pK_{H_3BO_3} = 9{,}24$) столь малы, что эти соединения не могут быть определены прямым титрованием щелочью. А вот константа основности борат-иона ($pK_{H_3BO_3} = 14 - 9{,}24 = 4{,}76$) свидетельствует о том, что борат-ионы можно определить титрованием кислотой:

$$H_2BO_3^- + H^+ \rightarrow H_3BO_3.$$

Фотометрические методы определения аммиака. После разложения органического вещества почв и переведения азота в аммонийную форму количественное определение азота можно проводить фотометрическими методами. В практике анализа почвенно-агрохимических объектов используют метод Несслера и различные варианты индофенолового метода.

Метод Несслера основан на образовании окрашенного труднорастворимого соединения при взаимодействии реактива Несслера K_2HgI_4 с аммиаком в нейтральных или щелочных растворах:

$$2HgI_4^{2-} + NH_3 + OH^- \rightarrow NH_2Hg_2I_3 + 5I^- + H_2O.$$

Очень большого избытка щелочи следует избегать, так как может произойти разложение $NH_2Hg_2I_3$ с образованием оксида ртути. Концентрация щелочи должна быть одинаковой в стандартных и испытуемых растворах.

Окрашенное соединение $NH_2Hg_2I_3$ склонно к образованию отрицательно заряженных коллоидных частиц. Для получения равномерной и устойчивой взвеси в раствор вводят защитный коллоид — желатин, поливиниловый спирт, кремнекислый натрий. При малых концентрациях аммиака коллоидные растворы имеют желтую окраску, при увеличении концентрации появляется бурый оттенок. Получение в ходе анализа коллоидных растворов, способных коагулироваться, снижает воспроизводимость результатов анализа, получаемых методом Несслера.

На рис. 6 приведена кривая светопоглощения соединения, образующегося при взаимодействии аммиака с реактивом Несслера. Максимум на кривой светопоглощения находится в ультрафиолетовой области спектра. В области длин волн видимой области спектра наблюдается монотонное уменьшение оптической плотности по мере увеличения длин волн. При определении азота оптическую плотность измеряют в области длин волн 400—425 нм. Молярный коэффициент светопоглощения при длине волны 400 нм равен приблизительно $5 \cdot 10^3$. Это значение несколько условно, так как в зависимости от размера коллоидных частиц может изменяться не только оптическая плотность, но и характер спектров поглощения. При проведении анализа необходимо очень строго соблюдать условия выполнения анализа стандарт-

ных и испытуемых растворов (последовательность прибавления реагентов, их концентрации и пр.).

Фотометрическому определению азота методом Несслера мешают ионы, выпадающие в осадок в щелочной среде и образующие нерастворимые соединения с иодид-ионами и ионами ртути (магний, марганец, железо, титан, сульфид-ионы и др.) Мешающее влияние ионов металлов устраняют маскированием с помощью тартратов или предварительной отгонкой аммиака. В связи с высоким содержанием мешающих компонентов метод Несслера для определения общего содержания азота в почвах широко не применяют. Его используют для определения аммонийного азота, который извлекают из почв 2%-ным раствором хлорида калия.

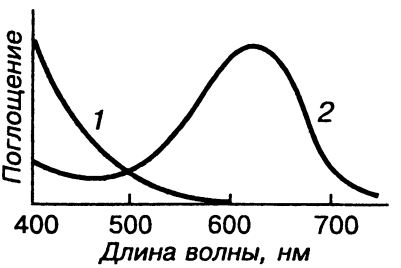
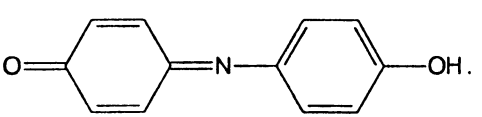
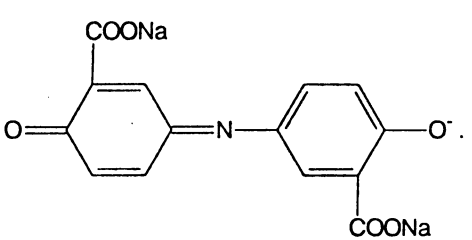


Рис. 6. Кривые светопоглощения соединений, полученных при определении аммиака по методу Несслера (*1*) и индофеноловому методу (*2*)

Индофеноловый метод более удобен, так как соединение синего цвета, которое используется для фотометрического определения аммиака, образует истинный раствор и максимум светопоглощения этого соединения находится в видимой области спектра (см. рис. 6). Молярный коэффициент светопоглощения при длине волны 625 нм равен $4{,}5 \cdot 10^3$. В основе метода лежит реакция аммиака с фенолом в присутствии окислителя гипохлорита или гипобромита натрия. Продуктом реакции является индофенол, который в щелочной среде окрашивает растворы в синий цвет:



Для определения азота в почвах и растениях используют также зеленую окраску индофенолдикарбоновой кислоты в щелочной среде:



4.2.1.2.1. Методика определения общего содержания азота по Кьельдалю

В зависимости от содержания азота в почвах на аналитических весах с помощью пробирки по разности берут навеску почвы 1—5 г. Почву из пробирки в колбу Кьельдаля переносят с помощью резиновой трубки. Трубку надевают на запаянный конец пробирки и, держа пробирку вертикально, вводят ее почти до дна в колбу Кьельдаля. Затем колбу с пробиркой переворачивают вверх дном, осторожно высыпая почву на дно колбы. В колбу добавляют смесь сульфата калия, сульфата меди и селена, если селен предварительно не растворили в серной кислоте, которую используют для озоления почв. В колбы мерным цилиндром приливают 10 мл концентрированной H_2SO_4, объем кислоты записывают.

Содержимое колбы перемешивают осторожными круговыми движениями до тех пор, пока вся почва не будет смочена кислотой. Участки сухой почвы перегреваются, что может привести к потерям азота и растрескиванию колбы. Колбы закрывают стеклянными затворами и ставят для озоления органического вещества на нагревательный прибор в наклонном положении, чтобы жидкость при кипении не выбрасывало из колбы. Озоление серной кислотой проводят в вытяжном шкафу. Колбы нагревают медленно при частом перемешивании содержимого колб. При сильном вспенивании колбы снимают с нагревательного прибора и тщательно перемешивают их содержимое. После обесцвечивания раствора в колбах озоление продолжают в течение нескольких часов. Затем колбы охлаждают до комнатной температуры. Одновременно с озолением почв проводят контрольный опыт, чтобы учесть азот, присутствующий в виде примеси в реактивах.

После охлаждения в колбы осторожно малыми порциями, по стенкам, при перемешивании добавляют дистиллированную воду. Реакция серной кислоты с водой протекает бурно, поэтому необходимо колбу слегка наклонить от себя и проводить работу в защитных очках. Затем содержимое колбы Кьельдаля, за исключением минеральных частиц, количественно переносят в термостойкую колбу для дистилляции. При этом колбу Кьельдаля и стеклянный затвор многократно промывают дистиллированной водой. Всего в колбе для дистилляции должно находится около 400 мл жидкости.

Прежде чем приливать в колбы NaOH, готовят приемник с поглотителем аммиака. В коническую колбу вместимостью 250 мл приливают из бюретки 20,00 мл 0,02—0,1 н. раствора H_2SO_4 и несколько капель индикатора Гроака или метилового красного. Приемник ставят на подставку таким образом, чтобы конец трубки с шарообразными расширениями был погружен в жидкость.

В колбу с анализируемым раствором осторожно по стенке, держа колбу в наклонном положении и не перемешивая содержимого, приливают 40%-ный раствор NaOH в объеме, который в четыре раза превышает объем концентрированной H_2SO_4, взятый для озоления органического вещества почвы. В колбу добавляют несколько капель спиртового раствора фенолфталеина, кладут кусочек стекла, гранулированного цинка или стеклянные капилляры для равномерного кипения жидкости. Колбу присоединяют к перегонному аппарату, плотно закрывая пробкой. Пространство между пробкой и расширением горла колбы заполняют несколькими каплями дистиллированной воды, чтобы гарантировать герметичность системы. Затем содержимое колбы тщательно перемешивают энергичными круговыми движениями, фиолетовое окрашивание жидкости в колбе свидетельствует о щелочной реакции раствора. Недостаточно полное перемешивание может привести к локальному перегреву жидкости на дне колбы, бурному вскипанию и даже взрыву.

Сразу же после перемешивания колбы нагревают и доводят жидкость до кипения. Кипение жидкости в колбе должно быть равномерным и не сильным. В процессе отгонки аммиака может происходить засасывание жидкости из колбы-приемника в трубку с шарообразными расширениями. Перебрасывание жидкости в колбу для дистилляции может сопровождаться опасным взрывом. Во избежание взрыва при интенсивном, не прекращающемся засасывании жидкости в трубку приемную колбу нужно опустить и вынуть трубку из раствора. Если эту операцию пришлось провести до начала перегонки воды, анализ повторяют из-за возможных потерь NH_3.

Спустя некоторое время после начала кипения, когда будет происходить перегонка воды, колбу-приемник опускают и трубку дистилляционного аппарата вынимают из раствора. Отгонку продолжают до тех пор, пока весь аммиак не будет удален из анализируемого раствора. Объем дистиллята, необходимый для полного отгона аммиака, устанавливают экспериментально для каждой установки. Полноту отгона аммиака можно проверить реактивом Несслера. Для этого трубку споласкивают несколькими миллилитрами дистиллированной воды, собирая промывные воды в приемник; несколько капель дистиллята собирают в маленькую фарфоровую чашку, добавляют каплю реактива Несслера и, если не происходит изменения окраски раствора, отгонку аммиака прекращают.

Раствор в колбе-приемнике титруют раствором NaOH приблизительно той же концентрации, что и кислота, взятая для поглощения аммиака. По количеству связанной с аммиаком кислоты вычисляют содержание азота в почве. Расчет проводят по уравнению:

$$N\% = \frac{\left(V_1 н_1 - \left(V_2 - V_3\right) н_2\right) 0{,}014 \cdot 100}{m K_W},$$

где V_1 — объем кислоты, взятый для поглощения аммиака, мл; $н_1$ — молярная концентрация эквивалентов серной кислоты ($1/2\ H_2SO_4$), ммоль/мл; V_2 — объем NaOH, пошедший на титрование непрореагировавшей с аммиаком кислоты, мл; V_3 — объем NaOH, пошедший на титрование холостого, или контрольного опыта, мл; $н_2$ — молярная концентрация NaOH, ммоль/мл; m — навеска почвы, г; 0,014 — молярная масса азота, г/ммоль; K_w — множитель для выражения результата анализа на высушенную почву.

Если при отгонке аммиака в качестве поглотителя используют раствор борной кислоты, в колбу-приемник помещают 10 мл 4%-ного раствора H_3BO_3 и 10 мл дистиллированной воды. В колбу прибавляют 2 капли индикатора Гроака или метилового красного.

Колбу с раствором борной кислоты присоединяют к установке для отгонки аммиака и проводят анализ так же, как и при поглощении аммиака серной кислотой.

При поглощении аммиака борной кислотой расчет содержания азота проводят по уравнению:

$$N\% = \frac{\left(V - V_1\right) н.\ 0{,}014 \cdot 100}{m K_W},$$

где V — объем серной кислоты, пошедший на титрование борат-ионов, мл; V_1 — объем серной кислоты, пошедший на титрование борат-ионов в контрольном опыте, мл; н. — молярная концентрация эквивалентов серной кислоты, ммоль/л; m — навеска почвы, г; 0,014 — молярная масса азота, г/ммоль.

Реагенты:

1. *Серная кислота (H_2SO_4), концентрированная.*

2. *Смесь катализаторов*: K_2SO_4, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, Se смешивают в соотношении 100:10:1. Навески веществ помещают в фарфоровую ступку, тщательно перемешивают и растирают.

3. *10 н. раствор NaOH* (40%-ный раствор): 400 г NaOH помещают в сухой фарфоровый стакан или термостойкую колбу, маркированную на уровне 1 л. Добавляют 600 мл дистиллированной воды без CO_2 (см. раздел 6.3.1.1.1) и тщательно перемешивают содержимое, которое при этом сильно разогревается. Рекомендуется раствор держать в сосуде, закрытом пробкой с хлоркальциевой трубкой, содержащей аскарит, поглощающий CO_2.

4. *2%-ный раствор борной кислоты* (H_3BO_3): 20 г борной кислоты помещают в термостойкую колбу, маркированную на уровне, показывающем объем 1 л. В колбу добавляют приблизительно

950 мл дистиллированной воды, нагревают при перемешивании до растворения H_3BO_3. Раствор охлаждают и добавляют 20 мл смешанного раствора индикаторов, полученного растворением 0,099 г бромкрезолового зеленого и 0,066 г метилового красного в 100 мл этилового спирта. Этот раствор может быть заменен индикатором Гроака, который получают, смешивая 1 объем 0,4%-ного спиртового раствора метилового красного с 1 объемом 0,2%-ного спиртового раствора метилового голубого. Затем в колбу с раствором борной кислоты осторожно добавляют 0,1 н. NaOH до приобретения раствором красновато-пурпурного оттенка (pH около 5). Объем жидкости доводят дистиллированной водой до 1 л.

5. *0,01 н. раствор серной или соляной кислот.*

Форма записи результатов

№ пробы	Навеска почвы, г	Объем H_2SO_4, взятый для озоления, мл	H_2SO_4		NaOH		N, % на высушенную почву
			мл	н.	мл	н.	

4.3. Отношение C : N

По результатам определения входящих в состав гумуса углерода и азота рассчитывают молярное отношение C:N —

$$\frac{C}{12} : \frac{N}{14}.$$

Это отношение характеризует обогащенность гумуса азотом. Отношение C : N, равное 8—10 характерно для большинства гумусовых горизонтов почв и отвечает высокой и средней обеспеченности гумуса азотом. Очень высокое отношение (18—20) свойственно бедному азотом гумусу красноземов и грубогумусным горизонтам лесных почв. Низкое отношение C : N (2—3) характерно для очень бедных гумусом горизонтов (Орлов, 1992).

ГЛАВА 5

ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ПОЧВ (валовой анализ)

Проводя элементный, или валовой, анализ почвы, находят общее (валовое) количество химического элемента в почве. Валовой анализ был разработан для горных пород и минералов. Позднее он был применен для анализа почв при изучении их генезиса и оценке почвенного плодородия. В настоящее время результаты валового анализа используют главным образом для интерпретации процессов почвообразования, или генезиса, почв и в меньшей мере для оценки их плодородия. В последнем случае определяют не общее количество химического элемента в почве, а лишь те группы соединений, которые условно считают доступными для растений.

Исторически изучение элементного состава началось с анализа почвы в целом. Впоследствии стали анализировать отдельные гранулометрические фракции, новообразования и другие составляющие почвенной массы — массы кутан, внутренней массы педов, массы, заполняющей трещины и т. п.

Элементный состав почвы позволяет оценить итоги процессов почвообразования. Известно, что генетические горизонты различаются по элементному составу. Гумусово-аккумулятивным горизонтам свойственно повышенное содержание углерода, азота, фосфора, иллювиальные горизонты обогащены алюминием и железом. По сочетанию элементных составов генетических горизонтов проводят диагностику почв.

При решении проблем генезиса почв или формирования химического состава генетических горизонтов оценивают изменения химического состава материнской породы в процессе почвообразования. Чтобы эти изменения выявить, сравнивают элементный состав генетических горизонтов почвы между собой и сопоставляют с элементным составом материнской породы. При этом допускают, что: 1) материнская порода однородна и различия в элементном составе почвенных горизонтов обусловлены процессами почвообразования, а не исходной неоднородностью породы; 2) тот слой, который принимают за материнскую поро-

ду, при почвообразовании не изменился и 3) процесс почвообразования развивался в одном направлении.

При решении генетических и классификационных проблем проводят валовой анализ почвенных проб, отобранных из почвенного разреза по генетическим горизонтам. В то же время при оценке степени загрязнения почв техногенными выбросами анализируют главным образом поверхностные слои почвы.

5.1. Определяемые элементы и способы выражения результатов валового анализа почв

В почвах представлены практически все встречающиеся в природе химические элементы. Наиболее высокое содержание характерно для кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия, титана, марганца, фосфора (см. табл. 6). Именно эти элементы традиционно определяют, проводя валовой анализ почвы. Сумма оксидов этих элементов составляет около 99% минеральной части почв.

В некоторых случаях бывает достаточным провести сокращенный валовой анализ и определить те элементы, которые в процессе почвообразования в наибольшей мере выносятся или накапливаются в почвенном профиле. Часто ограничиваются определением валового (общего) содержания кремния, алюминия, железа, кальция и магния. При оценке техногенного загрязнения почв набор определяемых элементов иной и зависит от состава загрязняющих веществ.

Результаты валового анализа почв выражают массовой долей (%) оксидов или массовой долей элементов. Массовой долей оксидов выражают результаты анализа не только почв, а любых кислородсодержащих веществ. В этом случае можно приблизительно оценить точность анализа, так как сумма выраженных в процентах массовых долей оксидов химических элементов и потери от прокаливания (см. раздел 2.3) составляет 100%. Нужно, однако, иметь в виду, что способ выражения результатов анализа массовой долей оксидов является условным пересчетным. Он не отражает строения минеральных фаз почв и, кроме того, не дает представления о реальных массовых долях химических элементов в составе почвы.

Не все химические элементы присутствуют в почвах в виде оксидов и, кроме того, в их составе соотношение между массой атомов элемента и массой атомов кислорода неодинаково. Например, отношения масс атомов элемента к массе атомов кислорода в составе P_2O_5, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO и K_2O равны соответственно 0,77, 1,12, 2,32, 3,43 и 4,88. Тогда при равной массовой

доле в почве P_2O_5 и MnO массовая доля марганца оказывается в 1,8 раза больше, чем фосфора. Однако и способ выражения результатов анализа в массовой доле элемента не идеален.

В качестве единицы измерения состава почв часто целесообразно применять не массу атомов элемента, а их число и выражать результаты анализа в единицах количества вещества. Тогда, например, при одинаковой массовой доле P_2O_5 и MnO массовая доля марганца, как уже отмечалось, в 1,8 раза выше, чем фосфора, но количество молей атомов фосфора и марганца одинаково. В то же время при одинаковой массовой доле Al_2O_3 и Fe_2O_3 в почве массовая доля железа в 1,3 раза выше, чем алюминия, но при этом число молей атомов железа в 1,6 раза меньше, чем число молей атомов алюминия. Выбор единиц измерения зависит от решаемого вопроса.

Результаты валового анализа почв могут быть выражены на воздушно-сухую, высушенную при 105° и прокаленную почву (см. разделы 2.2 и 2.3).

5.2. Способы разложения почв

Принципиально возможен анализ почв в твердом состоянии. С этой целью могут быть использованы разнообразные методы анализа, например эмиссионный спектральный, рентгенофлуоресцентный, нейтронноактивационный. Однако не всегда лаборатории располагают соответствующей аппаратурой, не всегда исследователей удовлетворяет точность получаемых результатов. Определенные трудности составляет калибровка приборов.

Значительно чаще используют методы, позволяющие анализировать растворы. Однако основную часть почвенной массы составляют силикаты, алюмосиликаты, кварц, которые не растворяются ни в кислотах, ни в щелочах. Поэтому первым этапом валового анализа является разложение навески почвы. Под разложением понимают процесс, в результате которого почвенные компоненты переходят в форму соединений, способных растворяться в кислотах.

Способность силикатов к разложению зависит от их состава и от свойств металлов, входящих в состав силикатов. Силикат разлагается тем легче, чем меньшая доля в его составе приходится на SiO_2 или чем меньше отношение SiO_2 к сумме оксидов металлов. Силикат разлагается тем легче, чем более основный характер имеют входящие в его состав металлы. В частности, силикат натрия растворяется в воде, силикат кальция легко разлагается кислотами, а на Al_2SiO_5 кислоты почти не действуют.

В химическом анализе почв используют три способа разложения почв — кислотами, сплавлением и спеканием.

5.2.1. Разложение почв кислотами

Для разложения почв используют различные минеральные кислоты — HCl, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, HF. Кислоты в зависимости от их природы и концентрации могут проявлять окислительные свойства. Свойства окислителей проявляют концентрированные серная и азотная кислоты, горячая концентрированная хлорная кислота.

Серную кислоту (H_2SO_4) для разложения почв применяют редко из-за образования труднорастворимых сульфатов. Ее используют главным образом в сочетании с другими кислотами.

Хорошим растворителем является хлорная кислота ($HClO_4$), но работа с горячей концентрированной $HClO_4$ требует большой осторожности, так как в присутствии органических веществ окислительный процесс может происходить со взрывом. Это делает неудобным использование $HClO_4$ для разложения почв.

Разложение некоторых минералов, например карбонатов, и частичное разложение почв часто проводят соляной кислотой (HCl). Применение HCl удобно, так как большинство ее солей легкорастворимы, сама кислота летуча и ее избыток в случае необходимости можно легко удалить. Однако необходимо учитывать, что хлориды Ge(IV), As(III), Se(IV), Sn(IV), Sb(III), Hg(II) летучи и при разложении почв HCl с выпариванием растворов могут быть потери этих элементов.

В практике анализа почв, в частности при определении микроэлементов, применяют разложение почв смесью кислот HCl, HNO_3, H_2SO_4. Использование смеси кислот позволяет добиться большей полноты и скорости разложения анализируемого материала.

Однако ни один из перечисленных приемов не разлагает почву нацело, т.е. не переводит всех ее компонентов в растворимое состояние; остатки, получаемые в результате разложения, содержат нерастворимый в кислотах диоксид кремния.

В тех случаях, когда необходимо нацело разложить почву и не нужно определять кремний, разложение почв проводят смесью фтористоводородной (плавиковой) кислоты с серной или азотной кислотами.

Впервые для разложения плавиковую кислоту применил Берцелиус в 1823 г. Действие ее на силикаты своеобразно: при взаимодействии с кремнием образуется летучее соединение четырехфтористого кремния:

$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O$$

$$H_2SiF_6 = SiF_4 + 2HF$$

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

В результате разложения почвы фтористоводородной кислотой кремний полностью удаляется в виде SiF_4, а металлы переходят в форму сульфатов или нитратов, так как обработку почв фтористоводородной кислотой проводят в присутствии H_2SO_4 или HNO_3.

Серная кислота предотвращает потери летучих фторидов, например фторида титана, позволяет разрушить прочные фторидные комплексы ряда элементов, препятствует гидролизу фторида кремния:

$$3SiF_4 + 3H_2O = 2H_2SiF_6 + H_2SiO_3.$$

Кроме того, серная кислота переводит труднорастворимый фторид кальция ($K_s = 4 \cdot 10^{-11}$) в относительно более растворимый сульфат ($K_s = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$):

$$CaF_2 + H_2SO_4 = 2HF + CaSO_4.$$

Однако некоторые минералы (топаз, силиманит, некоторые турмалины) фтористоводородной кислотой не разлагаются.

Перед разложением фтористоводородной кислотой почву прокаливают, чтобы разрушить органическое вещество. В условиях разложения почв фтористоводородной кислотой органическое вещество не окисляется и, если почву предварительно не прокалить, оно будет мешать количественному определению элементов.

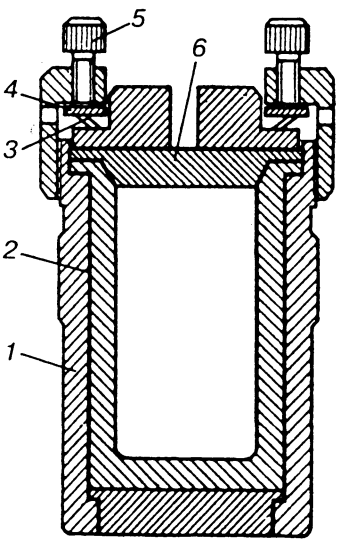


Рис. 7. Схема автоклава для разложения веществ кислотами: *1* — корпус; *2* — политетрафторэтиленовый стакан; *3* — пружина; *4* — кольцо; *5* — винт для регулирования давления; *6* — крышка

Разложение почв фтористоводородной кислотой проводят в посуде из платины или фторопласта (политетрафторэтилена). Стеклянную и кварцевую посуду использовать нельзя, так как она разлагается HF. По этой же причине стекла вытяжных шкафов изолируют от паров плавиковой кислоты, смазывая их поверхность парафином или вазелином.

В связи с тем, что HF оказывает исключительное обжигающее действие, все работы с ее использованием необходимо проводить в защитных очках и перчатках в хорошо работающем вытяжном шкафу.

Разложение почв кислотами удобно проводить в автоклавах. Схема автоклава для разложения веществ кислотами приведена на рис. 7 (Основы аналитической химии, 1996). Использование ав-

токлавов уменьшает количество расходуемых реагентов, увеличивает скорость разложения веществ, предотвращает потери летучих компонентов (кроме газов после разгерметизации автоклава).

5.2.1.1. Методика разложения почвы HF

Навеску (0,5–1 г) почвы, растертой до состояния пудры, берут на аналитических весах в предварительно взвешенных платиновых чашках и прокаливают в муфеле при температуре 450° до постоянной массы. Затем почву смачивают каплями дистиллированной воды, приливают 1 мл концентрированной H_2SO_4 и круговыми движениями перемешивают содержимое чашки.

Чашки переносят в вытяжной шкаф и приливают 15–20 мл фтористоводородной кислоты. Так как HF взаимодействует со стеклом, кислоту приливают с помощью полиэтиленового мерного сосуда или платинового тигля; стекла вытяжного шкафа предварительно парафинируют или смазывают вазелином. Все работы с фтористоводородной кислотой проводят в резиновых перчатках и защитных очках в хорошо действующем вытяжном шкафу. Чашки нагревают на электрической плитке со слабым нагревом до появления белого дыма. После охлаждения в чашки снова приливают фтористоводородную кислоту и нагревают до удаления HF и начала дымления. Затем чашки переносят на песочную баню или в слабо нагретый муфель и нагревают (обязательно в вытяжном шкафу!) до прекращения дымления. Резкое увеличение температуры при нагревании может привести к разбрызгиванию содержимого чашек. По охлаждении в чашки добавляют около 20–50 мл разбавленной 1:1 соляной кислоты, нагревают 5–10 мин и фильтруют через беззольный фильтр в мерную колбу вместимостью 100–250 мл. Чашку и фильтр несколько раз промывают горячей дистиллированной водой подкисленной HCl. Объем жидкости в колбе доводят до метки дистиллированной водой.

Реагенты:

1. *Фтористоводородная (плавиковая) кислота*;
2. *Соляная кислота*, разбавленная 1:1;
3. *Серная кислота* концентрированная.

5.2.2. Разложение почв сплавлением

Химия процессов сплавления сложна и недостаточно изучена. При сплавлении происходит взаимодействие почвы с соединениями щелочных металлов при высокой температуре в расплавленном состоянии. Установлено, что при сплавлении

одновременно протекают окислительно-восстановительные и кислотно-основные реакции, которые приводят к глубоким изменениям в структуре минералов. Этому способствует и обогащение почвы щелочными металлами. В результате сплавления вместо природных оксидов, силикатов и алюмосиликатов образуется смесь более простых соединений, состоящая из силикатов щелочных металлов, их карбонатов, алюминатов и манганатов, растворимых в воде или кислотах. Продукт сплавления называют *плавом.*

Для сплавления могут быть использованы щелочные, кислотные, окислительные и восстановительные плавни. Выбор плавня определяется составом почвы, набором элементов, которые требуется определить, и выбранными методами анализа.

Щелочные плавни (Na_2CO_3, K_2CO_3, NaOH, бораты щелочных металлов и их смеси) применяют в тех случаях, когда в составе анализируемой пробы преобладают кислотные или амфотерные оксиды (SiO_2, Al_2O_3). Среди щелочных плавней наиболее агрессивно действующим является NaOH. Работу с этим плавнем нельзя проводить в платиновых тиглях, так как он реагирует с платиной. Можно использовать железные или никелевые тигли, но они также частично разрушаются и загрязняют пробу.

Кислотные плавни применяют для разложения материалов, в составе которых преобладают основные или амфотерные оксиды — оксиды титана, хрома, железа, алюминия. В качестве кислотных плавней используют гидросульфат или пиросульфат калия и B_2O_3. Разлагающее действие связано с тем, что при высокой температуре плавень разлагается с выделением триоксида серы, который реагирует с оксидами металлов и переводит их в сульфаты:

$$K_2S_2O_7 \rightarrow K_2SO_4 + SO_3,\ 3SO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3.$$

В качестве окислительных плавней могут быть использованы пероксид натрия и смеси пероксида натрия со щелочными плавнями.

В почвах, как правило, преобладают кислотные оксиды, поэтому при анализе почв наиболее широко используют щелочное сплавление со смесью карбонатов натрия и калия. Смесь безводных карбонатов натрия и калия плавится при температуре около 700°, т.е. при более низкой температуре, чем температура плавления каждого из компонентов (температура плавления Na_2CO_3 — 853°, K_2CO_3 — 903°). Сплавление почв с карбонатами калия и натрия проводят при температуре около 1000° в платиновых тиглях. При сплавлении используют 6-кратное количество плавня по отношению к массе почвы.

Примером реакции, протекающей в процессе сплавления, может служить взаимодействие с плавнем ортоклаза:

$$KAlSi_3O_8 + 3Na_2CO_3 = KAlO_2 + 3Na_2SiO_3 + 3CO_2.$$

Карбонатные плавни способствуют также окислению некоторых элементов, например серы, марганца, хрома, и тем самым облегчают разложение почв. В качестве примера приведем реакцию плавня с Mn(II) и Mn(IV):

$$MnSiO_3 + 2Na_2CO_3 + O_2 = Na_2MnO_4 + Na_2SiO_3 + 2CO_2;$$

$$2MnO_2 + 2Na_2CO_3 + O_2 = 2Na_2MnO_4 + 2CO_2.$$

Окисление Fe(II) при сплавлении с карбонатами может быть не полным, особенно при анализе гидроморфных почв, богатых закисным железом. Более того, предполагают, что в процессе сплавления может происходить восстановление Fe(II) до элементного железа, которое образует с платиной сплав, в виде темного налета выделяющийся на стенках тигля:

$$3FeO \rightarrow Fe_2O_3 + Fe.$$

В результате портятся тигли и могут быть потери железа. В тех случаях, когда темный налет на стенках тигля образовался, тигель кипятят в разбавленной 1:1 хлористоводородной кислоте и полученный раствор присоединяют к анализируемому.

При высоком содержании в почвах восстановителей окислительное действие плавней повышают, вводя в их состав пероксид натрия, нитрат или перхлорат калия или натрия; последние при нагревании легко выделяют кислород:

$$2KNO_3 \rightarrow 2KNO_2 + O_2.$$

Окислители добавляют в минимальных количествах, необходимых лишь для окисления восстановителей, так как при окислительном сплавлении наблюдается коррозия платиновых тиглей. Однако добавление нитратов и перхлоратов в состав плавня не всегда эффективно. Перхлорат натрия, например, разлагается уже при температуре около 400°, т.е. более низкой, чем температура плавления смеси почвы и плавня. Поэтому окислитель целесообразно вносить в конце сплавления. Для этого тигель с расплавленной массой вынимают из муфельной печи, круговыми движениями распределяют ее по стенкам тигля и в тигель вносят смесь карбоната натрия-калия с окислителем. Затем тигель снова помещают в муфельную печь и выдерживают при температуре плавления еще 10—15 мин (Долежал, Повондра, Шульцек, 1968).

Разложение некоторых трудносплавляемых минералов (титанаты, циркон и др.) проводят не со щелочными, а с кислыми плавнями.

Полученный при сплавлении плав разлагают последовательной обработкой водой и соляной кислотой:

$$2KAlO_2 + 6Na_2SiO_3 + 20HCl =$$
$$= 2AlCl_3 + 2KCl + 6H_2SiO_3 + 12NaCl + 4H_2O.$$

При разложении плава соляной кислотой хром переходит в Cr(III), марганец — в Mn(II), а селен, теллур, ванадий — в четырехвалентное состояние.

Плав не следует непосредственно в тигле разлагать концентрированной HCl, так как на стенках тигля может образоваться тонкий слой безводного SiO_2. Плав непосредственно в тигле нельзя растворять в HCl особенно в тех случаях, когда он имеет зеленую окраску, обусловленную манганатами. При взаимодействии манганатов с HCl выделяется свободный хлор, растворяющий платину:

$$Na_2MnO_4 + 8HCl = 2NaCl + MnCl_2 + 4H_2O + 2Cl_2;$$
$$Pt + 2Cl_2 + 2HCl \rightarrow H_2(PtCl_6).$$

При высоком содержании манганатов плав рекомендуется выщелачивать водой и азотной кислотой. Можно перенести плав из тигля водой, тщательно отмыть тигель от частиц плава и после этого обрабатывать тигель HCl.

5.2.2.1. Методика сплавления почвы с (Na_2CO_3 + K_2CO_3) и растворение плава

Навеску почвы (0,5—1 г), растертой до состояния пудры, берут на аналитических весах в предварительно взвешенном платиновом тигле. Почву на дно тигля помещают осторожно с помощью стеклянной лопаточки, стараясь, чтобы частицы почвы не попадали на стенки тигля. Навеску плавня, предварительно растертого в фарфоровой ступке, берут на технических весах на кусочке кальки. Количество плавня должно в 6 раз превышать количество почвы, взятой для сплавления. При анализе гидроморфных почв в плавень добавляют 0,3 г нитрата калия или натрия.

С помощью стеклянной лопаточки небольшими порциями плавень переносят в тигель, тщательно смешивая с почвой каждую порцию плавня. Около 1/6 части плавня оставляют на кальке, не смешивая с почвой, о плавень вытирают лопаточку и высыпают его в тигель, равномерно распределяя по поверхности смеси почвы и плавня. Содержимое тигля уплотняют легким постукиванием по чистой поверхности стола. Смесь почвы с плавнем не должна занимать больше половины объема тигля, так как сплавление сопровождается обильным выделением CO_2, смесь вспучивается и может быть выброшена из тигля.

Тигель закрывают платиновой крышкой, оставляя щель шириной около 0,5 см для предотвращения восстановительных про-

цессов, и ставят в холодный или слабо нагретый муфель. Медленное нагревание постепенно удаляет из почвы воду, CO_2 и предотвращает разбрызгивание. При быстром нагревании выделяющиеся газы могут вытолкнуть из тигля его содержимое. Плавление начинается при температуре около 800°. Процесс сплавления считают законченным, когда жидкая масса в тигле становится однородной и не содержит крупинок плавня.

Не снимая крышки, вставляя щипцы с платиновыми наконечниками в щель, тигель вынимают из муфельной печи, круговыми движениями распределяют плав по стенкам тигля и быстро погружают тигель в фарфоровую чашку, наполовину заполненную холодной дистиллированной водой. Затем тигель переносят во вторую чашку с дистиллированной водой и по охлаждении ставят на часовое стекло. При выполнении этих операций крышку не снимают с тигля, так как при быстром охлаждении масса плава растрескивается и ее кусочки могут вылететь из тигля. В тигель, стоящий на часовом стекле, наливают из промывалки горячую дистиллированную воду с таким расчетом, чтобы она покрывала плав, закрывают крышкой и оставляют на несколько минут. Круговыми движениями стеклянного пестика плав отделяют от стенок и содержимое тигля переносят в фарфоровую чашку диаметром 12 см или химический стакан вместимостью 250—300 мл. Крышку и тигель несколько раз промывают небольшими порциями воды, жидкость из тигля выливают в чашку или стакан обязательно по пестику. Когда плав будет перенесен, чашку или стакан накрывают покровным стеклом, а крышку и тигель несколько раз обрабатывают из капельницы концентрированной или разбавленной (1:1) соляной кислотой. Соляную кислоту выливают из тигля в чашку или стакан обязательно по пестику, немного отодвинув покровное стекло, которое предохраняет содержимое чашки или стакана от разбрызгивания за счет бурного выделения CO_2 при нейтрализации карбонатов. Крышку и тигель споласкивают дистиллированной водой, количественно перенося компоненты плава по пестику в чашку или стакан. Затем приливают 20 мл концентрированной HCl, пестиком перемешивая содержимое чашки или стакана и раздавливая кусочки плава, раствор при этом приобретает желтоватую окраску, обусловленную образованием хлорида железа. В противном случае добавляют еще некоторое количество соляной кислоты. Если частицы плава растворяются медленно, то чашки или стаканы ставят на водяную баню. Когда плав полностью растворится, снимают покровное стекло, обмывают его над чашкой или стаканом дистиллированной водой из промывалки, а чашки оставляют на водяной бане для выпаривания раствора (пестик все время находится в чашке). Содержимое стаканов удобно выпаривать на слабо нагретых плитках.

Для проведения контрольного или холостого опыта в платиновый тигель помещают навеску плавня и проводят через все стадии анализа. Результаты определения элементов в контрольном растворе вычитают из результатов анализа почвенных проб.

Реагенты:

1. *Смесь карбонатов калия и натрия.* Смесь растирают до состояния пудры.

2. *Соляная кислота* плотностью 1,19 и разбавленная водой в соотношении 1:1.

Форма записи результатов

№ пробы	Навеска воздушно-сухой почвы, г	Гигроскопическая влага, %	Масса высушенной почвы, г
59	25,6453 − 24,5943 1,0510	5,10	1,0000

5.2.3. Разложение почв спеканием

Сплавление хотя и является универсальным способом разложения почв, но имеет ряд недостатков, ограничивающих его применение. Пробы сплавляют с большим количеством плавня. В результате в анализируемой системе количество натрия и калия в значительной мере превышает количество определяемых химических элементов. Плавни содержат примеси, что приводит к загрязнению пробы. Для нейтрализации и растворения плава требуется большое количество кислоты. Сплавление проводят главным образом в платиновых тиглях, в процессе сплавления происходит коррозия тигля и, возможно, обмен следовыми количествами химических элементов между плавом и тиглем.

Поэтому внимание аналитиков привлекают методы, которые позволяют проводить разложение почв при температуре ниже точки плавления. Таким требованиям удовлетворяет метод спекания. При спекании могут быть использованы приемы, позволяющие вместо платиновых применить фарфоровые тигли.

Процессы, осуществляющиеся при спекании, относят к твердофазным, т.е. к таким, в которых как исходные, так и конечные продукты твердые. Эти процессы в большинстве случаев сложны и до сих пор недостаточно изучены. Экспериментально установлено, что твердофазные реакции могут протекать без участия жидкой фазы при температурах ниже точки плавления или диссоциации реагирующих компонентов. Однако эти реакции протекают значительно быстрее при наличии газовой или жидкой фаз из-за резкого увеличения площади соприкосновения реагирующих веществ.

В процессе спекания происходит разрыхление кристаллической решетки и диффузия ионов щелочных металлов в глубь решетки кристалла. Установлено, что диффузия ионов натрия идет быстрее, чем ионов калия. Поэтому спекание, как правило, проводят с карбонатом натрия. Скорость процесса спекания зависит от наличия жидких и газообразных компонентов, которые возникают в качестве продуктов протекающих при спекании реакций. Например, вследствие окисления органического вещества в системе появляются CO_2 и H_2O. Диоксид углерода не участвует в химических превращениях, но ускоряет процесс спекания, увеличивая пористость и реакционную способность компонентов. Жидкая фаза также может ускорять процесс спекания. Однако образование жидкой пленки на поверхности почвенных частиц может тормозить диффузию ионов и тем самым уменьшать скорость спекания.

При спекании особое внимание обращают на тщательное растирание почвенной пробы и равномерное смешивание ее с реагентом для обеспечения их тесного контакта. Почвенные пробы с плавнем смешивают в ступках, а не в тиглях, как при сплавлении.

Разработан способ разложения почвенных проб спеканием с карбонатом натрия (Экспресс-метод полного валового анализа почв, 1973). Спекание почв проводят в присутствии нитрата калия как окислителя в фарфоровых тиглях. Чтобы предотвратить разрушение тигля, его поверхность защищают сульфатом калия. Сульфаты щелочных металлов даже при высокой температуре очень медленно реагируют с силикатами, входящими в состав как пробы почвы, так и материала тигля. Поэтому тигель не разрушается и его компоненты не влияют на результаты анализа.

В прошлые годы спекание широко применялось при определении валового содержания калия и натрия в почвах. Почву спекали со смесью карбоната кальция и хлорида аммония по методу, предложенному Смитом в 1871 г. Спекание почв по Смиту, как правило, проводят в платиновой посуде. Однако его можно осуществить и в фарфоровых тиглях. В тигли помещают сухие фильтры, пропитанные гидроксидом алюминия и заполненные карбонатом кальция. Смесь почвы и плавня помещают в углубление, сделанное в $CaCO_3$, и затем проводят спекание.

В процессе нагревания происходит термическая диссоциация:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_3 + HCl;$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2.$$

Образующийся оксид кальция взаимодействует с диоксидом кремния, силикатами и алюмосиликатами с образованием силиката

кальция; часть элементов превращается в оксиды, а щелочные и частично щелочно-земельные металлы переходят в хлориды.

Для ортоклаза реакцию можно представить следующим образом:

$$2KAlSi_3O_8 + 6CaCO_3 + 2NH_4Cl = \\ = 6CaSiO_3 + Al_2O_3 + 6CO_2 + 2NH_3 + H_2O + 2KCl.$$

При выщелачивании спека водой в раствор переходят хлориды щелочей и большое количество хлорида кальция и гидроксида кальция, образующегося в результате взаимодействия оксида кальция с водой:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2.$$

Остальные компоненты спека в воде не растворяются. Таким образом, уже на стадии обработки спека водой происходит разделение химических элементов, и последующее определение натрия и калия проводят в относительно простых по составу растворах. Ранее эти элементы определяли гравиметрическим методом, в настоящее время с этой целью используют эмиссионный пламенный или атомно-абсорбционный спектральный анализ. С развитием спектроскопических методов спекание по Смиту в анализе почв стали использовать редко, валовое содержание щелочных металлов определяют после разложения почвы фтористоводородной кислотой.

Мы рассмотрели классические способы разложения почв. В настоящее время расширился набор методов, используемых для количественного анализа растворов, полученных после разложения почв. В зависимости от особенностей этих методов могут быть внесены изменения в процедуру разложения почв. Например, при анализе растворов атомно-абсорбционным методом разложение почв плавиковой кислотой проводят в присутствии азотной, а не серной кислоты. Сульфат-ион при атомно-абсорбционном анализе растворов может подавлять абсорбцию химических элементов, таких, как Fe.

При выборе способов разложения почв необходимо учитывать особенности методов количественного анализа, с помощью которых предполагается анализировать полученные в результате разложения почв растворы.

5.3. Методы количественного анализа продуктов разложения почв

Продукты разложения почв, полученные при кислотной обработке, сплавлении или спекании навески почвы, как правило, растворяют в кислотах. В результате получают сложные по соста-

ву системы. Схемы анализа полученных растворов могут быть разными в зависимости от способа разложения почвы и особенностей методов, которые планируется использовать для количественного определения химических элементов.

Как правило, анализ начинается с выделения и количественного определения кремния. В результате получают фильтрат, в котором определяют остальные химические элементы. Для их определения используют разнообразные классические химические и инструментальные методы количественного анализа.

Теоретические основы этих методов студенты изучают в курсе аналитической химии. Кроме того особенности применения инструментальных методов к исследованию почв рассматриваются в специально изданных учебных пособиях (Физико-химические методы исследования почв, 1980; Зырин Н.Г., Обухов А.И. Спектральный анализ почв, растений и других биологических объектов,1977; Обухов А.И., Плеханова И.О. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях, 1991).

Гравиметрические методы анализа разработаны для определения валового содержания кремния, полуторных оксидов, кальция, магния, фосфора. В настоящее время гравиметрию применяют главным образом для количественного определения кремния и реже — для определения полуторных оксидов (см. разделы 5.4, 5.5, 5.8, 5.11).

5.3.1. Комплексонометрическое титрование

Комплексонометрические методы в валовом анализе почв могут быть использованы для определения железа, алюминия, кальция и магния.

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

В комплексонометрическом анализе почв в качестве титранта используют раствор комплексона III — натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, обозначаемой ЭДТА. Устаревшее торговое название соли — трилон Б. Поэтому в литературе по почвоведению прошлых лет метод иногда назван трилонометрическим.

Этилендиаминтетрауксусная кислота (H_4Y) реагирует с ионами металлов в соотношении 1:1 независимо от их заряда:

$$Me^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MeY^{2-} + 2H^+.$$

$$Me^{3+} + H_2Y^{2-} \rightleftarrows MeY^- + 2H^+.$$

$$Me^{4+} + H_2Y^{2-} \rightleftarrows MeY^0 + 2H^+.$$

Устойчивость образующихся комплексонатов неодинакова. Логарифмы констант образования, или констант устойчивости комплексонатов металлов, приведены в табл. 9. Эти константы характеризуют равновесие:

$$Me^{n+} + Y^{4-} \rightleftarrows MeY^{(n-4)}$$

и имеют вид:

$$K_{уст}^{конц} = \frac{c_{MeY^{(n-4)}}}{c_{Me^{n+}} \cdot c_{Y^{4-}}},$$

где $c_{MeY^{n-4}}, c_{Me^{n+}}$, $c_{Y^{4-}}$ — соответственно концентрации комплексоната, иона металла и аниона этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Однако в реальных условиях на устойчивость комплексонатов влияют сопутствующие их образованию процессы, в которых участвуют лиганд — анион ЭДТА или комплексообразователь — ион металла. В частности, может происходить протонирование ЭДТА:

$$Y^{4-} + H^+ \rightleftarrows HY^{3-},$$

$$HY^{3-} + H^+ \rightleftarrows H_2Y^{2-},$$

$$H_2Y^{2-} + H^+ \rightleftarrows H_3Y^-,$$

$$H_3Y^- + H^+ \rightleftarrows H_4Y^0.$$

В сильно кислой среде с pH ниже 2 образуются еще две частицы:

$$H_4Y^0 + H^+ \rightleftarrows H_5Y^+ \quad и \quad H_5Y^+ + H^+ \rightleftarrows H_6Y^{2+}.$$

Влияние протонирования ЭДТА на устойчивость комплексоната можно оценить, рассчитав эффективную, или реальную,

Таблица 9

Логарифмы констант устойчивости комплексов с ЭДТА при 20° и ионной силе −0,01 (по Шварценбаху и Флашке,1970)

Катион	lg $K_{уст}$	Катион	lg $K_{уст}$	Катион	lg $K_{уст}$
Ba^{2+}	7,8	Al^{3+}	16,1	Cu^{2+}	18,8
Sr^{2+}	8,6	Co^{2+}	16,3	VO^{2+}	18,8
Mg^{2+}	8,7	Zn^{2+}	16,5	Hg^{2+}	21,8
Ca^{2+}	10,7	Cd^{2+}	16,5	Ti^{3+}	21,3
V^{2+}	12,7	TiO^{2+}	17,3	Fe^{3+}	25,1
Mn^{2+}	13,8	Pb^{2+}	18,0	V^{3+}	25,9
Fe^{2+}	14,3	Ni^{2+}	18,6	Bi^{3+}	27,9

константу устойчивости, справедливую для любого заданного значения pH:

$$K_{уст}^{эфф} = \frac{c_{MeY^{(n-4)}}}{c_{Me^{n+}} \cdot c_{ЭДТА}},$$

где $c_{ЭДТА}$ — общая концентрация ЭДТА, не связанной в комплекс с металлом ($c_{ЭДТА} = c_{Y^{4-}} + c_{HY^{3-}} + c_{H_2Y^{2-}} + c_{H_3Y^-} + c_{H_4Y^0}$).

Чтобы выразить связь между концентрационной и эффективной константами устойчивости, введем в уравнение величину мольной доли — $\alpha_{ЭДТА}$, которая показывает долю концентрации свободного аниона ЭДТА от ее общей концентрации, не связанной в комплекс с металлом при заданном значении pH ($\alpha_{ЭДТА} = \frac{c_{Y^{4-}}}{c_{ЭДТА}}$). Для расчетов бывает более удобной величина, обратная мольной доле, которую называют коэффициентом конкурирующих (сопутствующих) реакций. Введя в уравнение $\alpha_{ЭДТА}$, получим:

$$K_{уст}^{эфф} = \frac{c_{MeY^{(n-4)}}}{c_{Me^{n+}} \cdot c_{Y^{4-}}} \cdot \frac{c_{Y^{4-}}}{c_{ЭДТА}} = K_{уст}^{конц} \cdot \alpha_{ЭДТА}.$$

В логарифмической форме уравнение имеет вид:

$$\lg K_{уст}^{эфф} = \lg K_{уст}^{конц} + \lg \alpha_{ЭДТА}.$$

Величины $\lg\alpha_{ЭДТА}$ для разных значений pH приведены в табл. 10. В связи с тем, что величина $\alpha_{ЭДТА}$ меняется с изменением pH, от кислотно-основных свойств системы зависят и эффективные константы устойчивости комплексонатов. Лишь при pH выше 11 величиной $\alpha_{ЭДТА}$ можно пренебречь и устойчивость комплексонатов характеризовать табличными значениями концентрационных констант. В связи с тем, что комплексонометрическое титрование часто проводят при более низких pH,

Таблица 10

Зависимость $\lg\alpha_{ЭДТА}$ от pH (по Шварценбаху и Флашке,1970)

pH	$\lg \alpha_{ЭДТА}$	pH	$\lg \alpha_{ЭДТА}$
1	−18,0	7	−3,3
2	−13,5	8	−2,3
3	−10,6	9	−1,3
4	−8,4	10	−0,45
5	−6,5	11	−0,07
6	−4,7	12	−0,01

устойчивость комплексонатов оценивают по эффективным константам. Изменение устойчивости комплексонатов в зависимости от pH рассмотрим на примере комплексоната кальция. При pH 12 этилендиаминтетрауксусная кислота находится в виде свободного аниона, величина $\lg\alpha_{ЭДТА}$ равна 0,01. В этих условиях эффективная константа устойчивости комплексоната кальция практически соответствует концентрационной и равна $10^{10,7}$. При pH 6 величина мольной доли равна $10^{-4,7}$ и тогда эффективная константа устойчивости комплексоната равна 10^6 ($\lg K_{уст}^{эфф} = 10,7 - 4,7$). При pH 3 кальций практически не образует комплексонатов — эффективная константа устойчивости комплексоната кальция равна $10^{0,1}$. Зависимость устойчивости комплексоната кальция от pH приведена на рис. 8.

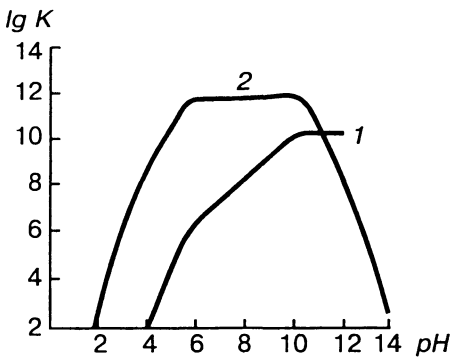


Рис. 8. Зависимость логарифмов эффективных констант устойчивости комплексонатов кальция (*1*) и цинка (*2*) от pH раствора

Мы рассмотрели самый простой случай, когда на устойчивость комплексоната оказывало влияние только протонирование ЭДТА. Расчеты усложняются, если ион металла образует гидроксокомплексы или в систему введен дополнительный комплексообразующий реагент (лиганд).

Устойчивость комплексоната цинка, например, уменьшается не только в кислой, но и в щелочной среде. В кислой среде устойчивость комплексоната уменьшается вследствие протонирования аниона этилендиаминтетрауксусной кислоты. При pH 2 эффективная константа устойчивости комплексоната цинка равна 10^3 ($\lg K_{уст}^{эфф} = 16,5 - 13,5$). В щелочной среде цинк реагирует с ионами OH^- с образованием гидроксокомплексов $Zn(OH)^+$, $Zn(OH)_2^0$, $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$, при этом концентрация иона Zn^{2+} уменьшается, что в свою очередь приводит к уменьшению устойчивости комплексоната цинка. Таким образом, зависимость устойчивости комплексоната цинка от pH более сложная, чем комплексоната кальция (рис. 8). Для комплексоната цинка справедливо:

$$\lg K_{уст}^{эфф} = \lg K_{уст}^{конц} + \lg\alpha_{ЭДТА} + \lg\alpha_{Zn},$$

где α_{Zn} — отношение концентрации свободных ионов Zn^{2+} к общей концентрации цинка, не связанного в комплекс с ЭДТА. Величины $\alpha_{ЭДТА}$ и α_{Zn} зависят от констант равновесия сопутствующих реакций.

Если устойчивость комплексонатов металлов меняется в зависимости от pH раствора, то изменяется и форма кривых титрования и величина скачка (рис. 9). При построении кривых комплексонометрического титрования на оси ординат откладывают отрицательный логарифм молярной концентрации ионов металла, не связанных с ЭДТА. Скачок на кривой титрования выражен тем резче, чем более устойчивым является образующийся при титровании комплексонат, т.е. чем выше эффективная константа устойчивости комплексоната металла (рис. 9).

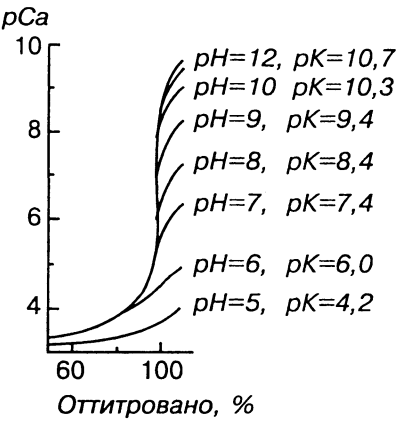


Рис. 9. Кривые титрования ионов кальция раствором комплексона III при различных значениях pH

Комплексонометрическое титрование можно проводить лишь в том случае, если эффективная константа устойчивости комплексоната достигает 10^7–10^8. Сопоставление эффективных констант устойчивости комплексонатов позволяет оценить последовательность взаимодействия ионов металлов с ЭДТА и мешающее влияние сопутствующих компонентов. Это особенно важно знать при анализе таких сложных по составу объектов, каким является почва. При анализе почв в растворах присутствует большой набор химических элементов, реагирующих с ЭДТА.

С помощью комплексонометрического метода может быть проведено селективное определение ионов металлов и определение их суммы, если в растворе присутствуют ионы нескольких металлов, реагирующих с ЭДТА. В первую очередь ЭДТА будет реагировать с ионами того металла, который образует наиболее устойчивый комплексонат. Допустим, что в растворе присутствуют ионы двух металлов и Me_I образует более устойчивый комплексонат, чем Me_{II}. Тогда при добавлении раствора ЭДТА вначале будут реагировать с ЭДТА ионы Me_I, а затем Me_{II}. Поэтому при титровании суммы ионов металлов выбирают индикатор, который дает возможность фиксировать конечную точку титрования для реакции ЭДТА с ионами Me_{II}, т.е. с ионами того металла, который образует менее устойчивый комплексонат. В этом случае изменение окраски индикатора будет соответствовать концу титрования ионов обоих металлов. Например, комплексонометрическое определение суммы кальция и магния проводят по индикатору на магний — по эриохрому черному. В условиях проведения анализа при pH 10 эффективная константа устойчивости

комплексоната кальция выше, чем магния, и вначале с ЭДТА будет взаимодействовать кальций и лишь затем — магний.

Раздельное, селективное определение металлов можно проводить лишь в том случае, если комплексонаты в достаточной степени различаются по своей устойчивости. Показано, что селективное титрование можно проводить, если эффективные константы устойчивости комплексонатов металлов различаются более чем в 10^4—10^5 раз. Регулируя pH и вводя маскирующие реагенты, комплексонометрическим методом определяют большой набор химических элементов.

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. Безусловно устойчивость комплекса металла с индикатором должна быть ниже, чем устойчивость комплексоната металла.

Для индикации конечной точки титрования могут быть использованы относительно простые бесцветные комплексообразующие реагенты, которые при взаимодействии с ионами металлов, обладающих хромофорными (хромофор — цветоноситель) свойствами, образуют окрашенные комплексные соединения. Однако интенсивность окраски этих соединений невелика, молярный коэффициент погашения составляет около 10^3. Вследствие малой интенсивности окраски этих комплексов точность титрования не слишком велика, так как несколько процентов от присутствующего в растворе металла еще может существовать в виде комплекса с индикатором и тогда, когда визуально наблюдается исчезновение окраски. Примером может служить титрование железа с сульфосалициловой кислотой.

Наиболее широко в комплексонометрии применяют металлохромные индикаторы; 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. Интенсивность окраски комплексов металлов с металлохромными индикаторами значительно выше, молярный коэффициент погашения равен 10^4—10^5. Отчетливое изменение окраски можно наблюдать при концентрации металлохромного индикатора порядка 10^{-6}—10^{-5} М. К группе металлохромных индикаторов относятся мурексид, эриохром черный и др.

В комплексонометрии применяют различные способы титрования. Прямое титрование применяют для определения ионов

металлов, которые быстро реагируют с ЭДТА и для которых есть индикатор, меняющий свою окраску в точке эквивалентности. Если прямое титрование невозможно, применяют обратное или вытеснительное титрование.

По результатам комплексонометрического титрования рассчитывают массовую долю (%) атомов металлов или их оксидов в почве:

$$\text{Me}\% = \frac{V\,\text{M}\,V_0 M(\text{Me})\,100}{V_a\,m\,1000},$$

где V — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование, мл; М — молярная концентрация комплексона III, моль/л или ммоль/мл; M(Me) — молярная масса атомов металла, г/моль, а M (Me)/1000 — г/ммоль, V_a — объем титруемого раствора, мл; V_0 — общий объем анализируемого раствора, мл; m — навеска высушенной почвы, г. Расчет результатов анализа в оксидах металла проводят по уравнению:

$$\text{Me}_2\text{O}_3\% = \frac{V\,\text{M}\,V_0 M\left(\frac{1}{2}\text{Me}_2\text{O}_3\right)100}{V_a\,m\,1000},$$

где $M(1/2\text{Me}_2\text{O}_3)/1000$ — молярная масса эквивалента оксида, г/ммоль. В связи с тем, что один моль комплексона III реагирует с одним молем атомов металла, эквивалент оксида в комплексонометрическом титровании включает 1 атом металла и соответствует $M(1/2\ \text{Me}_2\text{O}_3)$.

5.3.2. Фотометрические методы в анализе почв

Фотометрические методы количественного анализа обладают меньшим пределом обнаружения, чем классические химические методы — гравиметрические и титриметрические. Это позволяет использовать фотометрию не только для определения макроэлементов, но и для определения элементов, которые присутствуют в почвах в микроколичествах. Перечень химических элементов, определяемых в почвах фотометрическими методами, приведен в табл. 5.

В фотометрическом анализе центральное место занимает химическая реакция, с помощью которой химический элемент переводят в форму окрашенного соединения. Время, затрачиваемое на анализ, и другие характеристики метода (чувствительность, точность, избирательность и пр.) зависят от выбора химической реакции и условий ее осуществления.

Способность поглощать свет связана с электронным строением атомов или молекул. В фотометрии используют два типа поглощающих свет соединений: соединения, у которых хромофорными (хромофор — цветоноситель) свойствами обладает ион металла, и соединения, хромофорные свойства которых связаны с реагентом (лигандом).

Хромофорными свойствами обладают большинство переходных элементов, имеющих незаполненные электронами *d*-орбитали (максимальное количество *d*-электронов — 10). Если все *d*-электроны валентны, то окрашенными могут быть даже простые соединения переходных элементов (MnO_4^-, VO_3^-, CrO_4^{2-} и др.).

Переходные элементы могут образовывать окрашенные соединения с бесцветными реагентами, не содержащими хромофорных групп. Сульфосалициловая кислота, например, образует окрашенные комплексные соединения с Fe^{3+} (электронная конфигурация атома — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$) и бесцветный комплекс с Al^{3+} (электронная конфигурация атома — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$), не обладающим хромофорными свойствами. Собственным поглощением в растворах в видимой области спектра обладает небольшой набор простых соединений. Поэтому в фотометрии используют различные химические реакции, которые приводят к образованию веществ, поглощающих излучения видимой части спектра. Чаще всего используют реакции комплексообразования. Для фотометрического анализа большое значение имеют окрашенные комплексные соединения, в которых хромофорные свойства обусловлены электронными переходами в лиганде.

В анализе почв для фотометрических измерений используют различные типы химических реакций, которые приводят к образованию окрашенных соединений.

При определении марганца для получения окрашенного соединения применяют окислительно-восстановительную реакцию и переводят бесцветный Mn(II) в окрашенный в розово-фиолетовый цвет MnO_4^-. Для определения титана используют реакцию комплексообразования с неорганическим лигандом (H_2O_2), для определения железа — реакцию комплексообразования с бесцветным органическим лигандом — сульфосалициловой кислотой. Определение алюминия, который не обладает хромофорными свойствами, проводят, измеряя оптическую плотность раствора комплексного соединения алюминия с красителями.

В фотометрии окрашенные системы характеризуют 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. Использование монохроматического (с минимальным интерва-

лом длин волн) излучения возможно только при работе на монохроматорах или спектрофотометрах. В более простых приборах для вычленения более или менее узкого участка спектра применяют светофильтры. 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.

В тех случаях, когда спектры поглощения исследователю не известны и он не располагает спектрофотометром, позволяющим получить кривые светопоглощения, необходимо измерить оптическую плотность одного и того же раствора с разными светофильтрами и для анализа выбрать тот, при котором наблюдается наибольшее поглощение излучения, т.е. максимальная оптическая плотность.

Возможную относительную чувствительность фотометрических методов можно характеризовать величиной молярного коэффициента светопоглощения для того интервала длин волн, в котором измеряют оптическую плотность раствора.

Молярный коэффициент поглощения не может превышать $1{,}5 \cdot 10^5$, о чем свидетельствуют расчеты, учитывающие максимальное изменение энергии электронов при переходе их из основного состояния в возбужденное. К чувствительным фотометрическим методам относят те, которым соответствует молярный коэффициент поглощения, равный или больший $1 \cdot 10^4$.

5.4. Кремний в почвах, методы определения валового содержания

Среднее содержание кремния в почвах составляет 33% (70,62% SiO_2), в песчаных почвах оно может превышать 45%. Кремний в почвах представлен различными модификациями диоксида кремния — кристаллическими (кварц, кристаболит) и аморфными (опал, халцедон), а также силикатами и алюмосиликатами.

Многие из этих соединений труднорастворимы в воде, кислотах и щелочах. Общее, или валовое, содержание кремния в почвах определяют после их разложения сплавлением или спеканием. Количественное определение кремния в плаве или спеке проводят чаще всего гравиметрическими методами. Принципиально возможно определение валового содержания кремния фотометрическим, атомно-абсорбционным и другими методами. Однако эти методы чаще используют для определения концентрации кремния в почвенных растворах и вытяжках из почв.

5.4.1. Состояние кремния в растворах

При растворении плава или спека, также как и при растворении диоксида кремния в природной обстановке, образуются растворы ортокремниевой кислоты. Схематически этот процесс можно представить следующим образом:

$$(SiO_2)_x + 2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4 + (SiO_2)_{x-1}.$$

Растворы ортокремниевой кислоты неустойчивы; при комнатной температуре они стабильны, если массовая доля SiO_2 в растворе не превышает 0,01%.

Нестабильность растворов ортокремниевой кислоты связана с наличием реакционноспособных силанольных групп SiOH. Они обусловливают поликонденсацию молекул ортокремниевой кислоты:

$$2\ Si(OH)_4 = (OH)_3Si{-}O{-}Si(OH)_3 + H_2O,$$

$$(HO)_3SiOSi(OH)_3 + Si(OH)_4 =$$

$$= (HO)_3SiOSi(OH)_2OSi(OH)_3 + H_2O.$$

В результате образуются разнообразные поликремниевые кислоты с линейной, разветвленной и сетчатой (смешанной) пространственной структурой. К продуктам поликонденсации кремниевых кислот относят их гидрозоли и гидрогели.

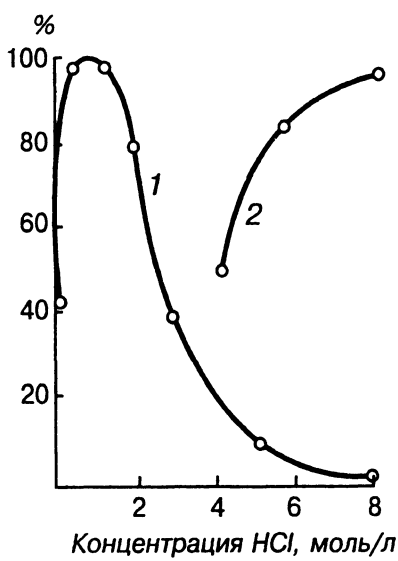


Рис. 10. Доля (%) неполимеризованной (*1*) и глубокополимеризованной (*2*) кремниевой кислоты в зависимости от концентрации HCl в растворе

Реакция конденсационной полимеризации катализируется ионами H^+ и OH^-, поэтому стабильность растворов кремниевых кислот зависит от pH. Скорость поликонденсации минимальна и растворы в максимальной мере устойчивы при pH 2–3. В области pH меньших 2 реакция ускоряется протонами, а при pH выше 2–3 — ионами OH^-. Скорость гелеобразования максимальна при pH 5,5–6,0. В этих условиях устойчивость кремниевых кислот минимальна, но при повышении pH она вновь увеличивается.

Монокремниевые и поликремниевые кислоты обладают разными свойствами:

1) полимеризованные кремниевые кислоты легко коагулируются и выпадают в осадок при добавлении желатина. Неполимеризованные кремниевые кислоты желатином не осаждаются;

2) неполимеризованные моно- и дикремниевые кислоты при взаимодействии с молибдат-ионом образуют окрашенные соединения и могут быть определены фотометрическим методом. Полимеризованные кремниевые кислоты окрашенных соединений с молибдат-ионом не образуют.

Диаграмма устойчивости кремниевой кислоты в кислых растворах приведена на рис. 10. На оси ординат показана доля (%) неполимеризованной и полимеризованной кремниевой кислоты от ее общего содержания в растворе, на оси абсцисс — концентрация HCl в молях на литр раствора. Содержание монокремниевой кислоты максимально при низкой концентрации HCl в растворе, при концентрации HCl 5—8 ммоль/л большая часть кремниевой кислоты находится в полимеризованном состоянии.

Установлено, что при прочих равных условиях скорость полимеризации возрастает с увеличением концентрации кремниевой кислоты и с повышением температуры. В связи с этим при проведении валового анализа кремниевую кислоту осаждают из кислых неразбавленных нагретых растворов.

5.4.2. Гравиметрические методы определения валового содержания кремния

В валовом анализе почв применяют два способа осаждения кремния — солянокислый и желатиновый. Ни один из этих методов не позволяет избежать ошибок, связанных с растворением осадка. Однако скорость растворения и связанного с ним процесса деполимеризации кремниевой кислоты мала. В условиях проведения анализа равновесие в системе осадок кремниевой кислоты — концентрация кремния в растворе может не достигаться. Поэтому потери от растворения осадка зависят от скорости проведения анализа. Чем меньше времени осадок кремния будет контактировать с раствором, тем меньше будут потери от его растворения. В связи с этим раствор над осадком кремниевой кислоты не следует выдерживать более продолжительное время, чем это необходимо для растворения солей; фильтрование и промывание осадка необходимо проводить быстро. Для уменьшения относительной ошибки вследствие растворения осадка кремниевой кислоты анализируют большие навески почвы (около 1 г). Получаемый в процессе анализа осадок обладает высокоразвитой отрицательно заряженной поверхностью, на которой может происходить адсорбция определяемых элементов, главным образом катионов

$$[(SiO_2)_m \cdot nHSiO_3^- \cdot (n-x)H^+]^{x-} \cdot xH^+.$$

При промывании осадка (по данным Е.Н. Егоровой, наименьшая растворимость осадка SiO_2 наблюдается при его

промывании 1%-ным по объему раствором соляной кислоты) адсорбированные катионы удаляются не полностью. Это может привести к получению завышенных результатов определения кремния и заниженных результатов определения других элементов. Например, при анализе 1 г гранита, содержащего 1,1 мг молибдена, на осадке кремниевой кислоты соосадилось 0,6 мг молибдена, т.е. более 50%. Возможность соосаждения химических элементов, особенно присутствующих в почвах в микроколичествах, при осаждении кремниевой кислоты необходимо принимать во внимание при выборе способа разложения почвы и методов последующего анализа продуктов разложения.

Чтобы избежать ошибок, возникающих за счет соосаждения катионов, при решении специальных вопросов генезиса почв осадок кремниевой кислоты прокаливают в платиновых тиглях, а затем обрабатывают фтористоводородной кислотой в присутствии серной кислоты. Полученный остаток, в состав которого входят соосажденные элементы, прокаливают, взвешивают и вычитают из массы осадка SiO_2. Прокаленный остаток сплавляют с пиросульфатом калия или содой, плав выщелачивают и раствор присоединяют к фильтрату, полученному после выделения кремниевой кислоты.

Гравиметрической формой кремниевой кислоты является SiO_2. Чтобы избежать образования карбида кремния вместо его диоксида, озоление фильтра проводят медленно при доступе кислорода воздуха. В присутствии SiC осадок диоксида кремния имеет сероватый оттенок.

Полная дегидратация SiO_2 достигается при 358°. Однако диоксид кремния, полученный прокаливанием при такой низкой температуре, обладает очень высокой гигроскопичностью, что делает невозможным получение правильных результатов. Прокаливание при температуре 1000—1200° уменьшает поверхность осадка и его гигроскопичность.

5.4.2.1. Солянокислый метод выделения кремниевой кислоты

Солянокислый метод осаждения кремниевой кислоты основан на дегидратации ее коллоидных частиц. Свежеосажденная кремниевая кислота проявляет свойства лиофильных коллоидов. Для лиофильных коллоидных систем характерно интенсивное взаимодействие частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой, в таких системах поверхностное натяжение на границе раздела фаз мало. Лиофильные коллоидные системы термодинамически равновесны. Они не чувствительны к электролитам, чтобы

осадить гидрофильные коллоиды, необходимо разрушить их гидратные оболочки.

В отличие от лиофильных частицы лифобных коллоидных систем слабо взаимодействуют с дисперсионной средой, поверхностное натяжение на границе раздела фаз велико. Лиофобные коллоидные системы термодинамически неравновесны, чувствительны к действию электролитов, при добавлении которых происходит необратимая коагуляция коллоидных частиц.

При осаждении кремниевой кислоты солянокислым методом кислый раствор, полученный в результате разложения почвы, выпаривают досуха и несколько раз обрабатывают осадок концентрированной HCl. Обезвоживающее действие HCl основано на способности хлористого водорода образовывать с водой азеотропную, или нераздельно кипящую смесь, которая при перегонке или выпаривании не разделяется на составляющие компоненты.

Вода и хлористый водород образуют такую смесь в соотношении 79,8% H_2O и 20,2% HCl. В этой смеси на каждый моль HCl приходится около 8 молей воды (79,8/18 : 20,2/35,5), т.е. каждый моль HCl удаляется с 8 молями воды. По мере дегидратации осадка меняется его окраска от оранжевой до желтой, характерной для малогидратных форм хлорида железа.

Дегидратированный осадок кремниевой кислоты обрабатывают разбавленной соляной кислотой и отфильтровывают. В процессе обработки часть кремниевой кислоты растворяется, поэтому часто прибегают к ее вторичному осаждению.

5.4.2.1.1. Методика определения валового содержания кремния в почвах солянокислым методом

Кислый раствор, полученный при разложении плава, выпаривают в фарфоровой чашке на кипящей водяной бане досуха. Сухой остаток тщательно растирают стеклянным пестиком, обрабатывают каплями концентрированной HCl и выпаривают досуха.Такую обработку повторяют еще два раза, периодически растирая осадок пестиком для ускорения высушивания.

К сухому остатку приливают 10 мл концентрированной HCl и содержимое чашки перемешивают пестиком, затем добавляют 100 мл горячей дистиллированной воды, содержимое перемешивают, чашку закрывают стеклом и на 10—15 мин ставят на водяную баню для полного растворения солей. Осадок отфильтровывают декантацией (фильтрование, промывание осадка, озоление фильтра и прокаливание осадка см. в разделе 5.4.2.2.1).

5.4.2.2. Желатиновый метод выделения кремниевой кислоты

Желатиновый метод выделения кремниевой кислоты основан на коагуляции коллоидов соединениями с высокой молекулярной массой. Полимеризованная кремниевая кислота может быть скоагулирована желатином. Механизм коагулирующего действия желатина не нашел полного объяснения. Принято считать, что отрицательно заряженные коллоидные частицы кремниевой кислоты коагулируются под действием крупных положительно заряженных частиц желатина. В то же время известно, что избыток желатина не приводит к перезарядке коллоидов и не оказывает на них пептизирующего действия.

В связи с тем, что желатином осаждается только полимеризованная кремниевая кислота, осаждение проводят в условиях, наиболее благоприятных для ее полимеризации. Кремниевую кислоту осаждают из кислых растворов, в которых концентрация HCl составляет 5—6 моль/л. Осаждение проводят из подогретых до 70° растворов. При более высоких температуре и кислотности может происходить гидролиз желатина, и его действие как осадителя ослабевает.

Вследствие того, что при осаждении кремниевой кислоты желатином осадок получается более рыхлым, чем при осаждении солянокислым методом, процессы фильтрования и промывания осадка осуществляются быстрее. Сокращается время контакта осадка с маточным раствором и промывной жидкостью и уменьшаются потери от растворения осадка. В этих условиях может не достигаться равновесие — концентрация кремниевой кислоты в растворе — кремниевая кислота в твердой фазе. Однако несмотря на меньшие потери кремния вследствие растворения осадка, желатиновый метод дает более низкие результаты определения кремния, чем солянокислый. Потери кремния при его определении желатиновым методом происходят потому, что желатином осаждается лишь полимеризованная кремниевая кислота, и какая-то часть кремния остается в растворе в виде неполимеризованной кремниевой кислоты. Разница между результатами определения кремния солянокислым (двойное осаждение) и желатиновым (однократное выделение) методами невелика и составляет около 0,2% (Аринушкина, Дмитриев, Миненкова, 1968).

5.4.2.2.1. Методика определения валового содержания кремния желатиновым методом

Кислый раствор, полученный при разложении плава, выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане или в термостойком стакане на слабонагретой плитке.

Затем собирают установку для фильтрования. Фильтр (белая лента, диаметр 9—11 см) в воронку вкладывают плотно, чтобы при заполнении воронки дистиллированной водой между фильтром и воронкой не было пространств, заполненных воздухом. Воронки с фильтром вставляют в отверстия рейки, фильтрат собирают в мерные колбы вместимостью 250 мл. Необходимо, чтобы внешний диаметр трубки воронки был меньше внутреннего диаметра горла колбы не менее чем на 2 мм; в противном случае при фильтровании жидкость может перелиться через край колбы.

В чашки или стаканы приливают 20 мл концентрированной HCl, стараясь смочить весь осадок, тщательно перемешивают, накрывают стеклом и ставят на горячую, но не кипящую водяную баню на 10 мин.

Затем по каплям приливают 5 мл свежеприготовленного раствора желатина, тщательно, круговыми движениями перемешивают содержимое чашек или стаканов при добавлении каждой капли. Чашки или стаканы накрывают стеклом и выдерживают на горячей водяной бане 5—10 мин, затем приливают 20 мл горячей дистиллированной воды, выдерживают на бане 5—8 мин и фильтруют декантацией.

При фильтровании жидкость на воронку переносят обязательно по пестику, держа чашку сверху рукой. Воронку сразу же накрывают часовым стеклом; чашки или стаканы до полного перенесения жидкости держат на водяной бане, накрытыми покровными стеклами. Осадок промывают 1%-ным раствором HCl до тех пор, пока он не станет белым, и затем переносят его на фильтр. Последние частицы осадка смывают промывной жидкостью из промывалки, положив пестик поперек чашки или стакана на края и держа в наклонном положении над воронкой. Чашки или стаканы тщательно протирают маленькими кусочками беззольного фильтра, которые присоединяют к осадку на фильтре.

Когда фильтрат в мерной колбе составит 3/4 ее объема, делают пробу на полноту промывания осадка от ионов Fe^{3+}. Для этого под воронку подставляют пробирку, часовое стекло или маленькую фарфоровую чашку, собирают 0,5—1 мл фильтрата и добавляют 2—3 капли 1 М раствора роданида калия или аммония. Если раствор окрашивается в розовый цвет, то осадок продолжают промывать, если раствор при добавлении CNS^- остается бесцветным — промывание прекращают. Если количество промывных вод превышает объем колбы, их собирают в чистый химический стакан вместимостью 250 мл. Затем в стакан переносят часть жидкости из колбы, содержимое стакана упаривают на слабо нагретой плитке и затем количественно переносят в колбу. Объем жидкости в колбе доводят дистиллированной водой до метки.

Фильтр с осадком подсушивают в сушильном шкафу или на воздухе, помещают в фарфоровый тигель, предварительно доведенный до постоянной массы, озоляют на горелке или ставят в холодный муфель, постепенно повышают температуру и прокаливают до постоянной массы при 1000–1200°. Продолжительность первого прокаливания — 1,5 ч, второго — 40 мин.

Содержание кремния рассчитывают по уравнению:

$$SiO_2\% = \frac{m_1\ 100}{m};$$

$$Si\% = \frac{m_1\ 100 \cdot 28{,}09}{m\ 60{,}09},$$

где m_1 — масса осадка SiO_2, г; m — масса навески высушенной почвы, г; 28,09 и 60,09 — относительные атомная и молекулярная массы Si и SiO_2.

Реагенты:

1. *Соляная кислота* плотностью 1,19 (конц.) и 1%-ный раствор HCl — 22,6 мл разбавляют водой до 1 л;

2. *Свежеприготовленный 1%-ный раствор желатина.* В стакан вместимостью 200–250 мл наливают 100 мл дистиллированной воды, нагревают до 70° С , вносят 1 г желатина и выдерживают на водяной бане до его полного растворения. Содержимое стакана периодически перемешивают;

3. *1%-ный раствор KCNS или NH_4CNS.*

Форма записи результатов

№ пробы	Навеска высушенной почвы, г	Масса пустого тигля, г	Масса тигля с осадком, г			Масса SiO_2, г	Si, %
			1-е взвешивание	2-е взвешивание	3-е взвешивание		
59	1,0000	8,9531	9,6762	9,6732	9,6731	0,7200	36,66

5.5. Полуторные оксиды, гравиметрическое определение в почвах

К группе химических элементов, объединяемых названием «полуторные оксиды» или «полуторные окислы», относят те, в составе оксидов которых соотношение атомов химического элемента и атомов кислорода соответствует 1:1,5 — Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3. В печатных работах полуторные оксиды обозначают R_2O_3.

В некоторых случаях полуторные оксиды определяют при проведении валового анализа почв. Их осаждают аммиаком в виде гидроксидов из раствора, полученного при отделении кремние-

вой кислоты. В процессе анализа при нейтрализации аммиаком солянокислого раствора, полученного в результате отделения кремниевой кислоты, образуется хлорид аммония. В присутствии большого количества аммонийных ионов при осаждении и промывании осадка гидроксидов адсорбция других ионов на поверхности осадка минимальна. Кроме того, аммонийные соли препятствуют повышению pH и осаждению гидроксида магния.

К аликвоте раствора аммиак добавляют до изменения окраски индикатора метилового красного. Избыток аммиака может привести к растворению гидроксида алюминия, обладающего амфотерными свойствами. Аммиаком в виде гидроксидов осаждаются Al(III), Fe(III), Cr(III), Ti(IV) и, кроме того, в осадок выпадают ванадаты и фосфаты перечисленных металлов.

Гидроксиды можно осадить уротропином. При нагревании уротропин гидролитически распадается с образованием аммиака:

$$(CH_2)_6N_4 + 6H_2O = 6HCHO + 4NH_3.$$

В связи с тем что при использовании уротропина аммиак появляется в процессе проведения анализа (метод возникающих реагентов или метод гомогенного осаждения), опасность осаждения магния проявляется в меньшей мере, чем при добавлении к анализируемому раствору аммиака.

При проведении анализа осадок отфильтровывают и для очищения от примесей растворяют в разбавленной кислоте и затем переосаждают аммиаком. Полученный осадок отфильтровывают декантацией, тщательно отмывая его раствором нитрата аммония от хлоридов. Хлориды должны быть удалены (проба с $AgNO_3$), так как в процессе прокаливания может улетучиваться хлорид трехвалентного железа. Затем осадок прокаливают при температуре 850—900° и взвешивают. В состав прокаленного осадка входят Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2, P_2O_5, V_2O_5. Иногда содержание полуторных оксидов находят определяя и суммируя содержание оксидов Fe(III), алюминия и титана.

По распределению полуторных оксидов в профиле почв диагностируют почвенные процессы.

5.6. Алюминий в почвах, методы определения

Алюминий — один из наиболее распространенных химических элементов в почвах, его среднее содержание составляет 7,1%.

Общее содержание алюминия в почвах и его концентрация в различных вытяжках из почв могут быть определены атомно-абсорбционным методом в пламени закись азота (диазота оксид) — ацетилен (N_2O—C_2H_2). Определение проводят по аналитической

линии 309,3 нм. Для снижения ионизации атомов алюминия в пламени в растворы могут быть внесены соли щелочных металлов. Мешающее влияние кремния устраняют введением лантана.

В России для определения алюминия наиболее широко применяют атомную абсорбцию, фотометрические методы, комплексонометрическое титрование. При проведении валового анализа оценка содержания алюминия может быть проведена гравиметрическим методом по разности между массовой долей (%) полуторных оксидов и суммой Fe_2O_3, TiO_2 и P_2O_5, массовые доли которых определяют прямыми методами.

Фотометрические методы определения алюминия основаны исключительно на реакциях с окрашенными органическими реагентами, так как Al^{3+} не обладает хромофорными свойствами (электронная конфигурация атома алюминия — $1s^22s^22p^63s^23p^1$).

Для определения алюминия используют трифенилметановые красители (алюминон, ксиленоловый оранжевый, хромазурол и др.) и азокрасители (например, реагент стильбазо). Реакции алюминия с упомянутыми красителями достаточно чувствительны, молярный коэффициент поглощения соединения алюминия с алюминоном при длине волны 525 нм равен $1{,}0-2{,}5\cdot10^4$, молярный коэффициент поглощения соединения алюминия с ксиленоловым оранжевым при длине волны 555 нм равен $2{,}1\cdot10^4$ (pH 3,4), молярный коэффициент поглощения комплекса алюминия с хромазуролом равен $5\cdot10^4$ и комплекса алюминия со стильбазо равен $1{,}8\cdot10^4$ при длине волны 496 нм.

Однако эти реагенты не являются специфичными на алюминий, они реагируют со многими сопутствующими элементами, присутствующими в почвах; тем не менее применение маскирования дает возможность использовать их в анализе почв. Ю.И. Добрицкая (1973) на основании сравнительной оценки методов с применением алюминона, ксиленолового оранжевого и хромазурола рекомендует для определения валового содержания алюминия алюминоновый метод. Реагент образует с алюминием окрашенное в красный цвет труднорастворимое соединение, чтобы стабилизировать систему, в нее иногда рекомендуют добавлять защитный коллоид. Однако метод нельзя считать совершенным, интенсивность окраски зависит от pH, избытка реагента, температуры и длительности нагревания растворов.

5.6.1. Комплексонометрическое определение алюминия

Алюминий, так же как и железо, образует с ионом OH^- гидроксокомплексы, поэтому титрование алюминия комплексоном III можно проводить лишь в кислой среде. Показано, что образо-

ванием гидроксокомплексов можно пренебречь, если вести титрование при pH ниже 3,3, но в этих условиях эффективная константа устойчивости комплекса невелика и скачок pAl на кривой титрования выражен не четко. Поэтому алюминий, как правило, определяют методом обратного титрования.

В связи с тем что алюминий медленно реагирует с комплексоном III, реакцию проводят при нагревании раствора. Нагревание необходимо и при использовании метода обратного титрования, так как титрование избытка комплексона можно начинать лишь после того, как закончится взаимодействие алюминия с комплексоном III.

В связи с тем что алюминий легко взаимодействует с OH^- и образует гидроксокомплексы, необходимо избегать даже локального увеличения концентрации ионов OH^- и частичного образования гидроксосоединений алюминия, которые разрушаются очень медленно. Поэтому при выполнении валового анализа целесообразно кислотность раствора уменьшить до pH 1 с помощью NaOH или NH_4OH; в кислой среде гидроксокомплексы если в умеренных количествах и образуются, то быстро разрушаются. Нужное же для проведения анализа более высокое значение pH целесообразно устанавливать прибавляя буферный раствор. Обратное титрование избытка комплексона III проводят раствором, содержащим Zn^{2+}.

При титровании избытка комплексона III растворами цинковых солей в качестве индикатора часто используют раствор дитизона в спирте. После того как свободный комплексон III будет оттитрован и введен избыток Zn^{2+}, раствор окрашивается в розовый цвет, так как образуется пурпурно-красное внутрикомплексное соединение цинка с дитизоном — дитизонат цинка. Титрование проводят в присутствии спирта или ацетона. Спирт или ацетон необходимо добавлять, чтобы удержать в растворе дитизон и дитизонат цинка и, кроме того, считают, что эти органические растворители способствуют устойчивости комплексоната алюминия.

Определение алюминия проводят в той же порции раствора, в которой предварительно комплексоном III было оттитровано железо.

В качестве индикатора могут быть использованы и другие соединения, например ксиленоловый оранжевый. Титрование с ксиленоловым оранжевым проводят в водной среде без добавления спирта или ацетона.

Для повышения селективности комплексонометрического определения алюминия применяют конкурирующее комплексообразование. В анализируемый раствор добавляют комплексон III, который связывает в комплекс алюминий и другие металлы, образующие комплексонаты при pH 5,5. Избыток комплексона III оттитровывают раствором $ZnCl_2$, результаты титрования не

фиксируют и в раствор добавляют фторид натрия. В результате конкурирующей реакции комплексообразования образуется устойчивый фторидный комплекс алюминия, эквивалентное алюминию количество комплексона III освобождается, его оттитровывают раствором соли $ZnCl_2$ и рассчитывают содержание алюминия. В.А. Тихоновым и В.А. Будниченко (1974) исследовано возможное влияние 32 металлов на результаты определения алюминия.

Несмотря на то что Ca, Mg, Sr и Ba при pH 5,5 образуют непрочные комплексонаты, они могут оказывать влияние на результаты определения алюминия, так как реагируют с фторид-ионом с образованием труднорастворимых соединений. Поэтому при высоком содержании кальция и магния необходимо увеличивать количество добавляемого в анализируемый раствор фторида натрия. В этом случае кальций и магний не мешают определению алюминия. Не мешают определению алюминия металлы, хотя и образующие устойчивые комплексонаты, но не разрушаемые фторид-ионом (Fe(III) Cu(II), Zn, Co, Ni и др.). Естественно, наибольшее влияние на результаты определения алюминия оказывают металлы, образующие устойчивые комплексонаты, которые разрушаются при добавлении фторид-ионов (например, титан). Ю.И. Добрицкая рекомендует этот метод для определения общего содержания алюминия в почвах.

5.6.1.1. Методика комплексонометрического определения валового содержания алюминия в почвах

Алюминий определяют в аликвоте анализируемого раствора, в которой предварительно (см. с. 103, 104) было оттитровано железо раствором комплексона III с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора. В колбу добавляют 1 мл концентрированной HCl и нагревают раствор до кипения, разрушая сульфосалицилат алюминия. Затем в горячий раствор из бюретки приливают 30,00 мл 0,01 М раствора комплексона III и добавляют 10%-ный раствор аммиака до перехода окраски индикаторной бумаги конго-рот из синей в красную. В колбу приливают 10 мл ацетатного буферного раствора (pH 4,5) и нагревают до кипения.

Раствор охлаждают, приливают 40 мл ацетона (не работать около нагревательных приборов, ***ацетон*** воспламеняется!), 40 капель раствора дитизона в спирте и титруют 0,02 М раствором $ZnCl_2$ до появления ярко-розовой окраски дитизоната цинка.

Расчет содержания алюминия проводят по уравнению:

$$Al\% = \frac{(VM - V_1M_1)V_0\ 100\ M(Al)}{V_{ал}\ m\ 1000} \text{ или}$$

$$Al_2O_3\% = \frac{(VM - V_1M_1)V_0\ 100\ M(1/2\ Al_2O_3)}{V_{ал}\ m\ 1000},$$

где V — объем комплексона III, добавленного к анализируемому раствору, мл; M — молярная концентрация раствора комплексона III, моль/л; V_1 — объем раствора $ZnCl_2$, пошедший на титрование избытка комплексона III, мл; M_1 — молярная концентрация раствора $ZnCl_2$, моль/л; $V_{ал}$, V_0 — объем аликвоты и общий объем анализируемого раствора, мл; M(Al)/1000 — молярная масса атомов алюминия, г/ммоль; $M(1/2\ Al_2O_3)/1000$ — молярная масса эквивалента $1/2\ Al_2O_3$, г/ммоль.

Реагенты:

1. *0,01 М раствор комплексона III.* Раствор готовят из фиксанала или растворяют 3,72 г натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты в 1 л дистиллированной воды. В последнем случае молярную концентрацию раствора комплексона III устанавливают по 0,01 М раствору сульфата магния, который готовят из фиксанала.

2. *Соляная кислота плотностью 1,19.*

3. *10%-ный раствор аммиака.* К 422 мл 25%-ного раствора аммиака добавляют дистиллированную воду до объема 1 л.

4. *Ацетатный буферный раствор с pH 4,5.* Навеску CH_3COONH_4 массой 77 г растворяют в дистиллированной воде, приливают 60 мл ледяной уксусной кислоты, перемешивают и объем жидкости доводят дистиллированной водой до 1 л.

5. *0,025%-ный раствор дитизона в этаноле.*

6. *0,02 М раствор $ZnCl_2$.* Навеску металлического цинка массой 1,3078 г растворяют в 26 мл разбавленной 1:1 соляной кислоте в химическом стакане вместимостью 100—150 мл. Содержимое стакана дистиллированной водой количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, добавляют до метки дистиллированную воду и содержимое колбы тщательно перемешивают.

7. *Индикаторная бумага конго-рот.* Бумага конго-рот может быть получена пропитыванием беззольных фильтров 0,1%-ным водным раствором конго-рот. Затем фильтры высушивают, режут на кусочки и хранят в склянке с притертой пробкой.

Форма записи результатов

№ пробы	Навеска высушенной почвы, г	Объем фильтрата, мл		Комплексон III		$ZnCl_2$		Al, %
		общий	взятый для анализа	M	объем, мл	M	объем, пошедший на титрование, мл	

5.7. Железо в почвах, методы определения

Среднее содержание железа в почвах составляет 3,8%. В составе почв в зависимости от кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий железо может присутствовать в степени окисления +3 и +2. Принципиально возможно определение количества Fe(III) и количества Fe(II) в почвах, но, как правило, при проведении валового анализа определяют общее содержание железа в почвах. А.А. Роде (1971) считал существенным недостатком исследований элементного состава почв отсутствие сведений о содержании Fe(III) и Fe(II) в почвах. Введение в практику валового анализа почв определения Fe(II) позволило бы выявить и количественно оценить особенности гидроморфного почвообразования.

Для количественного определения общего содержания железа в растворах, полученных при разложении почв, могут быть использованы разнообразные методы. Широко применяют атомно-абсорбционную спектроскопию, фотометрические методы и комплексонометрическое титрование.

Атомно-абсорбционный метод используют для определения валового содержания железа и оценки содержания отдельных групп его соединений в почвах. Железо атомно-абсорбционным методом может быть определено непосредственно в пламени воздух—ацетилен и воздух—пропан—бутан, если его концентрация близка или выше 1 мг/л. Растворы с более низкой концентрацией железа рекомендуется анализировать после концентрирования или непламенным вариантом атомно-абсорбционного метода с использованием графитовой кюветы.

Определение валового содержания железа проводят пламенным вариантом метода. При этом, как правило, приходится в десятки раз разбавлять растворы, полученные при разложении почвы. Атомно-абсорбционным методом железо обычно определяют при длине волны 248,3 нм.

5.7.1. Комплексонометрическое определение железа в почвах

Определение общего содержания железа в почвах комплексонометрическим методом проводят титруя ионы трехвалентного железа. Комплексонат трехвалентного железа более устойчив, чем железа двухвалентного (табл. 9). Поэтому перед титрованием Fe(II) окисляют азотной кислотой при нагревании.

В связи с тем что Fe(III) легко гидролизуется, его комплексонометрическое титрование можно проводить лишь в сильно-

кислой среде. Трехвалентное железо может быть оттитровано даже при pH 1, константа устойчивости комплексоната трехвалентного железа в этом случае равна $10^{7,1}$ ($\lg K_{уст}^{эфф} = 25,1 - 18,0$). При титровании в сильнокислой среде устраняется мешающее влияние многих сопутствующих элементов, которые в этих условиях либо вовсе не образуют комплексонатов (Ba, Mg, Ca), либо комплексонаты образуются, но они малоустойчивы (Cu и др.). Относительно устойчивые комплексонаты в сильно кислой среде образуют Bi^{3+}, V^{3+}, но их содержание в почвах невелико и влиянием этих элементов на результаты определения железа в почвах пренебрегают. Титан при высоких содержаниях в почвах может влиять на результаты определения валового содержания железа.

В связи с тем что железо медленно реагирует с комплексоном III, титруют подогретые растворы. В качестве индикатора используют сульфосалициловую кислоту. Интервал pH, в котором развивается красно-фиолетовая окраска сульфосалицилатного комплекса железа, не велик. Поэтому нужно очень строго соблюдать предписанные методикой условия проведения анализа. В противном случае окрашенное соединение может не образоваться. Часто раствор не приобретает красно-фиолетовой окраски в связи с тем, что имеет более кислую, чем необходимо, реакцию. В этом случае в анализируемую систему нужно добавить раствор аммиака, а не сульфосалициловой кислоты.

В конечной точке титрования сульфосалицилат железа разрушается вследствие образования более устойчивого комплексоната железа и лиловая окраска исчезает, переходя в лимонно-желтую, обусловленную комплексонатом железа. Как уже отмечалось, молярный коэффициент поглощения сульфосалицилата железа невелик, поэтому переход окраски при комплексонометрическом титровании железа нерезкий.

5.7.1.1. Методика комплексонометрического определения валового содержания железа в почвах

Прежде чем проводить анализ на конических колбах вместимостью 250 мл, делают отметку на уровне, соответствующем объему 50 мл. В колбу помещают 25 мл фильтрата, полученного после отделения кремниевой кислоты, добавляют 5–7 капель концентрированной HNO_3 и нагревают до кипения окисляя Fe(II).

Затем в колбу добавляют 10–15 капель 25%-ного раствора аммиака, помещают кусочек индикаторной бумаги конго-рот и добавляют по каплям сначала 25%-ный раствор аммиака, а затем 10%-ный до перехода синей окраски индикаторной бумаги в бурую. Если при этом выпадет осадок, его растворяют несколькими

каплями 1 н. HCl. В колбу приливают 5 мл 1 н. HCl, и объем жидкости дистиллированной водой доводят до отметки, соответствующей 50 мл. Содержимое колбы нагревают до 50–60°, добавляют 1–3 капли 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,01 М раствором комплексона III до перехода лиловой окраски сульфосалицилата железа в бледно-желтую комплексоната железа. Скорость реакции невелика, поэтому последние порции титранта добавляют медленно. Если в этой же порции анализируемого раствора будет определяться алюминий, нельзя добавлять избытка титранта. Расчетные уравнения приведены в разделе 5.3.1.

Реагенты:

1. *0,01 М раствор комплексона III.* См. раздел 5.6.2.1.
2. *25%-ный раствор аммиака.*
3. *1 н. раствор HCl.* 8,2 мл конц. HCl разбавляют водой до 1 л.
4. *10%-ный раствор сульфосалициловой кислоты.*

Форма записи результатов

№ пробы	Навеска высушенной почвы, г	Объем фильтрата, мл		Комплексон III		Fe, %
		общий	взятый для анализа	М	объем, мл	

5.7.2. Фотометрические методы определения железа

В связи с тем что и Fe^{2+} и Fe^{3+} обладают хромофорными свойствами (электронная конфигурация атома железа — $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$), для фотометрического определения железа используют различные типы химических реакций, которые приводят к образованию окрашенных соединений.

Для определения общего содержания железа в почвах разработаны фотометрические методы, основанные на образовании окрашенных соединений как двух-, так и трехвалентного железа. В России наиболее широко используют фотометрический сульфосалицилатный метод определения Fe(III).

Сульфосалициловая кислота в зависимости от pH раствора образует с Fe(III) три различно окрашенных комплекса. При pH 2–3 образуется красно-фиолетовый комплекс $[FeSsal]^+$, при pH 4–8 коричневато-оранжевый комплекс $[Fe(Ssal)_2]^-$ и при pH 8–10 в аммиачном растворе образуется устойчивый желтый комплекс $[Fe(Ssal)_3]^{3-}$.

Красно-фиолетовый комплекс, образующийся в кислой среде, может быть использован для селективного определения Fe(III) в присутствии Fe(II); вариант метода малочувствительный, мо-

лярный коэффициент поглощения при длине волны 490 нм равен $2{,}6 \cdot 10^3$. Этот комплекс используют при комплексонометрическом определении железа в почвах (см. разделы 5.3.1 и 5.7.1), предварительно переведя Fe(II) в Fe(III).

Для фотометрического определения валового содержания железа в почвах используют комплекс желтого цвета, устойчивый в щелочной среде. Этот вариант метода позволяет определить общее содержание железа в почвах, так как в условиях эксперимента Fe(II) легко окисляется до Fe(III). Максимум светопоглощения находится в области длин волн 420–430 нм, молярный коэффициент поглощения равен $5{,}8 \cdot 10^3$. Кривые светопоглощения сульфосалицилатных комплексов железа приведены на рис. 11.

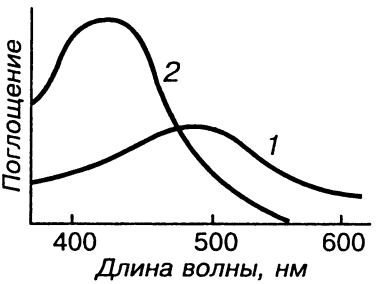


Рис. 11. Кривые светопоглощения сульфосалицилатных комплексов железа при pH 2 (*1*) и pH 9 (*2*)

Сульфосалициловая кислота образует устойчивые комплексные соединения со многими металлами. При проведении анализа добавляют избыток реагента, чтобы предотвратить осаждение алюминия, магния, кальция при подщелачивании раствора. Комплексы этих элементов с сульфосалициловой кислотой бесцветны. Окрашенные комплексы сульфосалициловая кислота образует с металлами, обладающими хромофорными свойствами.

Для предотвращения выпадения в осадок гидроксида Mn(IV) при подщелачивании в раствор предварительно добавляют гидроксиламин.

Валовое содержание железа может быть определено по окрашенному комплексу двухвалентного железа с ортофенантролином (Methods of soil analysis, 1982). В этом случае железо восстанавливают гидроксиламином до двухвалентного состояния. Затем в раствор добавляют ортофенантролин, с которым Fe(II) образует устойчивый, имеющий красноватую окраску, комплекс — $Fe(C_{12}H_{10}N_2)_3^{2+}$. Эта цветная реакция специфична для Fe^{2+}. Присутствующие в почвах химические элементы, как правило, не влияют на результаты анализа.

Ортофенантролин может быть использован для раздельного определения Fe(II) и Fe(III). В этом случае анализируют две аликвоты исследуемого раствора. В одной из них определяют суммарное содержание Fe(II) и Fe(III) после предварительного восстановления трехвалентного железа, в другой — Fe(II). Определение Fe(II) рекомендуется проводить в темноте или при

слабом красном свете, чтобы предотвратить фоторедукцию комплекса Fe(III) с ортофенантролином.

Окрашенный комплекс Fe(II) с ортофенантролином образуется сразу после добавления реагента и устойчив в течение нескольких суток. Окраска развивается в интервале значений pH от 2 до 9. Однако при проведении анализа почв оптическую плотность измеряют при pH 3–5, так как при высоком содержании кальция и фосфора в условиях меньшей кислотности может произойти образование труднорастворимого фосфата кальция.

5.7.2.1. Методика определения общего содержания железа сульфосалицинатным методом

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 10–25 мл фильтрата, полученного после отделения кремниевой кислоты. В колбу добавляют 0,5 г гидроксиламина, приливают 5–10 мл 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты. Раствор в колбе перемешивают и приливают аммиак до появления слабого запаха. Раствор снова перемешивают и добавляют еще 2 мл аммиака. Объем жидкости в колбе доводят водой до метки, раствор тщательно перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность.

Для построения калибровочного графика в мерные колбы вместимостью 100 мл помещают 1, 2, 4, 5, 7 мл стандартного раствора с содержанием Fe 0,1 мг/мл. В колбы приливают 25 мл воды и проводят анализ, как указано выше, для испытуемых растворов.

Строят график зависимости оптической плотности от концентрации Fe_2O_3 и находят содержание железа в почве.

Реагенты:

1. *25%-ный раствор сульфосалициловой кислоты.* Навеску сульфосалициловой кислоты массой 25 г растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой.

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

3. *Гидроксиламин солянокислый* $NH_2OH\ HCl$.

3. *Стандартный раствор железа.* Навеску $[(NH_4)_2SO_4\ Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24\ H_2O]$ массой 0,8637 г растворяют в 1 л 5%-ного раствора H_2SO_4 и тщательно перемешивают. Полученный раствор должен содержать в 1 мл 0,1 мг железа. Концентрацию железа в растворе проверяют гравиметрическим методом (см. раздел 5.5). Стандартный раствор железа может быть получен растворением 0,1000 г металлического железа в 5%-ном растворе серной кислоты. Если для полного растворения железа необходимо, раствор подогревают.

Форма записи результатов

№ пробы	Навеска высушенной почвы, г	Объем фильтрата, мл		Объем мерной колбы, мл	Оптическая плотность	Содержание Fe в мерной колбе, мг	Fe, %
		общий	взятый для анализа				

5.8. Кальций и магний в почвах, методы определения

Среднее содержание кальция в почвах составляет 1,37%. Содержание кальция в почвах зависит от климатических условий, карбонатности почвообразующих пород и может варьировать в значительных пределах.

Среднее содержание магния ниже, оно близко к 0,5 %. Электронная конфигурация атомов кальция $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$, атомов магния — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, степень окисления кальция и магния +2.

В химическом анализе для определения кальция и магния используют классические химические (гравиметрические, титриметрические) и инструментальные методы — фотометрию пламени, атомно-абсорбционный анализ и др.

Определение кальция и магния атомно-абсорбционным методом может быть проведено в пламени воздух—ацетилен. Кальций определяют по аналитической линии 422,7 нм. Магний определяют по аналитической линии 285,2 нм.

Для подавления мешающего влияния кремния, алюминия и фосфора на абсорбцию кальция и кремния и алюминия на абсорбцию магния в анализируемые и стандартные растворы рекомендуется добавлять раствор лантана или стронция.

При использовании высокотемпературного пламени закись азота (оксид диазота, N_2O)—ацетилен исчезают химические помехи, но возрастают помехи ионизационные. Их устраняют введением щелочных солей (Обухов, Плеханова, 1991).

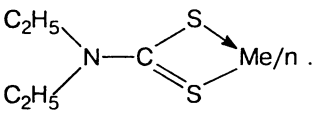
Для определения общего содержания кальция и магния и их подвижных соединений могут быть использованы гравиметрические и титриметрические методы. На результаты определения кальция и магния этими методами влияют многие химические элементы, для устранения их мешающего влияния используют разные приемы.

5.8.1. Отделение мешающих элементов

Отделение мешающих элементов часто проводят осаждением аммиаком или уротропином (см. раздел 5.5). Однако аммиаком не осаждается Mn (II) и металлы, образующие растворимые

комплексные соединения, — аммиакаты (Cu, Zn, Ni и др.). Марганец можно осадить аммиаком, переведя предварительно Mn(II) в Mn(IV). Таким образом, с помощью аммиака и уротропина не удается удалить все элементы, мешающие комплексонометрическому определению кальция и магния.

Поэтому в валовом анализе почв при комплексонометрическом определении кальция и магния применяют осаждение мешающих компонентов диэтилдитиокарбаминатом натрия. Этот реагент образует со многими металлами внутрикомплексные соединения:

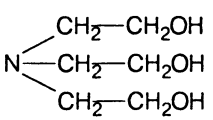


Диэтилдитиокарбаминаты металлов труднорастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях (хлороформе $CHCl_3$, четыреххлористом углероде CCl_4). Поэтому с помощью диэтилдитиокарбамината натрия металлы могут быть выделены не только осаждением, но и экстракцией органическими растворителями.

В форме диэтилдитиокарбаминатов можно выделить медь, цинк, кадмий, свинец, висмут, марганец, железо, кобальт, никель и другие элементы. Так как осаждение проводят при pH около 6, то в осадок в виде гидроксидов выпадают титан, хром (III), алюминий, которые диэтилдитиокарбаминатом не осаждаются.

Удобно сочетать осаждение мешающих компонентов уротропином и диэтилдитиокарбаминатом натрия.

В комплексонометрическом анализе почв для маскирования применяют также триэтаноламин:



Триэтаноламин образует комплексные соединения и может маскировать Fe, Al, Mn, Ti, следы меди.

5.8.2. Гравиметрические методы определения кальция и магния

Гравиметрический метод определения магния основан на его осаждении в форме двойного фосфата магния и аммония $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Магний осаждают раствором $(NH_4)_2HPO_4$ в присутствии NH_4Cl и аммиака:

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4^+ = MgNH_4PO_4 + H^+,$$

$$H^+ + NH_3 = NH_4^+.$$

Хлорид аммония препятствует повышению pH и тем самым предотвращает выпадение в осадок гидроксида магния $Mg(OH)_2$. Выпадение в осадок наряду с $MgNH_4PO_4$ и гидроксида магния сделало бы результат анализа неверным. Осадок $MgNH_4PO_4$ заметно растворим в воде вследствие гидролиза. Поэтому осаждение проводят при высокой концентрации аммиака, подавляющего гидролиз. Осадок промывают также раствором аммиака. При прокаливании осадок фосфата магния и аммония теряет аммиак и воду и превращается в пирофосфат магния:

$$2MgNH_4PO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O.$$

Определив массу осадка $Mg_2P_2O_7$, рассчитывают содержание магния.

Кальций осаждают в виде оксалата кальция $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Для получения крупнокристаллического осадка осаждение ведут из кислых растворов оксалатом аммония. В кислой среде происходит протонирование $C_2O_4^{2-}$ до $HC_2O_4^-$ и $H_2C_2O_4$, концентрация свободных ионов $C_2O_4^{2-}$ уменьшается, произведение растворимости CaC_2O_4 (K_s=2,3·10^{-9}) не достигается и осадок не выпадает.

При добавлении в раствор аммиака концентрация $C_2O_4^{2-}$ постепенно возрастает и происходит образование оксалата кальция. Кальций практически полностью осаждается при pH 4. Аммиак добавляют по каплям до изменения окраски индикатора метилового красного. Чтобы отделить CaC_2O_4 от магния, в систему добавляют уксусную кислоту, в которой растворяется осадок оксалата магния. Осадок оксалата кальция отфильтровывают, промывают и кальций определяют гравиметрическим методом или значительно чаще косвенным перманганатометрическим титрованием. Осадок растворяют в 5%-ном растворе H_2SO_4 и ионы $C_2O_4^{2-}$ оттитровывают раствором $KMnO_4$:

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O.$$

По количеству $C_2O_4^{2-}$ рассчитывают содержание кальция.

Определение кальция и магния указанными методами проводят после отделения мешающих элементов аммиаком или уротропином, т.е. в фильтрате, полученном в результате выделения полуторных оксидов.

В настоящее время гравиметрический метод определения магния и оксалатный метод определения кальция используют главным образом в качестве стандартных методов, с результатами которых сравнивают результаты, полученные вновь предлагаемыми методами.

5.8.3. Комплексонометрическое определение общего содержания кальция и магния

Этот метод применяют для определения суммы кальция и магния и для селективного определения каждого из элементов. Низкая устойчивость комплексонатов кальция и магния (см. табл. 9) позволяет проводить титрование только в щелочной среде. Кальций определяют в растворах с pH 12,5, магний — в растворах с pH около 10.

Несмотря на то что константы устойчивости комплексонатов кальция и магния отличаются всего на два порядка, может быть проведено раздельное определение этих элементов комплексонометрическим методом. Такое определение возможно потому, что в сильнощелочной среде (pH 12,5) образуются прочные комплексы магния с OH^--ионами. В связи с этим эффективная константа устойчивости комплексоната магния понижается, увеличивается разница в устойчивости комплексонатов кальция и магния и становится возможным селективное определение кальция в присутствии магния.

Кальций титруют с индикатором мурексидом. В сильнощелочной среде кальций с мурексидом образует комплексное соединение, окрашивающее раствор в розовый цвет. При титровании комплексоном III образуется более устойчивый комплексонат кальция, а комплекс кальция с мурексидом разрушается; раствор при этом окрашивается в фиолетовый цвет, обусловленный появлением в растворе свободного мурексида. Кальций можно титровать и с другими индикаторами: кислотным хромом темно-синим, кальцеином (флоурексоном), со смесью мурексида и нафтолового зеленого и пр. Изменение окраски смеси мурексида с нафтоловым зеленым при комплексонометрическом титровании кальция более отчетливое, чем одного мурексида. Однако последовательное титрование кальция и магния в одной порции раствора проводят с мурексидом, так как он легко разрушается при подкислении раствора.

При определении кальция щелочную среду создают, добавляя растворы KOH или NaOH. Эти растворы не должны поглощать CO_2, в противном случае может образоваться осадок карбоната кальция. При медленном титровании осадок карбоната кальция растворяется, однако если он образуется, то переход окраски при титровании будет не четкий. Чтобы избежать выпадения в

осадок карбоната кальция, гидроксидов магния и фосфатов магния и кальция, комплексонометрическое титрование кальция проводят в разбавленных растворах.

Магний комплексоном III титруют с эриохромом черным при pH около 10. В интервале pH 7—11 индикатор окрашивает раствор в синий цвет. В этих условиях он образует со многими металлами комплексы красного цвета. В конечной точке титрования раствором комплексона III комплекс металла с индикатором разрушается вследствие образования более прочных комплексонатов металлов, и раствор приобретает синюю или голубую окраску.

В связи с малой устойчивостью комплексоната магния реакция между Mg^{2+} и комплексоном III протекает во времени. Кроме того, окраска раствора в конце титрования меняется не очень резко из-за малой разницы в устойчивости комплексов магния с комплексоном III и эриохромом черным. Поэтому вблизи точки эквивалентности титрование проводят медленно. Рекомендуется быстро титровать до появления фиолетовой окраски и затем спустя несколько секунд титровать медленно, по каплям до появления чисто синей окраски (Тихонов, 1973).

Эриохром черный применяют также для комплексонометрического определения суммы кальция и магния. Сначала с комплексоном III реагирует кальций, образующий более устойчивый комплексонат, а затем магний. Изменение окраски индикатора происходит после того, как будут оттитрованы оба металла. Комплексонометрическое титрование магния можно проводить и с другими индикаторами: кислотным хромом темно-синим, метилтимоловым синим и др.

Многие металлы мешают комплексонометрическому определению кальция и магния. Эти металлы могут титроваться комплексоном III, разрушать индикаторы, блокировать их.

Все металлы, образующие более устойчивые комплексонаты, чем Ca и Mg, мешают определению последних, титруются комплексоном III вместе с кальцием и магнием и завышают результаты их определения.

Металлы могут разрушать индикатор. Марганец (IV) и железо (III) разрушают эриохром черный. В присутствии железа появляется темная красноватая окраска, которая при титровании не переходит в синюю. Для восстановления Mn(IV) в раствор вводят гидроксиламин, Mn(II) индикатора не разрушает, но титруется комплексоном III и завышает результаты определения Ca и Mg.

Многие металлы (Co, Ni, Cu, Al, Cr (III), Ti) способны блокировать индикаторы, например эриохром черный, т.е. способны образовывать очень устойчивые комплексы с индикатором и не позволяют проводить титрование комплексоном III.

При проведении анализа металлы, образующие устойчивые комплексонаты, реагирующие с индикатором или выпадающие в

условиях проведения анализа в осадок, необходимо либо отделять, либо маскировать.

Как уже отмечалось, наиболее полно элементы, мешающие комплексонометрическому определению кальция и магния, связывают диэтилдитиокарбаминатом натрия. Аммиак и уротропин выделяют не все мешающие компоненты. Поэтому при использовании аммиака или уротропина применяют дополнительное маскирование мешающих элементов. Для этого в раствор, полученный после отделения мешающих элементов аммиаком, добавляют сульфид натрия, который переводит оставшиеся в растворе ионы металлов в сульфиды. Чтобы перевести Mn(IV) в Mn(II), который затем связывается с сульфид-ионом, в раствор предварительно вносят гидроксиламин. Маскирование можно осуществить добавлением в раствор диэтилдитиокарбамината натрия.

5.8.3.1. Методика комплексонометрического определения валового содержания кальция и магния в почвах

Комплексонометрическое определение кальция и магния может быть проведено в фильтрате, полученном при выделении полуторных оксидов (см. раздел 5.5). В том случае, если полуторные оксиды не определяют, анализируют фильтрат, полученный при отделении кремниевой кислоты.

Аликвоту (25—50 мл) фильтрата помещают в химический стакан и добавляют дистиллированную воду до объема 50 мл. В стакан помещают небольшой кусочек индикаторной бумаги конго-рот и добавляют по каплям 10%-ный раствор NaOH до перехода синей окраски бумаги в сиреневую (при выпадении осадка гидроксидов их растворяют каплей HCl). Затем в стакан небольшими порциями при непрерывном помешивании добавляют диэтилдитиокарбаминат натрия (в сухом виде) до тех пор, пока выпадающий темный осадок диэтилдитиокарбаминатов не начнет коагулировать.

Спустя 10 мин содержимое стакана фильтруют через рыхлый фильтр (белая лента) в конические колбы вместимостью 250 мл или в мерные колбы вместимостью 100 мл. Осадок в стакане и на фильтре промывают дистиллированной водой и доводят объем жидкости в конической колбе до 100—150 мл, в мерной колбе — до метки.

Определение кальция. К фильтрату в конической колбе добавляют 10 мл 10%-ного раствора NaOH, индикатор мурексид на кончике стеклянной лопаточки до образования розовой окраски и титруют 0,01 М раствором комплексона III до перехода окраски раствора в сиренево-фиолетовую. Титрование проводят со свидетелем. Для его приготовления в коническую колбу помещают 100 мл дистиллированной воды, добавляют раствор NaOH, мурексид и избыток комплексона III. Свидетель покажет, до какой ок-

раски необходимо титровать анализируемый раствор. При титровании анализируемого раствора нельзя добавлять избытка комплексона III, так как в этом же растворе будет определяться магний.

Определение магния. После того как будет оттитрован кальций, в колбу приливают концентрированную соляную кислоту до перехода окраски бумаги конго-рот из розовой в синюю. При этом происходит разрушение мурексида. Для ускорения этого процесса раствор можно слегка подогреть до 40—50°.

После обесцвечивания раствора в колбы по каплям добавляют концентрированный аммиак до перехода окраски бумаги в розовую. Затем в колбу приливают 20 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора (pH 10), добавляют индикатор эриохром черный и титруют раствором комплексона III до перехода окраски раствора из красно-фиолетовой в сине-голубую.

Определение кальция и магния в разных порциях раствора. Если фильтрат при отделении осадка диэтилдитиокарбаминатов собирают в мерные колбы, определение кальция и магния проводят в разных аликвотах раствора. В одной порции раствора (50 мл) определяют кальций, как описано выше, в другой порции раствора (25 мл) — сумму кальция и магния. Для этого к аликвоте фильтрата приливают дистиллированную воду, 20 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, добавляют эриохром черный и титруют раствором комплексона III до перехода окраски раствора из красно-фиолетовой в сине-голубую. Содержание магния находят по разности.

Реагенты:

1. *0,01 М раствор комплексона III.* См. раздел 5.6.2.1.
2. *Гидроксиламин солянокислый.*
3. *1% -ный раствор Na_2S.*
4. *Диэтилдитиокарбаминат натрия.*
5. *20%-ный раствор NaOH или KOH.*
6. *Мурексид.* Смесь 1 части индикатора и 40 частей NaCl или KCl растирают в ступке.
7. *Эриохром черный.* Смесь 1 части индикатора с 40 частями NaCl или KCl растирают в ступке.
9. *Хлоридно-аммиачный буферный раствор с pH 10.* В 100 мл дистиллированной воды растворяют 20 г NH_4Cl. К раствору приливают 100 мл 25%-ного раствора аммиака и разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

Форма записи результатов

№ пробы	Навеска высушенной почвы, г	Объем фильтрата, мл		Комплексон III		Ca, %
		общий	взятый для анализа	М	объем, мл	

5.9. Титан в почвах, методы определения

Среднее содержание титана в почвах составляет 0,4% (TiO_2 — 0,67%). В природе наиболее распространен диоксид титана TiO_2, который представлен минералами — рутилом, анатазом, брукитом.

Определение титана может быть проведено различными инструментальными методами (табл. 4 и 5). Для определения титана предложено несколько вариантов фотометрического метода (электронная конфигурация атомов титана — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$). С этой целью используют комплексы титана с бесцветными реагентами (H_2O_2, SCN^-) и с реагентами, обладающими хромофорными свойствами (хромотроповая кислота, диантипирилметан и др.). Для определения общего содержания титана в почвах может быть использована малочувствительная реакция титана с пероксидом водорода. Молярный коэффициент погашения пероксидного комплекса титана при длине волны 410 нм равен приблизительно $7 \cdot 10^2$, молярный коэффициент погашения комплекса титана с хромотроповой кислотой при pH 3 и длине волны 460 нм составляет $1{,}7 \cdot 10^4$.

Для определения общего содержания титана в почвах разработаны методы с использованием пероксида водорода, хромотроповой кислоты, диантипирилметана, ортодиоксихроменола.

5.9.1. Пероксидный метод определения титана

В кислой среде титан с пероксидом водорода образует желто-оранжевый комплекс $[TiO \cdot H_2O_2]^{2+}$. Определению мешают фторид-ионы, образующие с титаном более прочные бесцветные комплексы. Поэтому при разложении почвы фтористоводородной кислотой (раздел 5.2.1.1) ее следы тщательно удаляют. Определению титана мешают ионы металлов, обладающие в солянокислой среде собственной окраской Fe(III), и элементы, образующие пероксидные комплексы (V, Mo). В связи с низким содержанием в почвах ванадия и молибдена их влияние не принимают во внимание. Влияние хлорида железа, имеющего желтую окраску, устраняют фосфорной кислотой.

5.9.1.1. Методика определения валового содержания титана в почвах пероксидным методом

Аликвоту (25 мл) фильтрата, полученного при разложении почвы, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и добавляют по каплям 25%-ный раствор аммиака до помутнения анализируемого раствора. Осадок растворяют несколькими каплями 5%-ного раствора серной кислоты и в колбы приливают 1 мл концентрированной H_3PO_4, 15 капель 30%-ного раствора H_2O_2.

Содержимое колб перемешивают круговыми движениями руки, объем жидкости в колбе доводят 5%-ным раствором H_2SO_4 до метки, закрывают пробками и тщательно перемешивают. Оптическую плотность измеряют спустя 10 мин.

Для построения калибровочной кривой в мерные колбы вместимостью 100 мл помещают 1, 2, 4, 8, 10, 16 мл стандартного раствора, содержащего в 1 мл 0,1 мг Ti. В колбы добавляют реагенты и анализируют так же, как испытуемые растворы.

Реагенты:

1. *5%-ный раствор серной кислоты.* К 500 мл дистиллированной воды приливают 29,3 мл конц. H_2SO_4 и разбавляют водой до 1 л.

2. *30%-ный раствор H_2O_2.* Раствор хранят в темной бутыли, не закрывая плотно пробкой.

3. *Концентрированная H_3PO_4.*

4. *Стандартный раствор титана 0,1 мг/мл.* Применяют несколько способов приготовления стандартного раствора титана — сплавлением с $K_2S_2O_7$ и др. В практике анализа почв диоксид титана растворяют в концентрированной серной кислоте. Для этого 0,1669 г TiO_2 помещают в колбу Кьельдаля, прибавляют 3 г сульфата аммония, 30—40 мл концентрированной H_2SO_4 и подогревают на слабонагретой плитке около 50 мин до полного растворения диоксида титана. Полученный раствор охлаждают и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, в которую предварительно было добавлено 100—150 мл дистиллированной воды. Содержимое колбы перемешивают круговыми движениями, объем жидкости доводят до метки 5%-ным раствором H_2SO_4, колбу закрывают пробкой и содержимое тщательно перемешивают. Полученный раствор содержит 0,1 мг Ti в 1 мл.

Концентрацию раствора проверяют гравиметрическим методом, осаждая титан аммиаком.

5.10. Марганец в почвах и методы его определения

Среднее содержание марганца в почвах составляет 0,06—0,085%. В составе соединений, присутствующих в почвах, марганец может иметь степень окисления +2, +3 и +4. Наиболее устойчивым соединением марганца в почвах является его диоксид — $MnO_2 \cdot nH_2O$.

При сплавлении почв с карбонатами щелочей марганец окисляется и присутствует в плаве в виде манганата MnO_4^{2-}, который придает плаву зеленую окраску. Растворение плава в хлористоводородной кислоте приводит к восстановлению Mn(VI) до Mn(II).

Для количественного определения общего содержания марганца в почвах могут быть использованы разнообразные методы — спектроскопические, электрохимические и другие (табл. 4—5). В растворах, полученных после разложения почвенных проб,

марганец определяют главным образом атомно-абсорбционным или фотометрическим методом.

Определение марганца атомно-абсорбционным методом может быть проведено в пламени ацетилен—воздух и воздух—пропан—бутан. Установлено, что определению марганца может мешать кремний. Для устранения влияния кремния на результаты анализа в анализируемые и стандартные растворы рекомендуется добавлять кальций. При определении марганца в воздушно—пропан—бутановом пламени А.И. Обухов и И.О. Плеханова (1991) считают необходимым предварительно добавлять в анализируемые и стандартные растворы хлорид лантана или стронция. Марганец определяют по аналитической линии 279,5 нм.

5.10.1. Фотометрические методы определения марганца

Предложено несколько методов фотометрического определения марганца. Фотометрическим методом марганец может быть определен в виде перманганат-иона. Все *d*-электроны марганца в составе иона MnO_4^- валентны (электронная конфигурация атома марганца — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$); растворы, содержащие ион MnO_4^-, имеют собственную розово-фиолетовую окраску. Окраска стабильна в течение длительного промежутка времени.

Методы, основанные на измерении оптической плотности раствора MnO_4^-, очень селективны, но мало чувствительны. Молярный коэффициент светопоглощения при длине волны 528 нм равен $2{,}4 \cdot 10^3$. Более чувствительным является метод, основанный на образовании окрашенного комплексного соединения марганца с формальдоксимом. Молярный коэффициент светопоглощения при длине волны 455 нм равен $1{,}12 \cdot 10^4$.

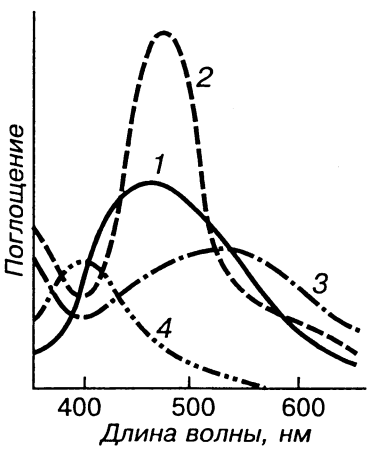


Рис. 12. Кривые светопоглощения комплексов формальдоксима с марганцем (*1*), никелем (*2*), железом (*3*), ванадием (*4*)

Формальдоксим  в щелочной среде образует с металлами растворимые комплексные соединения. Комплексы формальдоксима с металлами, обладающими хромофорными свойствами, окрашены (рис. 12). При взаимодействии с формальдоксимом сначала образуются комплексы ионов металлов с низкими степенями окисления, затем под влиянием кислорода воздуха они переходят в комплексы, где металлы имеют более высокую степень окисления.

При взаимодействии марганца с формальдоксимом образуется бесцветный комплекс Mn(II), который сразу же превращается в коричнево-красный комплекс Mn(IV) — $[Mn(CH_2NO)_6]^{2-}$. Мешающие элементы, образующие окрашенные комплексы или выпадающие в осадок в щелочной среде, необходимо либо отделять, либо маскировать.

В связи с высокой селективностью в валовом анализе почв более широко используют перманганатный метод.

5.10.1.1. Перманганатный метод определения марганца

Фотометрический перманганатный метод определения марганца основан на окислении Mn(II) до MnO_4^-. В качестве окислителей используют $(NH_4)_2S_2O_8$ (персульфатный вариант метода) и KIO_4 или $Na_3H_2IO_6$ (периодатный вариант метода):

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8\ H_2O = 2MnO_4^- + 10\ SO_4^{2-} + 16H^+,$$

$$2Mn^{2+} + 5IO_4^- + 3\ H_2O = 2MnO_4^- + 5IO_3^- + 6\ H^+.$$

Окисление марганца проводят в сернокислой или азотнокислой среде. Концентрация кислоты существенно влияет на скорость реакции; недостаток кислоты при окислении марганца персульфатом аммония значительно снижает скорость развития окраски. Окисление марганца персульфатом проводят в присутствии катализатора, в качестве которого используют $AgNO_3$. Определение марганца периодатным методом проводят, как правило, без катализатора. Нитрат серебра рекомендуют использовать лишь при очень низком количестве марганца в аликвоте (10 мкг и ниже).

Определению марганца перманганатным методом мешают присутствующие в растворе восстановители, в том числе хлориды, которые восстанавливают перманганат-ион:

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O.$$

При проведении валового анализа хлориды удаляют, предварительно выпаривая анализируемый раствор и несколько раз обрабатывая остаток концентрированной HNO_3. Азотная кислота, кроме того, окисляет присутствующие восстановители. Небольшие количества хлоридов в вытяжках из почв могут не мешать анализу до тех пор пока существует избыток окислителя.

Мешающее влияние Fe(III) устраняют с помощью H_3PO_4, которая образует бесцветные фосфатные комплексы с железом. Однако при анализе почв с высоким содержанием титана добавление к анализируемому раствору H_3PO_4 может привести к образованию труднорастворимого фосфата титана. Помутнение раствора может быть устранено добавлением H_2SO_4.

Перманганатный метод можно использовать для определения марганца в вытяжках из почв. При анализе вытяжек из засоленных почв хлорид-ион может быть удален повторяющимся кипячением раствора в присутствии серной кислоты. Между процедурами кипячения стенки стакана тщательно ополаскивают водой. Однако нужно иметь в виду, что при анализе растворов с концентрацией кальция, достаточной для образования гипса, использовать H_2SO_4 необходимо с осторожностью из-за возможного помутнения раствора. Органические вещества, которые переходят в вытяжки и могут восстанавливать MnO_4^-, должны быть разрушены HNO_3 и H_2O_2 или другими способами (Methods of soil analysis, 1982)

5.10.1.1.1. Методика определения марганца периодатным вариантом метода

Аликвоту солянокислого раствора, полученного при разложении почвы, помещают в термостойкий химический стакан, добавляют 4 мл концентрированной HNO_3 и содержимое выпаривают досуха. Обработку остатка азотной кислотой повторяют еще 2—3 раза и остаток растворяют приблизительно в 40 мл 10%-ного раствора H_2SO_4. В стакан добавляют 3 мл концентрированной H_3PO_4 и нагревают почти до кипения. В горячий раствор добавляют 0,3 г KIO_4 или 0,5 г $Na_3H_2IO_6$ и кипятят до развития стабильной розово-фиолетовой окраски. Спокойное кипячение продолжают около 5 мин после развития окраски. Содержимое стакана охлаждают и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Объем жидкости в колбе доводят до метки раствором серной кислоты, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность при длине волны 540 нм.

Для получения калибровочной кривой в термостойкие стаканы помещают стандартные растворы с содержанием 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0 мг марганца. В стаканы добавляют 10%-ный раствор H_2SO_4, концентрированную фосфорную кислоту и проводят через все операции анализа, как описано выше.

Реагенты:

1. *Концентрированная HNO_3;*
2. *10%-ный раствор H_2SO_4* (1 л раствора содержит 60 мл концентрированной H_2SO_4);
3. *Концентрированная H_3PO_4* (85%-ный раствор);
4. *Периодат калия — KIO_4 или параперйодат натрия — $Na_3H_2IO_6$ (твердые вещества);*
5. *Стандартный раствор с концентрацией марганца 0,1 мг/мл.* Навеску $KMnO_4$ массой 0,2876 г помещают в химический стакан вместимостью около 300 мл и растворяют в ≈150 мл 5%-ного ра-

створа серной кислоты. В стакан прибавляют несколько капель 3%-ного раствора H_2O_2 при перемешивании. Когда содержимое стакана обесцветится, его несколько минут кипятят для разрушения избытка пероксида водорода. Затем содержимое стакана охлаждают до комнатной температуры и количественно с помощью 5%-ного раствора серной кислоты переносят в мерную колбу вместимостью 1 л. Содержимое колбы доводят 5%-ным раствором H_2SO_4 до метки и тщательно перемешивают. Полученный раствор содержит 0,1 мг Mn в 1 мл.

Форму записи результатов см. раздел 5.7.2.1.

5.11. Фосфор в почвах и методы его определения

Среднее содержание фосфора в почвах составляет 0,06–0,08%. В зависимости от кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий фосфор может находиться в степени окисления −3, +3 и +5. Однако в почвах фосфор присутствует в окисленном состоянии с валентностью +5.

В настоящее время валовое содержание фосфора и его подвижные соединения определяют фотометрическим методом. Но разработаны и раньше широко применялись гравиметрические методы. Наиболее точным, но в то же время и очень трудоемким является гравиметрический метод двойного осаждения. Соляная кислота мешает осаждению фосфат-ионов, поэтому, если ее концентрация в анализируемом растворе высока, HCl удаляют выпариванием на водяной бане. Фосфат-ион осаждают в виде фосфорномолибденового аммония, осадок отфильтровывают, тщательно промывают азотнокислым раствором нитрата аммония, удаляя мешающие дальнейшему анализу компоненты. В связи с тем что содержание фосфора в осадке не постоянно и зависит от условий осаждения, осадок растворяют в аммиаке и фосфат-ионы вновь осаждают в виде $Mg(NH_4)PO_4$ раствором, содержащим хлорид магния, аммиак и хлорид аммония.

При прокаливании $Mg(NH_4)PO_4$ переходит в пирофосфат магния ($Mg_2P_2O_7$), по массе которого рассчитывают содержание фосфора.

5.11.1. Фотометрические методы определения фосфора и кремния

Как уже отмечалось, в настоящее время и валовое содержание фосфора, и содержание его подвижных (переходящих в вытяжки) соединений определяют главным образом фотометрическими методами, которые основаны на оценке количества ортофосфатов. В

основе этих методов лежит образование гетерополикислот (ГПК). Они представляют собой комплексные соединения, содержащие во внутренней сфере в качестве лигандов анионы неорганических изополикислот — молибденовых ($H_2Mo_3O_{10}$), вольфрамовых, ванадиевых. Взаимодействие фосфат-ионов с молибдатом аммония приводит к замещению атомов кислорода в составе аниона ортофосфорной кислоты на анионы $Mo_3O_{10}^{2-}$:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 12H_2SO_4 =$$
$$= H_3PMo_{12}O_{40} + 12(NH_4)_2SO_4 + 12H_2O.$$

Атомами-комплексообразователями, или гетероатомами, наиболее часто служат P(V), Si(IV), As(V), Ge(IV). В фотометрическом анализе ГПК используют для определения химических элементов, выполняющих роль гетероатомов. Именно от гетероатомов зависят специфические свойства различных ГПК. Гетерополикислоты устойчивы в кислой и нейтральной среде и разлагаются в щелочной. В анализе почв методы, основанные на образовании гетерополикислот, широко используют при определении фосфора и кремния. Фосфорно- и кремниевомолибденовые кислоты образуются в разных интервалах значений pH. Фосфор определяют в кислой среде, где молярная концентрация эквивалентов кислоты составляет 0,4 моль/л. Кремниевомолибденовая кислота образуется в растворах с более низкой кислотностью, имеющих pH 1–2. Образовавшаяся кремниевомолибденовая кислота не разрушается при повышении кислотности до концентрации ионов водорода 2–4 моль/л и при введении в систему органических кислот — лимонной, щавелевой, винной. Фосфорномолибденовая кислота разлагается в сильно кислой среде и в присутствии органических кислот. На разной устойчивости кремниевомолибденовой и фосфорномолибденовой ГПК в присутствии органических кислот основано раздельное определение кремния и фосфора.

Разработано два варианта методов определения фосфора и кремния. Один из них основан на образовании желтых гетерополикислот. Состав желтых фосфорно- и кремниевомолибденовых ГПК соответствует формулам $H_3(PMo_{12}O_{40})$ и $H_4(SiMo_{12}O_{40})$. В основе второго варианта лежит взаимодействие желтых ГПК с восстановителями и образование соединений синего цвета.

Максимум светопоглощения желтых ГПК находится в ультрафиолетовой области спектра (315 нм), но в этой области длин волн высоко поглощение молибдат-иона, количество которого как реагента в значительной мере превышает количество фосфора или кремния в анализируемой пробе. В видимой области спектра светопоглощение молибдатов невелико, но при переходе от

ультрафиолетовой области к видимой заметно уменьшается и светопоглощение самих ГПК. Чувствительность метода таким образом уменьшается. Проведению анализа мешают элементы, образующие ГПК (As, Ge), восстановители и компоненты, имеющие желтую окраску, например хлоридные комплексы трехвалентного железа.

5.11.1.1. Фотометрическое определение фосфора

В анализе почв при определении фосфатов чаще используют методы, которые основаны на образовании синих ГПК. При добавлении к желтым ГПК восстановителей шестивалентный молибден, входящий в состав ГПК, восстанавливается до пятивалентного состояния и ГПК приобретают синюю окраску. Смесь свободных, не входящих в состав ГПК, Mo(VI) и Mo(V) также образуют «сини». Однако в кислой среде они разрушаются. Чтобы избежать восстановления Mo(VI) молибдата аммония, процедуру восстановления желтых ГПК осуществляют в мягких условиях. От природы восстановителя зависят свойства образующихся соединений, в частности их спектры поглощения. В качестве восстановителей используют $SnCl_2$, аскорбиновую кислоту и другие реагенты. На рис. 13 приведены спектры поглощения синих фосфорномолибденовых ГПК, полученных с использованием различных восстановителей.

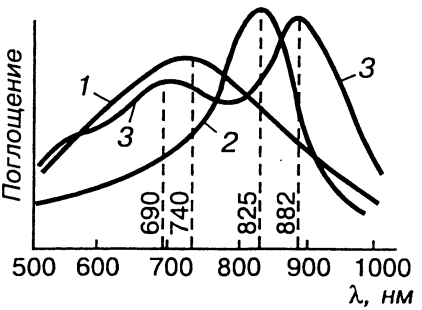


Рис. 13. Спектры поглощения синих фосфорномолибденовых ГПК, полученных восстановлением хлоридом олова *(1)*, аскорбиновой кислотой *(2)*, аскорбиновой кислотой в присутствии антимонилтартрата калия *(3)*

В настоящее время при анализе почв наиболее широко в качестве восстановителя применяют аскорбиновую кислоту. Восстановление желтых ГПК аскорбиновой кислотой осуществляют в присутствии сурьмяно-виннокислого калия, или антимонилтартрата калия — $K(SbO)C_4H_4O_6$, который ускоряет образование синей фосфорно-молибденовой кислоты и способствует ее устойчивости. Сурьма в этой реакции не является катализатором, она входит в состав образующейся ГПК.

Во многих методах определения фосфатов используется соотношение реагентов, предложенное Мерфи и Райли. Концентрация эквивалентов серной кислоты в растворе молибдата аммония и антимонилтартрата калия, который добавляют к

анализируемому раствору (реактив «А»), составляет 2,5 моль/л. Концентрация эквивалентов кислоты в растворе, оптическую плотность которого измеряют при проведении анализа, соответствует 0,4 моль/л.

Синяя окраска развивается в течение 10 мин и остается стабильной 24 ч. В тех случаях, когда приходится анализировать сильнокислые или щелочные растворы, их аликвоты нейтрализуют соответственно растворами оснований или кислот, используя в качестве индикатора те, которые бесцветны в кислой среде и окрашены в нейтральной и щелочной — бетадинитрофенол, паранитрофенол и др.

Интенсивность синей окраски зависит от многих факторов — кислотности, наличия мешающих элементов и компонентов, влияющих на окислительно-восстановительное состояние системы. Поэтому на основе общих принципов определения фосфатов по синим ГПК разработано большое количество методов, позволяющих проводить анализ различных по составу растворов. Следует иметь в виду, что отклонения от рекомендуемых процедур без тщательной оценки их влияния на результат анализа могут привести к ошибкам

Наиболее полное описание методов количественного определения фосфора, в том числе входящего в состав органических соединений, приведено в работах: Гинзбург К.Е. Методы определения фосфора в почве // Агрохимические методы исследования почв. М., 1975; Olsen S.R., Sommers L.E. Phosphorus // Methods of soil analysis. 1982 и др.

5.11.1.1.1. Методика определения валового содержания фосфора фотометрическим методом

Фосфор определяют в солянокислых растворах, полученных в результате отделения кремниевой кислоты или при кислотном разложении почвы. В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 5 мл анализируемого раствора и добавляют дистиллированную воду до половины объема колбы. Раствор нейтрализуют аммиаком, добавляя его по каплям до появления мути от образовавшихся гидроксидов. В колбу добавляют несколько капель 10%-ного или 2 н. раствора H_2SO_4 до полного растворения гидроксидов. Нейтрализацию солянокислого анализируемого раствора можно проводить по индикаторам, которые окрашены в нейтральной и щелочной средах и бесцветны в кислой (паранитрофенол и др.).

Затем в колбу приливают 16 мл реактива «Б», объем жидкости в колбе доводят дистиллированной водой до метки, колбу закры-

вают пробкой и тщательно перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 650 или 840—882 нм.

Для построения градуировочной кривой в мерные колбы вместимостью 100 мл с помощью бюретки приливают стандартный раствор с концентрацией фосфора 0,005 мг Р в 1 мл: 0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 мл. Затем содержание колб проводят через все процедуры, которым подвергались аликвоты анализируемого раствора.

Реагенты:

1. *Серная кислота — 5 н. раствор*: в колбу из термостойкого стекла наливают 860 мл дистиллированной воды и осторожно по стенке небольшими порциями при помешивании приливают 140 мл концентрированной H_2SO_4. Содержимое колбы при этом сильно разогревается. Полученный раствор оставляют для охлаждения.

2. *Реагент «А»:* 6 г парамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ растворяют в 250 мл дистиллированной воды и 0,145 г сурьмяновиннокислого (антимонилтартрата) калия $K(SbO)(C_4H_4O_6)\cdot 0{,}5H_2O$ в 100 мл дистиллированной воды. Оба этих раствора смешивают с 500 мл 5 н. H_2SO_4, общий объем жидкости доводят до 1 л дистиллированной водой и перемешивают.

3. *Реагент «Б»:* растворяют 1,056 г аскорбиновой кислоты в 200 мл реагента «А» и перемешивают. Используют свежеприготовленный реагент «Б», он пригоден для проведения анализа в течение 24 часов.

4. *Паранитрофенол (0,25%-ный раствор):* 0,25 г паранитрофенола растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

5. *Стандартные растворы фосфата:* 0,2197 г дигидрофосфата калия KH_2PO_4 растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 1 л и объем жидкости в колбе доводят дистиллированной водой до метки. Один миллилитр этого раствора содержит 0,05 мг Р. Раствор с концентрацией Р, равной 0,005 мг/мл, получают разбавлением соответствующей аликвоты в 10 раз.

5.11.1.2. Фотометрическое определение кремния

Определение кремниевой кислоты может быть основано на образовании как желтой, так и синей гетерополикислот. Желтая кремниевомолибденовая кислота образуется при pH 1—2. Установлено, что при взаимодействии молибдата аммония с кремниевой кислотой может произойти образование α- и β-кремниевомолибденовых ГПК. Обе кислоты имеют желтую окраску, но светопоглощение β-формы почти вдвое выше, чем α-кремниевомолибденовой ГПК. β-кремниевомолибденовую кислоту рассматривают как нестабильный полимер α-кремниевомолибденовой кислоты, который спонтанно переходит в α-форму.

Восстановленная форма α-кремниевомолибденовой ГПК имеет зеленовато-синюю окраску. Восстановленная форма β-кремниевомолибденовой ГПК имеет синюю окраску и более высокое светопоглощение, чем α-форма ГПК.

Основными мешающими определению кремния компонентами являются железо и фосфор. Фосфаты образуют фосфорномолибденовую ГПК, которая поглощает свет в той же области длин волн, что и кремниево-молибденовая кислота. Для устранения мешающего влияния фосфора в анализируемый раствор добавляют винную, лимонную или щавелевую кислоты. Винную и щавелевую кислоты используют и для подавления мешающего влияния железа.

Мешающее действие железа может быть связано с осаждением молибдат-ионов. При анализе, основанном на образовании синих кремниево-молибденовых кислот, Fe^{3+} может взаимодействовать с восстанавливающими агентами, Fe^{2+} может привести к преждевременному восстановлению кремниево-молибденовой кислоты. Показано, что мешающее влияние железа можно исключить, если измерять светопоглощение при длине волны 625 нм, а не в максимуме светопоглощения в области длин волн 810—820 нм.

ГЛАВА 6

ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ПОЧВ

Элементный состав почвы позволяет получить представление об общем содержании каждого из химических элементов в почве и оценить итоги процессов почвообразования. Однако при исследовании механизмов почвенных процессов он становится малоинформативным, потому что в химических реакциях участвуют конкретные молекулы, ионы, функциональные группы. Они часто обусловливают и специфические свойства почв. Именно поэтому понимание природы процессов опирается не столько на элементный, сколько на вещественный состав почвы. Вещественный состав характеризует набор и содержание в почве индивидуальных химических соединений. Разработаны и широко используются приемы, позволяющие определить компоненты почвенного гумуса, карбонаты щелочно-земельных металлов, гипс, содержание и состав легкорастворимых солей.

6.1. Карбонаты щелочно-земельных металлов и методы их определения

Основную массу карбонатов в твердых фазах почв составляют карбонаты кальция, главным образом кальцит ($CaCO_3$), кальция и магния (доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, магнезиальный кальцит) и, возможно, магния (магнезит, несквегонит $MgCO_3$). Все эти карбонаты труднорастворимы. Кроме того, в почвах щелочного ряда могут присутствовать легкорастворимые карбонаты щелочных металлов — сода $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, трона $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$, нахколит $NaHCO_3$, методы определения которых рассматриваются в разделе 6.3.

Содержание и распределение карбонатов по почвенному профилю используют в качестве диагностических показателей в классификациях почв. От содержания карбонатов зависят химические и физические свойства почв, их плодородие и мелиоративные особенности. Например, карбонат кальция, если его содержание

находится на уровне 10–15%, способствует образованию стабильных крупнопористых почвенных агрегатов, тогда как увеличение его содержания до 20–25% приводит к уменьшению диффузивности почвенной влаги в связи с осаждением $CaCO_3$ внутри капилляров.

6.1.1. Методы определения карбонатов

Методы определения карбонатов основаны главным образом на измерении массы, объема или количества вещества диоксида углерода, выделившегося при разложении карбонатов, т.е. на тех же принципах, что и методы определения углерода органических соединений, основанные на отгонке CO_2. Как правило, определяют общее содержание карбонатов в почвах, но предложены приемы раздельного определения карбонатов кальция и карбонатов магния.

Гравиметрические методы основаны на разложении карбонатов и отгонке диоксида углерода. Определение CO_2 может быть проведено двумя путями. Диоксид углерода может быть поглощен аскаритом и количественно определен по увеличению массы поглотительных трубок (см. метод Кнопа–Сабанина, раздел 4.1.1). Кроме того, определение может быть проведено по потере массы диоксида углерода с помощью приборов, специально разработанных для анализа почв на содержание карбонатов (Hesse, 1972).

Разработаны варианты *титриметрических методов* определения карбонатов — ацидиметрические и алкалиметрические.

Ацидиметрический метод основан на обработке навески почвы титрованным раствором HCl:

$$CaCO_3 + 2HCl = CO_2 + CaCl_2 + H_2O.$$

Избыток кислоты определяют титрованием щелочью и по разности находят содержание карбонатов. Однако соляная кислота при взаимодействии с почвой реагирует не только с карбонатами. Она нейтрализует компоненты, обусловливающие щелочность почв, растворяет присутствующие в почве гидроксиды и оксиды и т.п. Результаты определения карбонатов могут быть завышенными, поэтому ацидиметрический метод используют при анализе почв с высоким (более 20%) содержанием карбонатов.

Так называемые алкалиметрические методы также основаны на разрушении $CaCO_3$ кислотой. Выделившийся диоксид углерода поглощают титрованным раствором щелочи, при этом CO_2 переходит в CO_3^{2-}:

$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O.$$

Добавляя в систему $BaCl_2$, карбонат-ион осаждают в виде карбоната бария:

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2NaCl.$$

Избыток NaOH определяют титрованием кислотой и по разности вычисляют содержание карбонатов. На этой основе разработаны методы с различным техническим оформлением.

Принципиально возможно поглощать диоксид углерода раствором $Ba(OH)_2$:

$$CO_2 + 2OH^- = CO_3^{2-} + H_2O,$$
$$CO_3^{2-} + Ba^{2+} = BaCO_3.$$

Избыток $Ba(OH)_2$ оттитровывают кислотой без предварительного отделения осадка карбоната бария.

В России для определения карбонатов используют вариант алкалиметрического метода, предложенный Ф.И. Козловским.

Для определения CO_2 карбонатов применяют *газоволюмометрические методы*, основанные на оценке объема диоксида углерода, выделившегося при разрушении карбонатов кислотой (см. раздел 4.1.1), а также *манометрические методы*. При обработке карбонатов кислотой в закрытой системе, имеющей постоянный объем и температуру, увеличение давления, обусловленное выделением диоксида углерода, соответствует содержанию CO_2 в карбонатах. Возрастание давления измеряют с помощью ртутного столба в стеклянной трубке, на которой нанесена эмпирическая шкала, отражающая давление, соответствующее разным количествам $CaCO_3$ или CO_2. Шкала справедлива для определенной температуры воздуха.

Карбонаты могут быть определены на автоматических анализаторах, предназначенных для определения углерода органических соединений и карбонатов. Они основаны на термическом разложении органического вещества почв и карбонатов, которое происходит при разных температурах. Органическое вещество разлагается при температуре около 700°С, карбонаты кальция при более высокой температуре. Результаты определения углерода органических соединений и карбонатов могут быть искажены, если в почвах присутствуют карбонаты магния. Магнезиальные кальциты разлагаются в том же интервале температур, что и органические вещества почв.

Для определения карбонатов может быть применен автоматический анализатор АН 7529 (см. раздел 4.1.1). В этом случае при проведении анализа используют специальную приставку (рис. 14. Аналитическое обеспечение мониторинга гумусового состояния почв. Методические указания, 1993), которую присоединяют к прибору вместо трубчатой печи (см. рис. 2). Навеску почвы массой 0,5–2 г помещают на дно колбы, с помощью делительной воронки в колбу приливают 3–5 мл 20%-ного раствора

хлорной кислоты. Содержащиеся в навеске почвы карбонаты разлагаются кислотой. Выделившийся диоксид углерода с потоком кислорода поступает непосредственно в электролитическую ячейку (рис. 14). Далее анализ проводят так же, как при определении углерода органических соединений.

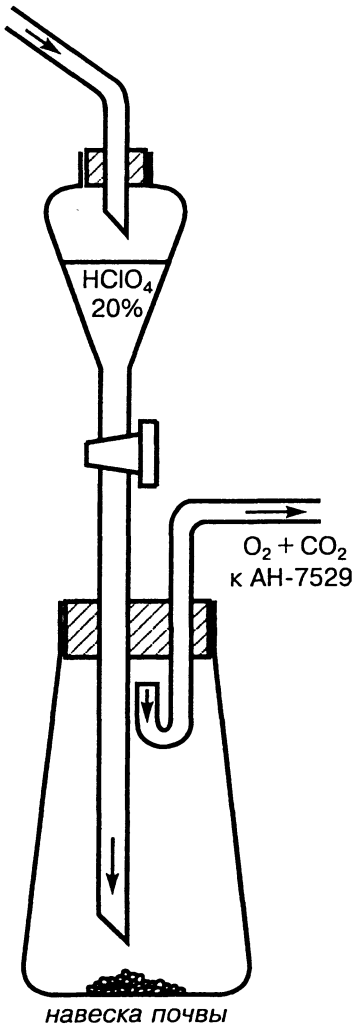


Рис. 14. Приставка для определения углерода карбонатов на анализаторе АН-7529

Все рассмотренные методы позволяют определить общее содержание карбонатов в почвах. С.А. Кудриным (1938) предложены приемы раздельной оценки содержания карбонатов кальция и карбонатов магния.

При проведении анализа карбонаты разрушают HCl, взбалтывая навеску почвы с 250–500-кратным по отношению к массе почвы объемом 0,02 М раствора HCl. Суспензию фильтруют и в фильтрате, который должен иметь кислую реакцию, определяют кальций и магний. При наличии в почве гипса в фильтрате определяют сульфат-ионы. Если в почве присутствуют кальциевые и магниевые легкорастворимые соли, количество Ca и Mg легкорастворимых солей определяют методом водной вытяжки. По результатам этих анализов рассчитывают содержание карбонатов:

$$CaCO_3\% = \left(c_{Ca} - c_{SO_4} - c^{l}_{Ca}\right) 0{,}05,$$

$$MgCO_3\% = \left(c_{Mg} - c^{l}_{Mg}\right) 0{,}04216,$$

где c_{Ca}, c_{Mg}, c_{SO_4} — количество эквивалентов кальция, магния, сульфат-ионов, извлекаемых из почвы 0,02 М HCl, ммоль(экв)/100 г почвы; c^{l}_{Ca} — количество эквивалентов кальция легкорастворимых солей (при хлоридно-кальциевом засолении почв), ммоль/100 г почвы; c^{l}_{Mg} — количество эквивалентов магния легкорастворимых солей; 0,05 и 0,04216 — молярные массы эквивалентов карбонатов кальция (1/2 $CaCO_3$) и магния (1/2 $MgCO_3$), г/ммоль.

6.1.1.1. Методика алкалиметрического определения карбонатов по Козловскому

Навеску почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм, массой 0,5—2 г осторожно переносят в сухую коническую колбу вместимостью 250 мл, помещая почву около стенки колбы. В колбу ставят пустой высокий фарфоровый тигель. С помощью пипетки в тигель наливают около 5 мл 2 М раствора HCl. Затем в колбу помещают пробирку диаметром около 25 и высотой около 90 мм, не имеющую ранта, с 5 мл титрованного 0,4 М раствора NaOH. Пробирку прислоняют к стенке колбы, а колбу немедленно закрывают предварительно смоченной дистиллированной водой резиновой пробкой. Затем колбу наклоняют, опрокидывая тигель с кислотой. Навески почвы с высоким содержанием карбонатов рекомендуется предварительно смочить 1—2 мл воды, чтобы замедлить течение реакции и предотвратить разгерметизацию системы при бурном выделении CO_2. Спустя 30 мин круговыми движениями смесь почвы и кислоты перемешивают и равномерно распределяют по дну колбы. Все операции нужно проводить осторожно, чтобы не выплеснуть из пробирки раствор NaOH. Колбу оставляют в покое на 4—5 час или на ночь для поглощения раствором щелочи CO_2, выделившегося при разложении карбонатов кислотой. Затем колбу открывают, вынимают пробирку, ополаскивают ее с внешней стороны дистиллированной водой из промывалки и осушают фильтровальной бумагой. В пробирку добавляют 2 капли раствора фенолфталеина и около 1 мл насыщенного раствора $BaCl_2$. Затем избыток NaOH титруют 0,2 М HCl до исчезновения розовой окраски. Одновременно проводят контрольный опыт. Содержание CO_2 карбонатов рассчитывают по уравнению:

$$CO_2 = \frac{(V - V_1)\,M \cdot 0{,}022 \cdot 100}{m\,K_W},$$

где V — объем кислоты, пошедший на титрование раствора NaOH в контрольном опыте, мл; V_1 — объем кислоты, пошедший на титрование избытка NaOH при анализе почвы, мл; М — молярная концентрация HCl, ммоль/мл; m — масса навески, г; 0,022 — молярная масса эквивалента диоксида углерода ($1/2CO_2$), г/ммоль; K_W — множитель для пересчета результата анализа на высушенную почву.

По данным, приведенным в «Руководстве по лабораторным методам исследования ионно-солевого состава нейтральных и щелочных минеральных почв» (1990), метод позволяет получить хорошо воспроизводимые результаты. При содержании CO_2

карбонатов, превышающем 3%, среднее квадратическое отклонение составляет 0,15—0,25%; коэффициент вариации не превышает 5%. При анализе почвенных проб, содержащих доломит, уровни рассмотренных показателей выше.

Реагенты:

1. *2 М HCl* — 164 мл концентрированной HCl разбавляют дистиллированной водой до литра;

2. *Фенолфталеин*, 1%-ный раствор — 1 г фенолфталеина растворяют в 60 мл 96%-ного этилового спирта и доводят объем дистиллированной водой до 100 мл;

3. *0,2 М HCl* — готовят из фиксанала;

4. *Насыщенный раствор $BaCl_2$* — растворимость $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ при 60° составляет 31,7 безводного вещества в 100 г раствора;

5. *0,4 М NaOH* — 313 г NaOH растворяют в 400 мл дистиллированной воды и оставляют на несколько дней в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде; прозрачный раствор после отстаивания не содержит карбонатов; затем 26,8 мл прозрачного раствора NaOH разбавляют дистиллированной водой без CO_2 (см. раздел 6.3.1.1.1) до 1 л. Концентрацию раствора устанавливают титрованием 0,2 М раствором HCl.

6.2. Гипс в почвах и методы его определения

Гипс обладает большей, чем $CaCO_3$, растворимостью. Поэтому в незасоленных почвах, в частности в некоторых подтипах черноземов, в каштановых почвах, гипс в почвенном профиле залегает ниже карбонатов и выше легкорастворимых солей. Разработаны классификации почв по залеганию верхней границы слоя с содержанием гипса более 10%, по мощности гипсового горизонта, по строению гипсовых образований и по содержанию гипса.

Содержание гипса в почвах изменяется в широких пределах — от следовых количеств до 25—50, а иногда до 80—90%. Почвы, в гипсовых горизонтах которых содержание $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ соответствует 2—10%, относят к слабозагипсованным, почвы с содержанием гипса 10—20% — к среднезагипсованным, с содержанием 20—40% гипса — к сильнозагипсованным, а если содержание гипса в почвах превышает 40%, то их относят к очень сильно загипсованным.

В зависимости от содержания, форм существования и распределения в почвенном профиле гипс может оказывать разное действие на свойства почв и урожай растений. Небольшие количества гипса (до 2% от массы почвы) благоприятны для роста растений; мучнистый гипс при содержании 2—25% оказывает слабое вредное, либо вовсе не оказывает вредного действия, но при содержании, превышающем 25%, он может быть причиной существенного уменьшения урожая. Кальций гипса, замещая на-

трий в почвенном поглощающем комплексе, способствует улучшению физических свойств почв. Гипс солонцовых почв рассматривают как их мелиорант.

Таким образом, сведения о содержании гипса необходимы для диагностики почв, оценки их плодородия, генетических и мелиоративных особенностей.

6.2.1. Методы определения гипса

Методы определения гипса основаны на его полном извлечении из анализируемой навески почвы водой, растворами HCl или солей.

Методы определения гипса, применяемые в России, основаны на его извлечении из почв 0,1–0,25 М HCl или солянокислыми растворами солей. Хотя гипс является солью сильной кислоты и относительно сильного основания, тем не менее экспериментально установлено увеличение растворимости гипса в солянокислых растворах. Кроме того, соляная кислота способствует растворению тех соединений, которые могут блокировать гипс при его извлечении из почвы водой в процессе анализа.

В то же время отмечается, что при использовании HCl растворимость гипса может уменьшаться, особенно при анализе карбонатных почв. Уменьшение растворимости гипса происходит в результате разложения $CaCO_3$ и появления в растворе кальция, который подавляет растворимость гипса (Гедройц, 1955).

Содержание гипса вычисляют по количеству извлеченных из почвы сульфат-ионов или кальция. В связи с тем что методы определении гипса основаны на его полном извлечении из анализируемой навески почвы, интерпретация результатов определения гипса не должна зависеть от выбранного метода его определения. Во внимание должна приниматься лишь точность получаемых с его помощью результатов. Однако, несмотря на, казалось бы, очевидную обоснованность принципа определения гипса, получение результатов, адекватно отражающих его содержание в почвах, связано с рядом трудностей. Они заключаются в том, что при извлечении гипса из почвы Ca^{2+} и SO_4^{2-}, по количеству которых вычисляют его содержание в почве, могут переходить из почвы в раствор не только в результате растворения гипса, но и других кальциевых солей и сульфатов. Кальций, кроме того, может закрепляться в ППК вследствие ионообменных реакций с Na^+ и Mg^{2+}. Поэтому при определении гипса в почвах одной из основных проблем является вычленение из общего количества найденных в процессе анализа кальция и сульфат-ионов той их доли, которая перешла в раствор из почвы вследствие растворения именно гипса.

При вычислении содержания гипса из найденного в результате обработки почвы раствором HCl количества сульфат-ионов вычитают то их количество, которое было определено в той же почве методом водной вытяжки. Этот прием, хотя и рекомендуется во многих руководствах, не является корректным. Водную вытяжку получают при относительно широком отношении почвы и воды (1:5), и если в почве содержание гипса достаточно для образования насыщенного раствора, методом водной вытяжки из 100 г почвы будет извлекаться около 1 г $CaSO_4$. Тогда при вычислении содержания гипса предлагаемым способом полученный результат определения гипса будет занижен приблизительно на 1,3% от массы почвы. При высоком содержании гипса в почвах указанная абсолютная ошибка его определения не окажет большого влияния на интерпретацию результатов, а вот при низком содержании гипса в почве ее необходимо принимать во внимание.

В методах, рекомендуемых для определения гипса в лабораториях США, предусмотрено извлечение гипса водой при таком широком соотношении почвы и воды, которое позволяет полностью извлечь гипс из навески почвы. Для последующего анализа полученного раствора используют два способа. В одном из них предусмотрено непосредственное осаждение сульфата кальция ацетоном. Сульфаты магния и натрия хорошо растворимы в ацетоне и в осадок не выпадают. Полученный осадок сульфата кальция растворяют в дистиллированной воде, измеряют удельную электрическую проводимость полученного раствора и по зависимости удельной электропроводности от концентрации $CaSO_4$ находят содержание гипса в почве.

Другой прием основан на вычислении содержания гипса в почве по результатам анализа фильтрата, полученного при извлечении гипса из навески почвы и фильтрата из насыщенной водой почвенной пасты. В водной вытяжке, полученной при извлечении из почвы гипса, определяют сульфат-ионы, в фильтрате из пасты — сульфат-ионы и кальций. Содержание эквивалентов $CaSO_4$ в почве вычисляют по уравнению:

$$1/2CaSO_4 \text{ ммоль}/100 \text{ г} = a + c - b,$$

где a — общее количество эквивалентов SO_4^{2-}, извлеченное из почвы водной вытяжкой, ммоль(−)/100 г почвы; b — общее количество эквивалентов SO_4^{2-}, перешедшее из твердых фаз почвы в жидкую фазу насыщенной водой пасты, ммоль(−)/100 г почвы; c — количество эквивалентов SO_4^{2-}, перешедшее в жидкую фазу насыщенной водой пасты вследствие растворения гипса. Величину «c» находят по результатам анализа фильтрата из пасты следующим образом. Если содержание эквивалентов SO_4^{2-} и Ca^{2+} в фильтрате из насыщенной водой почвенной пасты равно или

больше 30 ммоль(−)/л, то принимают, что количество эквивалентов SO_4^{2-} равно 30 ммоль(−)/л. Если концентрация эквивалентов Ca^{2+} больше SO_4^{2-}, то количество эквивалентов SO_4^{2-}, обусловленное растворением гипса, принимают равным содержанию эквивалентов сульфат-ионов в фильтрате из пасты; если концентрация эквивалентов Ca^{2+} меньше SO_4^{2-} — содержание эквивалентов SO_4^{2-} считают равным количеству эквивалентов Ca^{2+}.

Таким образом, в этом случае при вычислении содержания гипса по разности учитывается не общее количество сульфат-ионов, перешедшее в фильтрат из пасты, а лишь то, которое связано с легкорастворимыми солями.

Чтобы вычислить массовую долю (%) гипса в почве, количество миллимолей эквивалентов гипса умножают на величину молярной массы его эквивалента:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O\% = \text{ммоль}(1/2\ CaSO_4)\ 0{,}086,$$

где 0,086 — молярная масса эквивалента гипса ($1/2CaSO_4 \cdot 2H_2O$), г/ммоль.

6.3. Легкорастворимые соли, методы определения и показатели засоления почв

Исследованию и методам оценки засоления почв почвоведы уделяют большое внимание. Во-первых, в связи с широким распространением засоленных почв на планете и, во-вторых, в связи с тем, что засоление — одна из главных генетических и мелиоративных особенностей сухостепных, полупустынных и пустынных почв. Решение любых вопросов генезиса и мелиорации этих почв основывается на сведениях об их засолении.

К засоленным относят почвы, содержащие легкорастворимые соли в количествах, отрицательно влияющих на развитие растений-негалофитов. В химии к легкорастворимым относят соли, растворимость которых превышает 10 г в 100 г воды при комнатной температуре (Глинка, 1960). В обычных условиях давления и температуры свойства легкорастворимых солей проявляют карбонаты и гидрокарбонаты щелочей, хлориды и сульфаты щелочей и магния, хлориды кальция, а также нитраты и нитриты щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 11).

При оценке засоления почв, как правило, определяют анионы (CO_3^{2-}, HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}) и катионы (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+) легкорастворимых солей. В некоторых случаях дополнительно определяют борат-, нитрат- и нитрит-ионы.

Все легкорастворимые соли считают токсичными для растений. Они увеличивают осмотическое давление почвенной влаги,

снижая ее доступность для растений, могут оказывать специфическое токсическое действие и нарушать нормальное соотношение элементов минерального питания растений.

В природной обстановке легкорастворимые соли частично находятся в составе почвенного раствора, частично в составе твердых фаз почвы. Кроме легкорастворимых на концентрацию солей в почвенных растворах заметное влияние оказывает гипс. К.К. Гедройц относил гипс к солям среднерастворимым. В связи с тем что растворимость гипса относительно мала (табл. 11), его относят к солям нетоксичным.

Труднорастворимые соединения, в частности соединения железа и алюминия, также переходят из твердых фаз почв в почвенные растворы и водные вытяжки. Однако концентрация этих соединений в соответствии с их растворимостью настолько мала, что практически не влияет на общую концентрацию соединений в почвенных растворах засоленных почв и на оценку их степени засоления.

Используют два подхода к оценке засоления почв. Степень засоления почв оценивают либо по общему содержанию легкорастворимых солей в почве, либо по концентрации солей в почвенных растворах. Уровни этих показателей — количество легкорастворимых солей в почве и их концентрация в почвенном растворе — используют в качестве диагностических. В частности, к засоленным относят почвы, у которых концентрация легкорастворимых солей в почвенных растворах превышает 5—7 г/л, или почвы, содержащие 0,05—0,15% легкорастворимых солей в зависимости от их состава.

Следует отметить, что большинство общих показателей химического состояния почв, используемых в разных странах и различными школами почвоведов, сравнительно однотипны. Могут различаться методы определения уровней этих показателей, но сами

Таблица 11

Растворимость солей в воде при 20° в граммах безводного вещества в 100 г воды (Справочник химика, 1964)

Соль	Растворимость	Соль	Растворимость
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	128,8	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	74,5
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	73,3	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	54,8
$NaNO_3$	87,6	NaCl	35,9
KNO_3	31,6	KCl	34,4
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	21,8	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0,206
$K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O$	111,0	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	35,1
$NaHCO_3$	9,6	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	19,2
$KHCO_3$	33,3	K_2SO_4	11,1

показатели трактуются и используются практически одинаково. В отличие от них показатели засоления почв, принятые в разных странах, существенно различаются. Это заставляет обратить особое внимание на особенности интерпретации уровней этих показателей, тем более что с ними непосредственно связаны производственное сельскохозяйственное использование и мелиорация почв.

6.3.1. Методы извлечения легкорастворимых солей из почв

В России определение легкорастворимых солей и оценку засоления почв проводят методом водной вытяжки. Метод основан на извлечении легкорастворимых солей 5-кратным по отношению к массе почвы объемом воды. Воду добавляют к навеске почвы, суспензию взбалтывают и фильтруют. Фильтрат и называют *водной вытяжкой.* Е.В. Аринушкина (1970) отмечает, что метод водной вытяжки был описан И. Комовым еще в 1788 г. Однако главным образом для оценки засоления почв водную вытяжку стали применять лишь с конца XIX в. Практически в неизмененном виде метод применяется и в настоящее время.

Однако, используя этот метод, нужно иметь в виду, что водную вытяжку нельзя отождествлять с почвенным раствором. Результаты ее анализа позволяют оценить (с рядом допущений) общее содержание легкорастворимых солей в почвах.

При извлечении из почвы легкорастворимых солей методом водной вытяжки резко нарушается соотношение между твердыми и жидкой фазами, свойственное реальной почве. Кроме того, метод водной вытяжки для всех почв независимо от их гидрофизических свойств предусматривает одно и то же соотношение массы почвы и объема воды (1 : 5), в то время как полевые влагоемкость и влажность разных по гранулометрическому составу почв различаются между собой. Поэтому песок и глина могут иметь в своем составе одинаковую массовую долю легкорастворимых солей, но при этом концентрация солей в жидких фазах при приближении к влажности завядания для песка может быть в 10 раз выше, чем для глины (Diagnosis and improvement of saline and alkali soils // U.S.D.A. Agric. Handbook. 1954. № 60). Таким образом, результаты анализа водной вытяжки не позволяют получить сравнительной оценки минерализованности почвенных растворов различных почв, так как принципиально возможны случаи, когда более высокой массовой доле солей в почвах не будет соответствовать более высокая концентрация солей в почвенных растворах.

При добавлении к почве воды и взбалтывании суспензии происходит не только растворение легкорастворимых солей, но и

ряд сопутствующих процессов, которые влияют на результаты определения состава и содержания легкорастворимых солей и должны приниматься во внимание при их интерпретации.

Среди сопутствующих процессов, влияющих на результаты определения легкорастворимых солей методом водной вытяжки, выделяют несколько.

1. При получении водной вытяжки твердые фазы почвы взаимодействуют с жидкой фазой суспензии, свойства которой отличаются от свойств жидкой фазы реальной почвы. В то же время известно, что состав обменных катионов почвенного поглощающего комплекса находится в соответствии с составом жидкой фазы системы. Поэтому при получении водных вытяжек нарушаются ионообменные равновесия и может происходить замена обменного натрия на кальций (и магний) жидкой фазы суспензии. Это обстоятельство Н.И. Соколов отмечал еще в 1934 г.

2. При добавлении к почвенной пробе воды может происходить усиление гидролиза почвенного поглощающего комплекса, содержащего обменный натрий:

$$\text{П}{-}Na^+ + H_2O \rightleftharpoons \text{П}{-}H^+ + Na^+ + OH^-.$$

В результате этого процесса происходит увеличение pH и титруемой щелочности.

3. При добавлении к почве воды растворяются не только легкорастворимые соли, но и соединения слаборастворимые. Некоторые из них, наиболее растворимые, могут оказать заметное влияние на результаты определения легкорастворимых солей и оценку засоления почв.

К.К. Гедройц (1955) показал, что количество извлекаемых из почвы водой легкорастворимых солей в определенных пределах не зависит от разведения, что обусловлено высокой растворимостью этих солей. Все легкорастворимые соли переходят в водную вытяжку и при отношении почва—вода, равном 1:5, и при более узком отношении, например 1:1. Однако, чем больше воды добавлено к почве, тем ниже концентрация солей в вытяжке (табл. 12).

Иная картина наблюдается при действии воды на слаборастворимые соединения. Растворимость гипса, например, относительно невелика. Содержание гипса в почве часто выше того количества, которое может растворяться в воде, добавляемой к почве при приготовлении водной вытяжки. По отношению к гипсу водные вытяжки могут представлять собой насыщенные растворы. Концентрация в них Ca^{2+} и SO_4^{2-} обусловлена не содержанием гипса, а уровнем его растворимости и мало зависит от разведения. Количество же извлекаемого из почвы гипса от разведения зависит (табл. 12). Оно тем больше, чем шире отношение почва—вода. В связи с этим количество извлекаемого из почвы

Таблица 12

Извлечение минеральных веществ водой из различных по составу почв (по Гедройцу, 1955)

Отношение почвы к воде	Общее количество минеральных веществ, г			
	Натриевый солончак		Гипсоносная почва	
	в 100 мл водной вытяжки	в 100 г почвы	в 100 мл водной вытяжки	в 100 г почвы
1:1	3,70	3,70	0,19	0,19
1:2	1,85	3,70	0,19	0,38
1:5	0,74	3,70	0,19	0,95
1:10	0,37	3,70	0,19	1,90
1:20	0,185	3,70	0,19	3,80

гипса методом водной вытяжки может превысить то его количество, которое в природных условиях находится в почвенном растворе. Результаты определения легкорастворимых солей в гипсоносных почвах методом водной вытяжки будут завышенными за счет растворения гипса.

4. По мере добавления к почве воды происходит разбавление адсорбированного почвой диоксида углерода. Чем больше добавлено к навеске почвы воды, тем ниже концентрация CO_2 в жидкой фазе суспензии или, другими словами, — тем ниже парциальное давление диоксида углерода (P_{CO_2}) в ее газовой фазе. От уровня P_{CO_2} зависит растворимость труднорастворимых карбонатов, pH, а также общая и карбонатная щелочность. Это влияние может быть довольно существенным. Например, pH раствора с концентрацией $NaHCO_3$ 0,01 моль/л при P_{CO_2}, равном 10^{-1} атм, составляет 6,7, а при уменьшении P_{CO_2} до 10^{-4} атм pH может возрасти до 9,5. Концентрация карбонатных ионов ($CO_3^{2-} + HCO_3^-$) при этом не изменяется.

В карбонатно-кальциевой системе $H_2O-CO_2-CaCO_3$ при уменьшении P_{CO_2} также возрастает pH, но уменьшается концентрация карбонатных ионов и кальция. Увеличение pH связано с переходом HCO_3^- в CO_3^{2-}, константа основности которого значительно выше, чем константа основности HCO_3^-:

$$2HCO_3^- \rightleftharpoons CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O.$$

Уменьшение концентрации карбонатных ионов и кальция связано с образованием труднорастворимого карбоната кальция. Более подробно эти вопросы рассмотрены в гл. 9.

Некоторые из перечисленных выше процессов, сопутствующих растворению легкорастворимых солей, учитывают при интерпретации результатов анализа водных вытяжек, в частности в классификациях почв по степени засоления. Так, в классификациях

засоленных почв, основанных на содержании токсичных легкорастворимых солей, учитывается дополнительный по сравнению с почвенным раствором переход в водные вытяжки гипса. Разную водоудерживающую способность почв, связанную с различиями в гранулометрическом составе, в некоторых случаях также учитывают при оценке засоления методом водной вытяжки. Разработаны классификации по степени засоления почв с учетом их гранулометрического состава, а следовательно, и их водоудерживающей способности. В соответствии с такой классификацией, например, при сульфатном типе засоления к очень сильно засоленным относят супесчаные почвы при содержании солей, превышающем 0,76%, а глинистые — при содержании солей выше 1%.

Возможное влияние других процессов, сопутствующих растворению легкорастворимых солей при получении водных вытяжек, в том числе и ионообменных, при интерпретации результатов анализов и в классификациях почв по химизму и степени засоления, как правило, не учитывается. Н.И. Соколов в 1934 г. писал: «Таким образом, такой простой и доступный, казалось бы, анализ, как водная вытяжка, имеющий к тому же столетнюю давность, с которым так легко справляются аналитики, оказывается весьма сложным и малодоступным пока для истинного понимания».

Как отмечалось выше, степень и химизм засоления почв можно оценить по концентрации и составу легкорастворимых солей в почвенных растворах. Этот метод оценки засоления почв безусловно более корректен, чем метод водной вытяжки. Однако способы выделения почвенных растворов трудоемки.

Почвенные растворы можно выделить путем выдавливания с помощью гидравлического пресса, отжимания центрифугированием, вытеснения давлением сжатого газа в мембранных прессах, вытеснения замещающими жидкостями, главным образом этанолом, отсасывания через керамические фильтры, получения лизиметрических вод (Руководство по лабораторным методам..., 1990). В связи с тем что при широком соотношении почвы и воды резко нарушаются химические равновесия, свойственные реальным почвам, а выделение почвенных растворов крайне трудоемко, в качестве компромиссного предложен *метод насыщенных водой почвенных паст* (saturated soil paste). В 1954 г. сельскохозяйственным департаментом США было выпущено руководство по диагностике и мелиорации засоленных и щелочных почв (Diagnosis and improvement of saline and alkali soils), в котором дано описание метода. Разработаны специальные тесты, по которым контролируют правильность приготовления насыщенных водой почвенных паст.

При приготовлении пасты к почве добавляют практически наименьшее количество воды, которое позволяет получить филь-

трат с помощью обычной техники. Влажность насыщенной водой почвенной пасты, по Джексону (Jackson, Soil chemical analysis, 1962), отвечает максимальному количеству воды, которое удерживается уплотненной почвой и не стекает в углубление, сделанное в почвенной массе. А это значит, что при приготовлении насыщенных водой почвенных паст объем добавляемой к почве воды зависит от ее водоудерживающей способности.

К недостаткам метода относят визуальный контроль точки насыщения почвы водой. При анализе почв в разных лабораториях наблюдаются расхождения в определении количества воды, необходимого для насыщения почвы. Однако Дж. Роадес (Rhoades, 1982) указывает, что влажность при насыщении почвы водой воспроизводится в пределах ± 5%. При проведении анализа методом паст рекомендуется стандартизация степени измельчения почвы, времени экстракции и других факторов. Б. Такер (Tucker, 1985) отмечает, что в пастах может не достигаться равновесие между твердыми и жидкими фазами, так как анализ должен быть проведен в относительно короткий промежуток времени, исключающий влияние биологических процессов на состояние пасты.

Процентное содержание влаги в насыщенных водой почвенных пастах приблизительно в 4 раза (от 3,2 до 4,0 в тяжело-, среднесуглинистых и органических почвах) превышает влажность почвы при давлении 15 атм, которая близка к влажности завядания. Массовая доля (%) влаги в насыщенных водой пастах песчаных почв в среднем более чем в 6 раз превышает влажность завядания. Это связано с наличием крупных пор, которые не удерживают воду в реальных природных условиях, но заполняются водой при получении насыщенной водой почвенной пасты.

Если нижним пределом содержания доступной влаги в почве считать влажность завядания, а верхним — ее содержание, в 2 раза превышающее влажность завядания, то концентрация солей в фильтратах из паст будет в 2 раза ниже, чем в почвенных растворах близ верхней границы полевой влажности почвы, и в 4 раза ниже, чем в почвенных растворах при влажности почв, близкой к влажности завядания (Diagnosis and improvement of saline and alkali soils,1954).

Таким образом, существует связь между содержанием влаги в насыщенных водой почвенных пастах и уровнем полевой влажности почв, а следовательно, между концентрацией солей в фильтратах из паст и в почвенных растворах. Это позволяет рассматривать концентрацию солей в фильтратах из паст в качестве показателя засоления почв, отражающего условия, в которых происходит рост и развитие растений.

Таким образом, методы водной вытяжки и насыщенной водой почвенной пасты основаны на разных принципах. В методе

водной вытяжки предусматривается резкое нарушение сложившихся в почвах взаимосвязей между компонентами, и целью исследования является извлечение из почвы всего содержащегося в ней количества легкорастворимых солей. В методе насыщенной водой почвенной пасты делается попытка воспроизвести или как можно меньше нарушить химические равновесия, свойственные реальной почве, и получить фильтрат, который отражал бы свойства реальной жидкой фазы почвы. Поэтому показатели засоления, получаемые с помощью этих методов, характеризуют разные аспекты засоления почв и для их количественного выражения используют разные категории единиц измерения. Результаты анализа водных вытяжек выражают массовой долей или числом миллимолей эквивалентов анионов и катионов в 100 г почвы, а для выражения результатов анализа фильтратов из насыщенных водой почвенных паст используют единицы, характеризующие концентрацию компонентов легкорастворимых солей в фильтратах.

С некоторыми допущениями можно полагать, что метод водной вытяжки позволяет оценить общее количество легкорастворимых солей в почвах, а метод насыщенных водой почвенных паст (также с рядом допущений) — концентрацию солей в почвенных растворах.

Применяя разные принципы оценки засоления почв и разные приемы извлечения из почв легкорастворимых солей, почвоведы России, США и других стран химический состав солей оценивают однотипно. Часто при анализе водных вытяжек и фильтратов из паст используют одни и те же методы.

6.3.1.1. Извлечение легкорастворимых солей методом водной вытяжки

Для получения водной вытяжки во многих руководствах по химическому анализу почв рекомендуется использовать дистиллированную воду, не содержащую CO_2. От концентрации диоксида углерода в воде или от парциального давления CO_2 в ее газовой фазе зависит растворимость труднорастворимых карбонатов. Увеличение растворимости, например $CaCO_3$, приводит к увеличению концентрации карбонатных ионов и кальция, которые традиционно определяют в составе водных вытяжек. Однако в последние годы для приготовления водных вытяжек используют дистиллированную воду, из которой предварительно не удаляют CO_2 (ГОСТ 26423–85, Руководство по лабораторным методам...,1990).

Водные вытяжки получают и анализируют в помещениях, воздух которых не содержит хлористого водорода и аммиака. Их поглощение почвами, водой и вытяжками может повлиять на результаты анализа.

Фильтрование водных суспензий почв часто сопряжено с трудностями. Быстрофильтрующиеся системы и прозрачные водные вытяжки получают при анализе почв, богатых легкорастворимыми солями, так как соли коагулируют почвенные коллоиды. Если солей мало, и особенно в тех случаях, когда вытяжка имеет щелочную реакцию, фильтрование идет медленно, фильтрат опалесцирует или бывает мутным; в этих случаях происходит пептизация коллоидов. Для получения прозрачных водных вытяжек суспензию переносят на фильтр сразу же после взбалтывания, чтобы частицы почвы забили поры фильтра и препятствовали прохождению коллоидных частиц. Первую порцию фильтрата выбрасывают, чтобы компоненты фильтра не влияли на состав вытяжек; последующие порции перефильтровывают до тех пор, пока вытяжка не станет прозрачной.

Водные вытяжки анализируют сразу же после их получения. Со временем может измениться pH, концентрация карбонатных ионов и кальция. Эти изменения могут быть связаны с поглощением вытяжками CO_2 из атмосферного воздуха или с переходом CO_2 из водной вытяжки в атмосферу. В «Methods of soil analysis» (1982) рекомендуется добавлять в водные вытяжки и фильтраты из паст раствор гексаметафосфата натрия $(NaPO_3)_6$, чтобы предотвратить осаждение $CaCO_3$.

При получении водных вытяжек из влажных почвенных проб и в тех случаях, когда учитывают содержание в пробе гигроскопической влаги, массу навески воздушно-сухой или влажной почвы, соответствующую необходимой для анализа навеске почвы, высушенной при 105°, находят по уравнению:

$$m_x = m\frac{100 + W}{100},$$

где m_x — искомая навеска влажной или воздушно-сухой анализируемой почвы, г; m — навеска высушенной почвы, необходимая для анализа, г; W — влажность почвы, %.

В качестве примера рассчитаем, какой для получения водной вытяжки должна быть навеска почвы, гигроскопическая влага которой составляет 4%, и какое количество воды нужно будет добавить к почве, чтобы получить водную вытяжку:

$$m_x = 50\frac{100 + 4}{100} = 52{,}0.$$

В этом случае для получения водной вытяжки (соотношение почва—вода 1:5) к 52,0 г воздушно-сухой почвы необходимо добавить 248 мл дистиллированной воды, так как 2 мл воды содержится в навеске воздушно-сухой почвы. Обычно при анализе воздушно-сухих почвенных проб методом водной вытяжки (1:5) корректировку на содержание гигроскопической влаги не проводят.

6.3.1.1.1. Методика получения водных вытяжек

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—20 см и один химический стакан для всей партии анализируемых проб.

В воронку вкладывают фильтр диаметром 9—11 см, затем — складчатый фильтр, который должен соответствовать размеру воронки, т.е. лежать на 0,5—1 см ниже ее края. Вместо двух фильтров разного размера можно использовать двойные складчатые фильтры.

Навеску почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1—2 мм, помещают в сухую колбу вместимостью 500 мл. Удобно анализировать навеску массой 50,0 г.

В колбу с навеской почвы приливают 250 мл дистиллированной воды, лишенной CO_2, колбу закрывают резиновой пробкой и взбалтывают 3 мин.

Затем суспензию выливают на фильтр, стараясь перенести возможно большее количество почвы. Первые порции фильтрата (около 10 мл) собирают в химический стаканчик и затем выбрасывают. Если фильтрат прозрачный, то его собирают в коническую колбу вместимостью 250—500 мл, если мутный, то его собирают в колбу, в которой проводилось взбалтывание суспензии, 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.

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 каждого из определений. Анализ фильтрата начинают с определения щелочности и содержания хлорид-ионов. Особые приемы анализа используют при анализе темноокрашенных и мутных вытяжек.

Реагенты:

Вода без CO_2: ее получают либо пропусканием в течение 5—6 ч 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.

6.3.1.2. Извлечение легкорастворимых солей методом насыщенных водой почвенных паст

Для получения фильтратов из насыщенных водой почвенных паст используют пластиковые контейнеры, плотно закрывающиеся крышками (Methods of soil analysis, 1982), или другие емкости, например фарфоровые чашки, которые при проведении анализа помещают в полиэтиленовые пакеты, чтобы предотвратить испарение влаги (Руководство по лабораторным методам..., 1990).

При проведении исследований методом насыщенных водой почвенных паст определяют содержание в них влаги. С этой целью взвешивают контейнеры с почвой до и после добавления дистиллированной воды или при приготовлении пасты воду добавляют из бюретки и фиксируют объем воды. В обоих случаях при расчете влажности пасты необходимо учитывать воду, содержащуюся в навеске исходной анализируемой почвы. Можно определять содержание воды в пасте из отдельной ее навески. Определив концентрацию компонента в фильтрате из насыщенной водой пасты и зная массу почвы и содержание воды в пасте, можно, если это необходимо, вычислить количество компонента, перешедшее из твердых фаз почвы в фильтрат из пасты.

6.3.1.2.1. Методика получения фильтратов из насыщенных водой почвенных паст

От 200 до 400 г почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 2 мм, помещают в пластиковый контейнер или другую емкость и добавляют дистиллированную воду при перемешивании шпателем.

Время от времени для консолидации смеси почвы и воды постукивают сосудом о стол. Воду добавляют до тех пор, пока смесь почвы и воды не будет удовлетворять ряду требований: 1) поверхность насыщенной водой почвенной пасты должна блестеть; 2) паста должна слегка течь, если наклонять сосуд, в котором пасту готовят; 3) паста должна слегка скользить по шпателю, за исключением почв с высоким содержанием глины. Приготовленную пасту выдерживают 4 ч или оставляют ее на ночь и снова проверяют правильность ее приготовления по перечисленным тестам. На поверхности пасты не должно быть свободной воды, в противном случае к пасте добавляют немного сухой почвы. Паста не должна заметно затвердеть или потерять блеск, в этом случае к пасте добавляют воду. Лучшие результаты получают, если первоначально к почве добавляют воду в небольшом количестве и при минимальном перемешивании. Jackson (1962) рекомендует 1/2—2/3 необходимого количества воды вносить по стенке сосуда,

в котором готовят пасту, и выдерживать ее не более 6 ч, чтобы избежать влияния биологических процессов. Сухие торфяные почвы предварительно пропитывают водой в течение ночи, а затем готовят из них пасты.

Приготовленную пасту переносят в воронку Бюхнера с предварительно вложенным в нее фильтром и получают фильтрат отсасыванием под вакуумом. Отсасывание прекращают, когда через пасту пройдет воздух.

Полученный фильтрат перемешивают и на каждые 25 мл фильтрата добавляют 1 каплю 0,1%-ного раствора гексаметафосфата натрия $(NaPO_3)_6$.

6.3.2. Приемы оценки засоления почв

Для оценки степени и химизма засоления почв в водных вытяжках и фильтратах из паст определяют общую концентрацию легкорастворимых солей и концентрацию входящих в их состав конкретных ионов. При использовании метода водных вытяжек степень засоления почв оценивают по массовой доле (%) сухого, или плотного, остатка или по сумме массовых долей отдельных ионов (сумма солей).

При анализе фильтратов из насыщенных водой почвенных паст определяют их удельную электрическую проводимость (*EC*). Электропроводность растворов функционально связана с концентрацией электролитов. В связи с этим почвоведы США и ряда других стран степень засоления почв оценивают непосредственно по величине удельной электрической проводимости фильтратов из паст.

До введения системы СИ в качестве единицы измерения электропроводности почвоведы использовали мо (электропроводность — величина, обратная электрическому сопротивлению, единица измерения которого — Ом). Удельную электрическую проводимость фильтратов из паст выражали числом миллимо на сантиметр (ммо/см, $mmo \cdot cm^{-1}$). Эквивалентом этой единицы в СИ является миллисименс на сантиметр (мСм/см, $mS \cdot cm^{-1}$). Часто используют децисименс на метр (дСм/м, $dS \cdot m^{-1}$).

Традиционно к засоленным относят почвы, удельная электрическая проводимость фильтратов из паст которых выше 4 мСм/см. Почвы, удельная электрическая проводимость фильтратов из паст которых составляет 4—8 мСм/см, относят к слабозасоленным, 8—15 мСм/см — к среднезасоленным и больше 15 мСм/см — к сильнозасоленным. В последнее время граница засоления почв снижена до 2 мСм/см, так как ряд плодовых, овощных и декоративных культур страдает от засоления и в интервале значений *EC* фильтратов из паст от 2 до 4 мСм/см.

По величине удельной электрической проводимости можно приблизительно оценить концентрацию солей в фильтратах из паст:

$$c \text{ мг/л} \approx 0{,}64 \cdot 10^3 \, EC(\text{мСм/см}).$$

6.3.3. Плотный, или сухой, остаток водной вытяжки; метод определения

Сухим, или плотным, остатком водной вытяжки называют массовую долю (%) высушенного при 100—105° остатка, полученного выпариванием аликвоты водной вытяжки.

Сухой остаток дает представление об общем содержании в почве минеральных и органических соединений, извлекаемых из почвы методом водной вытяжки. По величине сухого остатка устанавливают степень засоления почвы. Однако в процессе высушивания остатка гидрокарбонаты превращаются в карбонаты с выделением CO_2 и H_2O, образующиеся при выпаривании водной вытяжки сульфаты кальция и магния удерживают кристаллизационную воду, хлориды магния превращаются в MgOHCl с выделением свободного хлора. Все эти процессы влияют на результаты определения сухого остатка.

В некоторых случаях проводят определение *прокаленного остатка*, который дает представление о массовой доле в почве, переходящих в водную вытяжку минеральных веществ. Его определяют прокаливанием сухого остатка или озолением в нем органического вещества пероксидом водорода.

6.3.3.1. Методика определения сухого, или плотного, остатка водной вытяжки

В зависимости от содержания легкорастворимых солей 10—50 мл водной вытяжки помещают в фарфоровую чашку диаметром 5—7 см. Чашку предварительно высушивают при температуре 105° в течение 3 ч и взвешивают на аналитических весах. Содержимое чашки выпаривают на водяной бане с электронагревателем. Чашку с остатком вытирают снаружи и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 105° в течение 3 ч. Чашку охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Повторное высушивание в течение 1—2 ч проводят в том случае, если масса остатка превышает 0,1 г. Если в дальнейшем не предполагают определять прокаленный остаток, анализ можно проводить в стеклянных бюксах, выпаривая водную вытяжку на слабонагретых (электронитовых) плитках, следя, чтобы не произошло озоления органического вещества.

Массовую долю (%) сухого остатка рассчитывают по уравнению:

$$\text{Сухой остаток, \%} = \frac{m_{ост} V_0 100}{m V_{ал}},$$

где $m_{ост}$, m — масса сухого остатка и навеска почвы, г; $V_{ал}$ и V_0 — объем аликвоты водной вытяжки и общий объем добавленной к почве воды, мл.

Форма записи результатов

№ пробы	Навеска почвы, г	Объем вытяжки, мл		Масса чашки, г		Масса сухого остатка, г	Сухой остаток, %
		общий	взятый для анализа	с остатком	пустой		
21	50	250	25	25,61	25,17	0,44	8,80

6.3.4. Общая и другие виды щелочности почв, методы определения

Засоленным почвам часто присуща щелочность — способность проявлять свойства оснований. Традиционно щелочность связывают с анионами слабых минеральных и органических кислот, в частности с ионами CO_3^{2-} и HCO_3^-. Подробно природа щелочности и ее показатели рассматриваются в разделе 9.5.

При анализе водных вытяжек, почвенных растворов и фильтратов из паст, как правило, определяют щелочность, обусловленную CO_3^{2-}-ионами, и общую щелочность.

По-видимому, теоретическое обоснование и разработка методов принадлежат Ф. Камерону (Cameron, 1901). Ионы CO_3^{2-} было предложено определять титрованием кислотой по индикатору фенолфталеину, общую щелочность — титрованием кислотой по метиловому оранжевому. Однако отмечалось, что метод определения карбонат- и гидрокарбонат-ионов теоретически может вызвать возражения, так как совместно с ними кислотой титруются анионы кремниевой, органических и, возможно, фосфорной кислот. К.К. Гедройц (1955) писал, что для определения щелочности, вызываемой в отдельности каждой из этих групп солей, не существует методов; можно определять только общую щелочность, вызываемую совокупностью этих соединений; вообще говоря, в большинстве почв эта общая щелочность вызывается главным образом карбонатами.

В результате гидролиза водные растворы солей слабых кислот приобретают щелочную реакцию. Первую ступень гидролиза Na_2CO_3 можно представить следующим образом:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$$

или $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$;

вторую — $NaHCO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + NaOH$

или $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$.

Таким образом, щелочную реакцию обусловливает гидролиз анионов — CO_3^{2-}- и HCO_3^--ионов.

6.3.4.1. Методы определения щелочности, обусловленной CO_3^{2-}

При добавлении сильной кислоты к анализируемому раствору, содержащему ионы CO_3^{2-}, карбонат-ион присоединяет H^+ и переходит в HCO_3^-:

$$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-.$$

Конечную точку титрования CO_3^{2-} до гидрокарбонат-иона устанавливают по индикатору фенолфталеину.

Дальнейшее прибавление кислоты приводит к переходу HCO_3^- в H_2CO_3:

$$HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3(CO_2).$$

Конечную точку титрования HCO_3^- до $H_2CO_3(CO_2)$ устанавливают по индикатору метиловому оранжевому.

Таким образом, по индикатору фенолфталеину титрование проводят до первой точки эквивалентности, переводя CO_3^{2-} в HCO_3^- (рис. 15). В этом случае оттитровывают лишь половину щелочности, обусловленной CO_3^{2-}. Полностью ионы CO_3^{2-} могут быть оттитрованы по индикатору метиловому оранжевому. В этом случае титрование проводят до второй точки эквивалентности.

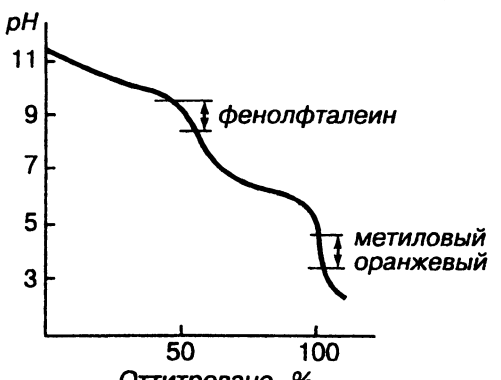


Рис. 15. Кривая титрования 0,1 н. раствора Na_2CO_3 0,1 н. раствором HCl

Определение CO_3^{2-} может быть проведено титрованием как по фенолфталеину, так и по метиловому оранжевому. В связи с тем что во второй точке эквивалентности скачок на кривой титрования выражен резче, чем в первой, титрование рациональнее проводить по метиловому

оранжевому до второй точки эквивалентности. Количество CO_3^{2-} в аликвоте можно вычислить по уравнению:

$$CO_3^{2-} \text{ ммоль } (-) \text{ в аликвоте} = V \text{ н.},$$

где V — объем кислоты, пошедшей на титрование по метиловому оранжевому, мл; н. — молярная концентрация эквивалентов кислоты, ммоль/мл.

Однако при анализе водных вытяжек из почв карбонат-ионы нельзя определять титрованием с метиловым оранжевым, так как с этим индикатором будут титроваться не только ионы HCO_3^-, образовавшиеся в результате взаимодействия CO_3^{2-} с H^+, но и те гидрокарбонат-ионы, которые изначально присутствовали в водной вытяжке. Поэтому карбонат-ионы в водных вытяжках из почв определяют титрованием по фенолфталеину до первой точки эквивалентности и учитывают, что при этом оттитровывают половину щелочности от CO_3^{2-}. Расчет проводят по уравнению:

$$CO_3^{2-} \text{ ммоль}(-) \text{ в аликвоте} = V_1\, 2 \text{ н.},$$

где V_1 — объем (мл) кислоты, пошедшей на титрование с фенолфталеином, н. — молярная концентрация эквивалентов кислоты, ммоль/мл.

Концентрация карбонат-ионов в растворе зависит от pH. На рис. 16 приведено распределение CO_3^{2-}, HCO_3^- и H_2CO_3 (CO_2) в зависимости от pH. На оси абсцисс отложены значения pH, а на оси ординат — выраженные в процентах мольные доли (α) каждого из компонентов:

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \left(\frac{CO_3^{2-}\ 100}{CO_3^{2-} + HCO_3^- + H_2CO_3}\right),$$

$$\alpha_{HCO_3^-} = \left(\frac{HCO_3^-\ 100}{CO_3^{2-} + HCO_3^- + H_2CO_3}\right),$$

$$\alpha_{H_2CO_3} = \left(\frac{H_2CO_3\ 100}{CO_3^{2-} + HCO_3^- + H_2CO_3}\right).$$

В интервале pH 6,4–10,3 преобладает HCO_3^-, карбонат-ион в достаточных для определения количествах появляется при pH выше 8,3. Дальнейшее увеличение pH приводит к тому, что доля CO_3^{2-} увеличивается, а доля H_2CO_3 (CO_2) становится ничтожно малой.

В системах, содержащих карбонаты, pH и соотношение карбонатных ионов зависит от P_{CO_2}. В связи с тем что изменение P_{CO_2} и как следствие изменение pH и соотношения карбонатных ионов может происходить даже в процессе проведения анализа в результате поглощения CO_2 из атмосферного воздуха при фильтровании суспензий, результаты определения CO_3^{2-} можно рассматривать лишь как условные. В последнее время, хотя и определяют содержание CO_3^{2-} в почвенных растворах и водных вытяжках, этот показатель не всегда используют в качестве диагностического. М.Б. Минкин предлагал находить содержание CO_3^{2-}-ионов расчетным путем по величинам pH и общей щелочности. Этот расчет правомерен, если щелочность обусловлена только карбонат- и гидрокарбонат-ионами.

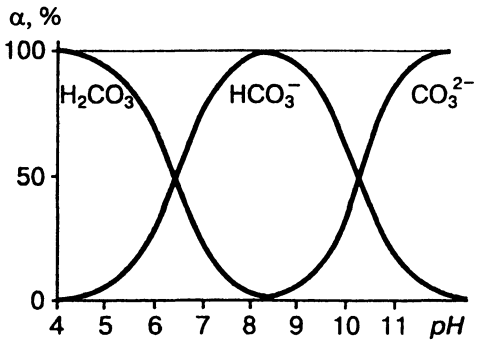


Рис. 16. Соотношение H_2CO_3 (CO_2), HCO_3^-, CO_3^{2-} в воде в зависимости от pH

6.3.4.2. Общая щелочность, методы определения

Общую щелочность рассматривают как показатель щелочности почв, характеризующий общее содержание компонентов, которые проявляют свойства оснований и переходят из твердых фаз почв в почвенные растворы, фильтраты из насыщенных водой почвенных паст, водные вытяжки и т.п. Общую щелочность определяют титрованием кислотой по индикатору метиловому оранжевому. В этом случае оттитровываются все основания, присутствующие в аликвоте анализируемого раствора.

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.

6.3.4.3. Методика определения щелочности, обусловленной CO_3^{2-}, и общей щелочности

В конические колбы вместимостью 150–250 мл помещают 25 мл водной вытяжки, добавляют 2 капли фенолфталеина и, если раствор окрасился в розовый цвет, его титруют 0,01–0,02 н. H_2SO_4 до обесцвечивания. Затем в колбы добавляют 2 капли метилового оранжевого и титруют до перехода желтой окраски в оранжевую. Титрование проводят со свидетелем, который готовят, добавляя к 25 мл водной вытяжки или воды две капли метилового оранжевого.

В связи с тем что переход окраски метилового оранжевого не резкий, Е.В. Аринушкина (1970) при оценке общей щелочности рекомендует использовать смесь равных объемов 0,1%-ного водного раствора метилового оранжевого и 0,1%-ного раствора бромкрезолового зеленого в 20%-ном спирте. Титруют до перехода зеленой окраски раствора в желтую при pH 4,3.

В тех случаях, когда водные вытяжки окрашены, щелочность, обусловленную CO_3^{2-}, и общую щелочность определяют методом потенциометрического титрования. Титруют до заданных значений pH или получают кривую потенциометрического титрования.

Расчет количества эквивалентов карбонат-ионов($1/2CO_3^{2-}$) проводят по следующим уравнениям:

$$CO_3^{2-} \text{ ммоль}(-)/100 \text{ г почвы} = \frac{2V_1 \text{ н.} V_0\, 100}{V_{ал}\, m},$$

где V_1 — объем кислоты, пошедшей на титрование по фенолфталеину, мл; н. — молярная концентрация эквивалентов серной кислоты ($1/2\ H_2SO_4$), моль/л или ммоль/мл; $V_{ал}$ — объем аликвоты, мл; V_0 — объем добавленой к навеске почвы воды, мл; m — навеска почвы, г.

Чтобы получить массовую долю CO_3^{2-}, полученный результат умножают на молярную массу эквивалента карбонат-иона ($1/2\ CO_3^{2-}$), 0,03 г/ммоль. Общую щелочность рассчитывают по уравнению:

$$\text{Общая щелочность, ммоль}(-)/100 \text{ г почв} = \frac{(V_1 + V_2) \text{ н.} V_0\, 100}{V_{ал}\, m},$$

где V_2 — объем кислоты, пошедшей на последующее титрование той же аликвоты водной вытяжки по метиловому оранжевому, мл.

При расчете массовой доли компонентов, обусловливающих щелочность почв, принимают, что общая щелочность связана только с HCO_3^-. Тогда

$$Щ_{общ}\ \% = Щ_{общ} \text{ ммоль}(-)/100 \text{ г почвы} \cdot M(HCO_3^-),$$

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

Щелочность, обусловленную HCO_3^-, рассчитывают по уравнению:

$$HCO_3^- \text{ ммоль(−)/100 г почвы} = \frac{(V_2 - V_1)\,\text{н.}\,V_0\,100}{V_{ал}\,m}.$$

Форма записи результатов

№ пробы	Навеска почвы, г	Объем вытяжки, мл		H_2SO_4			CO_3^{2-}		Общая щелочность	
		общий	взятый для анализа	н.	объем, пошедший на титрование		ммоль(−)/100 г почвы	%	ммоль(−)/100 г почвы	%
					по фенолфталеину	по метилоранжу				
15	50	250	25	0,02	0,15	1,75	0,12	0,004	0,76	0,046

6.3.5. Методы определения хлорид-ионов

Для определения хлорид-ионов используют электрометрические и классические титриметрические методы.

В ГОСТ 26425–85 для определения хлорид-ионов электрометрическими методами рекомендованы прямая ионометрия и ионометрическое титрование. При использовании метода прямой ионометрии измеряют разность потенциалов между электродом, селективным к хлорид-ионам, и вспомогательным электродом сравнения. Она зависит от активности хлорид-ионов в растворе. В качестве вспомогательного электрода используют хлор-серебряный электрод. Чтобы Cl^- не попал в анализируемый раствор из солевого контакта электрода сравнения, его не опускают в анализируемый раствор, а используют специальную переходную электролитическую ячейку, заполненную нитратом калия.

При проведении анализа предварительно по стандартным растворам с известной концентрацией хлорид-ионов строят калибровочную кривую в координатах E — pc_{Cl}. Однако при определении концентрации хлорид-ионов с помощью ионоселективных электродов необходимо помнить, что ионная сила стандартных и анализируемых растворов должна быть одинаковой. В этом случае можно принять, что одинаковыми будут коэфициенты активности определяемых ионов. Добавлением индифферентного электролита в анализируемые и стандартные растворы можно установить такую высокую ионную силу, которая позволит пренебречь различиями в ионной силе отдельных анализируемых растворов (Камман. Работа с ионоселективными электродами, 1980).

В том же ГОСТе приведена методика определения хлорид-ионов методом ионометрического титрования раствором нитрата серебра. Индикацию конечной точки титрования проводят с помощью хлоридного ионоселективного электрода, титруя до заданного значения э.д.с.

Для определения хлорид-ионов могут быть использованы методы осадительного титрования, которые основаны на образовании малорастворимых соединений определяемого компонента с титрантом и комплексометрического титрования, основанного на образовании слабодиссоциированных соединений.

В почвоведении метод осадительного титрования используют для определения хлорид- и сульфат-ионов. В частности, широко применяют определение иона Cl^- аргентометрическим методом, осаждая его ионом Ag^+ в виде AgCl. Методом осадительного титрования хлорид-ион можно определить, используя в качестве титранта $Hg_2(NO_3)_2$ и осаждая Cl^- в виде малорастворимого соединения Hg_2Cl_2. Этот метод называется меркурометрическим.

Кроме того, ион Cl^- может быть определен меркуриметрическим методом, используя в качестве титранта $Hg(NO_3)_2$, который образует с хлорид-ионом слабо диссоциирующее соединение $HgCl_2$. Конечную точку титрования при использовании в качестве титрантов растворов соединений Hg(I) и Hg(II) устанавливают по появлению сине-фиолетовой окраски соединений ртути с дифенилкарбазоном. Однако токсичность соединений ртути препятствует широкому использованию этих методов.

Методика меркуриметрического определения хлорид-ионов в водных вытяжках приведена в «Руководстве по лабораторным методам....» (1990).

6.3.5.1. Аргентометрический метод определения хлорид-ионов по Мору

Аргентометрический метод определения Cl^- основан на образовании труднорастворимого хлорида серебра. Конечную точку титрования устанавливают по методу Мора, проводя титрование в присутствии хромата калия. Применение K_2CrO_4 в качестве индикатора основано на способности хромат-иона реагировать с Ag^+ с образованием кирпично-красного осадка Ag_2CrO_4. В условиях проведения анализа образование Ag_2CrO_4 начинается после того, как хлорид-ионы будут практически полностью связаны в виде AgCl. Последовательность образования AgCl и Ag_2CrO_4 связана с величинами их произведений растворимости (K_s). Произведение растворимости AgCl равно $\approx 10^{-10}$. Если концентрация Cl^- в растворе соответствует 0,05 М, то для достижения K_s необходима концентрация Ag^+, равная:

$$c_{Ag^+} = \frac{K_S}{c_{Cl^-}} = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Произведение растворимости Ag_2CrO_4 равно:

$$K_{Ag_2CrO_4} = \left(c_{Ag^+}\right)^2 c_{CrO_4} \cong 10^{-12}.$$

Если принять, что концентрация K_2CrO_4 в анализируемом растворе равна приблизительно 10^{-2} М (1мл 10%-ного или 0,5 М раствора K_2CrO_4 на 50 мл титруемого раствора), тогда образование Ag_2CrO_4 начнется при концентрации Ag^+, равной:

$$c_{Ag^+} = \sqrt{\frac{K_{Ag_2CrO_4}}{c_{CrO_4^{2-}}}} = \sqrt{\frac{10^{-12}}{10^{-2}}} = 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Итак, AgCl начнет выпадать в осадок при значительно меньшей концентрации Ag^+ ($2 \cdot 10^{-9}$), чем Ag_2CrO_4 (10^{-5} моль/л). В процессе титрования после выпадения в осадок AgCl, когда концентрация Ag^+ достигает $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, начнется образование Ag_2CrO_4, который придаст суспензии красноватую окраску. В момент образования хромата серебра концентрация Cl^- в растворе составит

$$c_{Cl^-} = \frac{K_{AgCl}}{c_{Ag^+}} = \frac{10^{-10}}{10^{-5}} = 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Определение хлорид-ионов по методу Мора рекомендуется проводить в нейтральной или близкой к нейтральной среде. В кислой среде может происходить протонирование хромат-иона:

$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$$

и последующая димеризация гидрохромата:

$$2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O.$$

Концентрация хромат-иона будет уменьшаться и для достижения K_s хромата серебра потребуется больше титранта. К увеличению растворимости хромата серебра приводит повышение температуры.

В свою очередь в сильнощелочной среде может происходить образование гидроксида или оксида серебра.

Определению хлорид-ионов мешают анионы, образующие с Ag^+ труднорастворимые соединения (CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, S^{2-}, AsO_4^{3-}, $Cr_2O_4^{2-}$ и др.). Чтобы исключить влияние CO_3^{2-}, определение Cl^- проводят после титрования вытяжек с фенолфталеином.

6.3.5.1.1. Методика аргентометрического определения хлорид-ионов по Мору

Аликвоту вытяжки помещают в коническую колбу вместимостью 100–150 мл, добавляют 1 мл 1%-ного раствора K_2CrO_4, объем жидкости доводят до ~25 мл и титруют 0,02 н. $AgNO_3$ до появления слабой красноватой окраски. Титруют со свидетелем, в качестве которого используют вытяжку с 1 мл раствора K_2CrO_4. В свидетель можно добавить немного порошка $CaCO_3$, не содержащего хлорид-ионов. Сравнение окрасок проводят на фоне белого осадка $CaCO_3$, имитирующего AgCl. *Все растворы, содержащие* Ag^+, *сливают в склянки для последующей регенерации серебра.*

Вычисление результатов анализа проводят по уравнениям:

$$Cl^- \text{ ммоль}/100 \text{ г} = \frac{V \text{ н.} V_0\ 100}{V_{ал}\ m},$$

$$Cl^-\% = \frac{V \text{ н.} V_0\ 100\ M(Cl)}{V_{ал}\ m},$$

где V — объем $AgNO_3$, пошедший на титрование Cl^- в аликвоте, мл; н. — молярная концентрация эквивалентов $AgNO_3$, ммоль/мл; $V_{ал}$ — объем аликвоты, мл; V_0 — общий объем воды, добавленной к почве, мл; m — навеска почвы, г; M(Cl) — молярная масса Cl^-, 0,0355 г/ммоль.

Форма записи результатов

№ пробы	Объем, мл		$AgNO_3$		Содержание Cl^-	
	общий	взятый для анализа	н.	объем, пошедший на титрование	ммоль(−)/100 г почвы	%
15	250	10	0,02	6,62	6,62	0,24

6.3.6. Сульфаты в почвах и методы их определения

Сульфаты, переходящие из твердых фаз засоленных почв в водные вытяжки, представлены главным образом легкорастворимыми сульфатами щелочей и магния и менее растворимым сульфатом кальция — гипсом ($CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$).

Если принять, что растворимость гипса составляет 2 г $CaSO_4$ в 1 л, то его молярная концентрация в насыщенном растворе составит приблизительно 15 ммоль/л, а молярная концентрация эквивалентов сульфат-ионов ($1/2\ SO_4^{2-}$) — 30 ммоль(−)/л или при анализе почв методом водной вытяжки — 15 ммоль(−)/100 г почвы. Реальная растворимость гипса в водных вытяжках зависит от их ионной силы и концентрации в них сульфат-ионов и кальция. При анализе засоленных почв растворимость гипса в вод-

ных вытяжках может быть выше вследствие увеличения ионной силы раствора (солевого эффекта). В то же время ионы Ca^{2+} или SO_4^{2-} могут уменьшать растворимость гипса.

Сульфат-ионы в составе водных вытяжек могут быть определены инструментальными электрометрическими и спектроскопическими методами, а также химическими — гравиметрическими и титриметрическими. Используют методы комплексонометрического и осадительного титрования. Все методы определения сульфат-ионов, и инструментальные и химические, основаны на образовании труднорастворимых сульфатов, главным образом сульфатов бария и свинца.

6.3.6.1. Гравиметрический метод определения сульфат-ионов

Гравиметрический метод определения сульфат-ионов основан на их осаждении раствором $BaCl_2$ в виде $BaSO_4$:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4$$

Для получения крупнокристаллического осадка осаждение ведут из горячего подкисленного раствора. Рекомендуется в анализируемую систему добавлять пикриновую кислоту. Осадитель $BaCl_2$ приливают по каплям при постоянном перемешивании. После добавления осадителя раствор с осадком оставляют на несколько часов для старения или рекристаллизации осадка.

Затем осадок отфильтровывают и промывают холодной дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой. Фильтр с осадком подсушивают, помещают в фарфоровый тигель, озоляют и тигель с осадком прокаливают при температуре 800—900°. Гравиметрической формой является $BaSO_4$.

По массе сульфата бария вычисляют количество сульфат-ионов, извлеченное из почвы методом водной вытяжки. Расчет проводят по уравнениям:

$$SO_4^{2-}\% = \frac{m_1 V_0\ 100 \cdot 96{,}064}{V_{ал}\ m\ 233{,}404},$$

где m_1 — масса осадка $BaSO_4$, г; $V_{ал}$ — объем аликвоты водной вытяжки, мл; V_0 — объем добавленной к почве воды, мл; m — навеска почвы, г; 96,064 и 233,404 — молекулярные массы SO_4^{2-} и $BaSO_4$;

$$SO_4^{2-}\ \text{ммоль(−)/100 г почвы} = \frac{SO_4^{2-}\%}{M\left(\frac{1}{2}SO_4^{2-}\right)},$$

где $M(1/2SO_4^{2-})$ — молярная масса эквивалента сульфат-иона, 0,048 г/ммоль(−).

6.3.6.2. Фотометрический метод определения сульфат-ионов

Фотометрический метод определения сульфат-ионов косвенный. В основе метода также лежит реакция осаждения SO_4^{2-} в виде сульфата бария. Но в качестве осадителя используют не $BaCl_2$, а солянокислый раствор хромата бария. Хромат бария трудно растворим в воде, но в кислой среде он переходит в растворимый в воде дихромат — $BaCr_2O_7$.

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

$$Cr_2O_7^{2-} + OH^- = 2CrO_4^{2-} + H^+$$

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-}, эквивалентная количеству сульфат-ионов, остается в растворе. Хромат-ионы окрашивают растворы 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 (рис. 17).

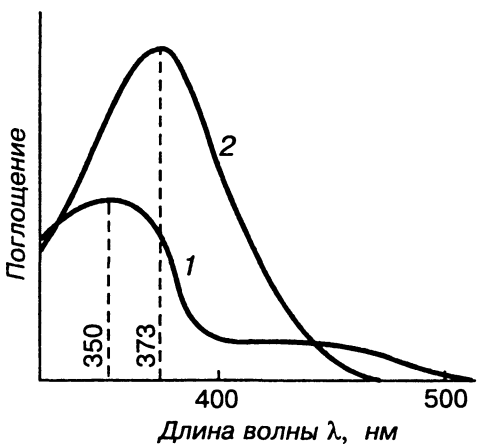


Рис. 17. Кривые светопоглощения: *1* — дихромат-ионы в среде 2 н. серной кислоты; *2* — хромат-ионы в аммиачной среде

Сравнительная оценка результатов определения сульфат-ионов, полученных гравиметрическим и фотометрическим методами, показала их хорошую воспроизводимость. Коэффициенты варьирования оказались близкими и невысокими: для гравиметрического метода — 1,1–4,2%, для фотометрического — 1,2–5,6% (Лопухина, Власова, 1995).

6.3.6.2.1. Методика фотометрического определения сульфат-ионов

Аликвоту водной вытяжки (3—20 мл) помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, приливают 2,5 мл раствора-осадителя сульфат-ионов (солянокислый 0,05 М раствор хромата бария), содержимое колбы перемешивают и колбы 30 мин выдерживают на горячей водяной бане.

Затем в колбу по каплям при постоянном перемешивании прибавляют 25%-ный раствор аммиака до выпадения лимонно-желтого осадка и перехода оранжевой окраски раствора в лимонно-желтую. Объем жидкости в колбе доводят дистиллированной водой 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 получения градуировочной кривой в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 мл стандартного 0,02 н. раствора Na_2SO_4. Затем в колбы до половины их объема добавляют дистиллированную воду и их содержимое проводят через все стадии анализа, как приведено выше.

В качестве осадителя используют 0,05 М раствор $BaCrO_4$ в 1,5 М растворе HCl. Раствор-осадитель готовят, растворяя 12,7 г $BaCrO_4$ в 1 л 1,5 М раствора HCl. Если при растворении и суточном настаивании получают мутный раствор хромата бария, его фильтруют.

Содержание сульфат-ионов рассчитывают по уравнениям:

$$SO_4^{2-} \text{ ммоль}(-)/100 \text{ г почвы} = \frac{c_{SO_4^{2-}} V_0\, 100}{V_{ал}\, m},$$

$$SO_4^{2-}\,\% = SO_4^{2-} \text{ ммоль}(-)/100 \text{ г } M(1/2SO_4^{2-}),$$

где c_{SO_4} — концентрация эквивалентов сульфат-ионов, ммоль(−)/объем мерной колбы; $V_{ал}$ — объем аликвоты водной вытяжки, мл; V_0 — общий объем воды, добавленный к почве, мл; m — масса навески, г; $M(1/2\ SO_4^{2-})$ — молярная масса эквивалентов сульфат-ионов, 0,048 г/ммоль(−).

Форму записи результатов см. в разделе 5.7.2.1.

6.3.6.3. Турбидиметрический метод определения сульфат-ионов

Определение сульфат-ионов может быть основано на анализе взвесей. Определяемый компонент переводят в форму взвеси малорастворимого соединения и измеряют либо ослабление светового

потока (турбидиметрический метод), либо интенсивность рассеянного светового потока (нефелометрический метод).

Интенсивность рассеянного светового потока и ослабление светового потока взвесью зависят от многих факторов, в частности, от объема частиц. Поэтому строго соблюдают условия проведения анализа испытуемых и стандартных растворов. Одинаковым должен быть порядок сливания растворов, скорость и время перемешивания компонентов системы и другие условия. Для стабилизации взвеси в анализируемую систему добавляют различные стабилизирующие растворы. При определении турбидиметрическим методом сульфат-ионов в качестве стабилизаторов взвеси используют глицерин и спирт.

Разработаны различные варианты турбидиметрического метода определения SO_4^{2-}. Один из вариантов метода утвержден в качестве государственного стандарта (ГОСТ 26426–85). В качестве осаждающего используют солянокислый раствор хлорида бария, смешанный с глицерином. Оптическую плотность взвеси измеряют спустя 10 мин после добавления осаждающего раствора и тщательного перемешивания. Оптическую плотность взвеси рекомендуется измерять при длине волны 520 нм.

Другой вариант турбидиметрического метода приведен в «Methods of soil analysis» (1982). В этом варианте к анализируемому раствору добавляют стабилизирующий раствор, содержащий NaCl, HCl, этанол и глицерин. После перемешивания с помощью магнитной мешалки добавляют порошок $BaCl_2$. Затем смесь перемешивают магнитной мешалкой точно 60 сек и спустя 1–3 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 340 нм.

6.3.6.4. Комплексонометрический метод определения сульфат-ионов

В связи с тем что сульфат-ион не реагирует с комплексоном III, 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.

Константы устойчивости комплексонатов магния ($\lg K_{уст} = 8{,}7$) и бария ($\lg K_{уст} = 7{,}8$) свидетельствуют, что комплексон III сначала будет связывать в комплекс магний, как образующий более устойчивый комплексонат, и лишь затем в реакцию вступит барий. На этом основании можно заключить, что титрование бария комплексоном III по индикатору на магний невозможно.

Однако в наших рассуждениях не учитывалась устойчивость комплексов магния и бария с индикатором эриохромом черным. Комплекс магния с индикатором характеризуется величиной $\lg K_{уст}$, равной 7, а комплекс бария — величиной $\lg K_{уст}$, равной приблизительно 2. В связи с тем что устойчивость комплекса магния на 5 порядков выше, чем устойчивость комплекса бария с индикатором, сначала диссоциирует комплекс бария с индикатором и барий взаимодействует с комплексоном III и лишь после этого происходит разрушение комплекса магния с эриохромом черным в результате образования комплексоната магния. Раствор приобретает синюю окраску, характерную для свободного индикатора.

Осадок $BaSO_4$ не мешает титрованию при концентрации эквивалентов сульфат-ионов ($1/2SO_4^{2-}$) до 18 ммоль(−)/л.

Все элементы, мешающие комплексонометрическому определению кальция и магния, мешают и определению сульфат-ионов. Влияние мешающих компонентов устраняют маскированием.

Кальций и магний также мешают комплексонометрическому определению сульфат-ионов, так как устойчивость комплексонатов кальция и магния выше, чем устойчивость комплексоната бария. Поэтому при анализе водных вытяжек количество сульфат-ионов находят по разности титрований двух проб. В одной пробе титруют сумму кальция и магния, в другой — осаждают сульфат-ионы раствором $BaCl_2$ и избыток бария вместе с кальцием и магнием оттитровывают раствором комплексона III.

Сульфат-ионы можно определить титрованием не только избытка Ba^{2+}, но и избытка Pb^{2+}, если осаждать сульфаты в виде $PbSO_4$. Недостатком метода является более высокая растворимость $PbSO_4$ ($K_{sPbSO_4}=1{,}4\cdot10^{-8}$, $K_{sBaSO_4}=1{,}08\cdot10^{-10}$). Для уменьшения растворимости сульфатов применяют спирт.

Чтобы установить объем вытяжки, который необходим для комплексонометрического определения сульфат-ионов, готовят шкалу из стандартных растворов. Для этого в три градуированные пробирки или пробирки с меткой, соответствующей объему 10 мл, помещают 1, 5 и 10 мл стандартного раствора, содержащего в 1 мл 1 мг SO_4^{2-}. Объем жидкости в пробирках доводят водой до 10 мл, в пробирки добавляют по 2 капли разбавленной 1:1 соляной кислоты, по 10 капель 10%-ного раствора хлорида бария и содержимое пробирок перемешивают.

В такую же пробирку помещают 2 мл водной вытяжки, добавляют воду до метки, затем добавляют HCl, $BaCl_2$. Содержимое пробирки перемешивают и сравнивают пробирку со шкалой. Если осадок в пробирке с водной вытяжкой соответствует осадку в пробирке, в которой находится 1 мг SO_4^{2-}, то для анализа берут 50 мл и больше водной вытяжки, если осадок соответствует осадку в пробирке с 5 мг SO_4^{2-}, то 25 мл вытяжки, если осадок соответствует осадку в пробирке с 10 мг SO_4^{2-}, то анализируют 10 мл вытяжки.

6.3.6.4.1. Методика комплексонометрического определения сульфат-ионов

Аликвоту водной вытяжки (10—50 мл) переносят в коническую колбу вместимостью 250 мл, в колбу приливают 50 мл дистиллированной воды, опускают кусочек индикаторной бумаги конго-рот и по каплям добавляют разбавленную 1:1 соляную кислоту до перехода окраски бумаги конго в сине-фиолетовую.

Содержимое колб кипятят 2—3 мин, чтобы предотвратить осаждение $CaCO_3$ и $BaCO_3$, а затем приливают с помощью бюретки 25,00 мл 0,02 М раствора $BaCl_2$, содержащего небольшое количество магния, который добавляют в раствор для более четкого определения конечной точки титрования. Осаждение сульфата бария проводят медленно, тщательно перемешивая содержимое колбы круговыми движениями. Колбы оставляют в покое для старения осадка на 2 ч или на ночь. Затем, не отфильтровывая осадка, раствор в колбе нейтрализуют 10%-ным раствором NH_4OH до перехода окраски индикаторной бумаги из синей в красную. В колбу добавляют несколько крупинок гидроксиламина солянокислого, 2—3 капли 1%-ного раствора Na_2S или диэтилдитиокарбамат натрия (на кончике стеклянной лопаточки), 10 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора с pH 10, эриохром черный и титруют 0,01 М раствором комплексона III, так же как при определении Mg^{2+}. Одновременно проводят титрование 25,00 мл раствора $BaCl_2$, который добавлялся в колбу для осаждения сульфат-ионов, раствором комплексона III.

Расчет содержания эквивалентов сульфат-ионов ($1/2SO_4^{2-}$) в 100 г почвы проводят по уравнению:

$$SO_4^{2-}\ \text{ммоль(−)/100 г почвы} = \frac{\left[V_1\text{M} - (V_2 - V_3)\text{M}\right]V_0\ 2 \cdot 100}{V_{ал}\, m},$$

где M — молярная концентрация раствора комплексона III, ммоль/мл; V_1 — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование взятого для осаждения SO_4^{2-} объема раствора хлорида бария, мл; V_2 — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование избытка $BaCl_2$ и суммы Ca^{2+} и Mg^{2+}, содержащихся в анализируемом объеме вытяжки, мл; V_3 — объем раствора комплексона III, пошедший на титрование суммы Ca^{2+} и Mg^{2+}, содержащихся в анализируемом объеме вытяжки, мл; $V_{ал}$ — анализируемый объем 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 ($1/2SO_4^{2-}$); m — навеска почвы, г.

Чтобы получить массовую долю (%) SO_4^{2-}, полученный результат необходимо умножить на молярную массу эквивалента сульфат-иона.

Форма записи результатов

№ пробы	Навеска почвы, г	Объем вытяжки, мл		Комплексон III				SO_4^{2-}	
		общий	взятый для анализа	М	объем, пошедший на титрование			ммоль(−)/ 100 г почвы	%
					объема BaCl$_2$	избытка BaCl$_2$	суммы Ca^{2+} и Mg^{2+}		
15	50	250	25	0,01	30,5	17,45	15,20	11,30	0,54

6.3.6.5. Определение сульфат-ионов методом осадительного титрования

В качестве титрантов при определении сульфат-ионов используют растворы, содержащие ионы Ba^{2+} или Pb^{2+}. В процессе титрования сульфат-ионы связывают в труднорастворимые соединения $BaSO_4$ или $PbSO_4$. Конечную точку титрования устанавливают с помощью металл-индикаторов по появлению окраски, обусловленной образованием комплексного соединения Ba^{2+} или Pb^{2+} с индикатором.

В «Methods of soil analysis» (1982) приведен метод осадительного титрования сульфат-ионов раствором перхлората свинца $Pb(ClO_4)_2$ с потенциометрической индикацией конечной точки титрования с помощью ионселективного к ионам Pb^{2+} электрода.

Р.Х. Айдинян, М.С. Иванова Т.С. Соловьева (Методы извлечения и определения различных форм серы в почвах и растениях, 1968) предложили для анализа почв и растений применять титрование сульфат-ионов раствором $BaCl_2$ с индикатором нитхромазо. Цветная реакция нитхромазо наблюдается в широком интервале pH. Как правило, анализ проводят при pH, равном 2, так как в этом случае исключается влияние фосфатов и частично арсенатов на результаты анализа.

Реакция бария с нитхромазо чувствительная, молярный коэффициент светопоглощения комплекса бария с нитхромазо при длине волны 640 нм равен $5{,}5 \cdot 10^4$.

Недостатком метода, основанного на реакции бария с нитхромазо, является то обстоятельство, что на цветную реакцию влияют многие катионы, даже натрий может вызвать изменение окраски. На рис. 18 (Саввин и др., 1971) показано влияние Ca^{2+} (кривая 2), K^+ (кривая 3), Na^+ (кривая 4), NH_4 (кривая 5), Mg^{2+} (кривая 6) на оптическую плотность водно-этанольного раствора комплекса бария с нитхромазо (кривая 1).

Поэтому при анализе проводят отделение сульфат-ионов от катионов с помощью ионообменной хроматографии.

Ионообменная хроматография и ее применение для отделения SO_4^{2-} от катионов. В анализе почв и растений для разделения мешающих и определяемых компонентов и для концентрирования последних применяют методы осаждения, соосаждения, экстракции, хроматографии и некоторые другие.



Рис. 18. Влияние катионов на оптическую плотность $2 \cdot 10^{-5}$ М раствора нитхромазо в 50%-ном этиловом спирте при pH 2 ($\lambda = 640$ нм, $l = 1$ см): *1* — Ba^{2+}, *2* — Ca^{2+}, *3* — K^+, *4* — Na^+, *5* — NH_4^+, *6* — Mg^{2+}

Хроматографические методы основаны на различной сорбируемости компонентов смеси на сорбентах. В зависимости от механизма взаимодействий на сорбентах различают ионообменную, адсорбционную (молекулярную), распределительную и осадочную хроматографию.

Наиболее широко в анализе почв применяют ионообменную хроматографию. В ней в качестве сорбента используют иониты — твердые не растворимые в воде вещества, которые имеют в своем составе активные ионогенные группы, противоионы которых способны обмениваться на ионы окружающего ионит раствора. При этом в обмен на 1 моль эквивалентов поглощенных из раствора ионов ионит отдает в раствор 1 моль эквивалентов ионов другого вида с зарядом того же знака. По знаку заряда обменивающихся ионов различают катиониты и аниониты:

$$\mathbf{R}{=}2Na^+ + CaCl_2 \rightleftharpoons \mathbf{R}{=}Ca^{2+} + 2NaCl$$

катионный обмен

$$\mathbf{R}{=}2Cl^- + Na_2SO_4 \rightleftharpoons \mathbf{R}{=}SO_4^{2-} + 2NaCl$$

анионный обмен

Ионогенными группами катионитов могут быть: $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$, $-AsO_3^{2-}$; ионогенными группами анионитов $-NH_3^+$, $>NH_2^+$, $=N^+$, $>S^+$. Эти группы структурно связаны с органическим скелетом или матрицей ионита, они не способны к обмену. Подвижными являются только противоионы. Противоионами катионитов могут быть катионы Na^+, H^+ и др. Противоионами анионитов могут быть анионы Cl^-, OH^- и др. О катионите, который в качестве противоионов содержит ионы H^+, говорят, что он на-

ходится в H^+-форме, т.е. способен обменивать H^+ на катионы, присутствующие в растворе.

Хотя фиксированные ионогенные группы непосредственно не участвуют в ионном обмене, они обусловливают кислотную или основную силу ионитов. Сильноосновные аниониты и сильнокислотные катиониты содержат ионогенные фиксированные группы, которые практически полностью диссоциированы в широком интервале значений pH ($=N^+$, $-SO_3^-$). Слабоосновные и слабокислотные иониты содержат в своей структуре ионогенные фиксированные группы, диссоциация которых происходит лишь в определенном интервале значений pH ($-NH_3^+$, $-COO^-$). Ионообменная емкость таких ионитов определяется не всеми ионогенными группами, а только тем их количеством, которое при данном значении pH раствора находится в ионизированном состоянии.

В количественном анализе почв используют главным образом колоночную ионообменную хроматографию. Ионит, освобожденный от примесей промыванием, помещают в хроматографическую колонку или стеклянную бюретку. Через колонку пропускают раствор электролита (NaCl, HCl и др.) и переводят ионит в удобную для анализа форму.

При определении сульфатов в почвах водную вытяжку пропускают через сильнокислотный катионит в H^+-форме. При этом катионы поглощаются катионитом, а в раствор переходит эквивалентное количество H^+-ионов. Анионы (в том числе и SO_4^{2-}) катионитом не поглощаются и остаются в анализируемом растворе.

6.3.6.5.1. Методика определения SO_4^{2-} осадительным титрованием

Аликвоту водной вытяжки (количество SO_4^{2-} в пробе вытяжки должно находиться в пределах 0,12—15 мг) пропускают через катионит в H^+-форме и устанавливают pH раствора, равным 2. К раствору приливают равный объем ацетона или спирта, вносят каплю 0,1%-ного водного раствора нитхромазо и титруют 0,02 н. $BaCl_2$ до перехода фиолетовой окраски в голубую, не изменяющуюся в течение 1—2 мин. Титрование ведут медленно при постоянном перемешивании раствора.

6.3.7. Определение кальция и магния в водных вытяжках

Соединения кальция и магния, которые переходят из твердых фаз почв в почвенные растворы, фильтраты из паст и водные вытяжки, представлены легкорастворимыми хлоридами, нитратами, нитритами и слаборастворимыми солями — гипсом,

кальцитом, доломитом и, возможно, магнезитом. Магний, кроме того, присутствует в почвах в виде легкорастворимого сульфата.

В связи с тем что засоленные почвы могут иметь щелочную реакцию, концентрация кальция в природных водных растворах часто контролируется растворением—осаждением кальцита. Тем не менее концентрация кальция в природных растворах может значительно различаться в связи с тем, что растворимость кальцита зависит от многих факторов: парциального давления CO_2 в газовых фазах системы, pH, ионной силы раствора, от свойств и концентрации присутствующих в вытяжках минеральных и органических комплексообразующих веществ. Сульфат-ион, например, в значительной мере может увеличить растворимость кальцита вследствие образования растворимого комплекса $CaSO_4^0$. В некоторых почвах концентрация кальция контролируется растворением—образованием гипса и может составлять ~15 ммоль (+)/100 г почвы.

Концентрация магния в водных вытяжках из засоленных почв может в значительной степени превышать концентрацию кальция. Во-первых, потому что сульфаты магния легкорастворимы, а карбонат магния характеризуется более высоким произведением растворимости, чем кальцит, который при взаимодействии с карбонат-ионами образуется в первую очередь.

Количественное определение кальция и магния может быть проведено инструментальными — электрометрическими и спектроскопическими и классическими — гравиметрическими и титриметрическими методами.

Кальций и магний определяют эмиссионным пламенно-фотометрическим и атомно-абсорбционным методами. Наиболее широко для определения кальция и магния используют атомно-абсорбционный метод. Определение кальция и магния можно проводить в пламени воздух—ацетилен. Для устранения мешающего влияния кремния, алюминия и фосфора в анализируемые и стандартные растворы добавляют лантан или стронций. Кальций определяют по аналитической линии 422,7 нм, магний — по линии 285,2 нм.

При использовании высокотемпературного пламени закись азота (N_2O) — ацетилен не наблюдается химических помех, но возрастают ионизационные помехи, устраняемые введением солей щелочных металлов (Обухов, Плеханова, 1991).

6.3.7.1. Комплексонометрическое определение кальция и магния

Определение кальция и магния в водных вытяжках может быть проведено гравиметрическими методами, но чаще применяют титрование раствором комплексона III.

В связи с тем что в водную вытяжку переходят лишь следовые количества ионов металлов, которые мешают комплексонометрическому определению кальция и магния (Fe, Al, Mn и др.), влияние мешающих компонентов устраняют маскируя, а не отделяя их. Для маскировки мешающих элементов используют сульфид натрия, триэтаноламин, диэтилдитиокарбаминат натрия (механизмы действия см. в разделе 5.8.1). Для восстановления Mn (IV) в вытяжки добавляют гидроксиламин.

Чтобы при подщелачивании не выпадал в осадок карбонат кальция, вытяжку подкисляют, переводя CO_3^{2-} и HCO_3^- в H_2CO_3 (CO_2), и кипятят для удаления CO_2. А.М. Мещеряков (1964) показал, что в присутствии CO_3^{2-} и HCO_3^- получают заниженные результаты определения кальция.

Определение кальция и магния может быть проведено последовательно, в одной пробе вытяжки и титрованием двух проб, в одной из которых определяют Ca^{2+}, в другой — сумму Ca^{2+} и Mg^{2+}; содержание Mg^{2+} вычисляют по разности.

6.3.7.1.1. Методика последовательного комплексонометрического определения Ca^{2+} и Mg^{2+} в одной аликвоте вытяжки

Аликвоту водной вытяжки (10—15 мл) помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, приливают дистиллированную воду до объема 100 мл и подкисляют разбавленной 1:1 соляной кислотой до перехода окраски бумаги конго в сине-фиолетовую. Содержимое колбы кипятят 2—3 мин и охлаждают до комнатной температуры. В колбу добавляют гидроксиламин, несколько капель раствора Na_2S или несколько кристаллов диэтилдитиокарбамината натрия, приливают 5 мл 10%-ного раствора KOH или NaOH, вносят мурексид и титруют 0,01 М раствором комплексона III до перехода розовой окраски в сиренево-фиолетовую (избыток не добавлять!). Объем раствора комплексона III соответствует содержанию Ca^{2+} в пробе.

Затем содержимое колбы нагревают до 40—50° и для разрушения мурексида в колбу добавляют разбавленную 1:1 соляную кислоту до перехода окраски бумаги конго в сине-фиолетовую.

Избыток кислоты нейтрализуют до перехода окраски бумаги конго в красную. В колбу приливают 20 мл хлоридно-аммиачного ($NH_4OH + NH_4Cl$) буферного раствора с pH 10, добавляют эриохром черный и титруют раствором комплексона III до перехода винно-красной окраски в синюю. Вблизи точки эквивалентности, когда раствор приобретает фиолетовую окраску, титруют медленно.

6.3.7.1.2. Методика комплексонометрического определения суммы Ca^{2+} и Mg^{2+}

Аликвоту водной вытяжки подкисляют до перехода окраски бумаги конго в сине-фиолетовую, разбавляют до 100 мл, кипятят 2–3 мин. После охлаждения в колбу добавляют гидроксиламин, Na_2S или диэтилдитиокарбаминат натрия, аммиак до перехода сине-фиолетовой окраски бумаги конго в красную. В колбу приливают 20 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, добавляют эриохром черный и титруют раствором комплексона III до перехода окраски в синюю.

Кальций определяют в отдельной аликвоте водной вытяжки, как описано выше. Объем раствора комплексона III, соответствующий содержанию магния, находят вычитая из объема раствора комплексона III, пошедшего на титрование суммы кальция и магния, объем раствора, пошедший на титрование кальция.

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

$$Ca^{2+}\ \text{ммоль(+)/100 г почвы} = \frac{V_1 M V_0\ 2 \cdot 100}{V_{ал}\ m},$$

$$Mg^{2+}\ \text{ммоль(+)/100 г почвы} = \frac{(V_2 - V_1) M V_0\ 100 \cdot 2}{V_{ал}\ m},$$

где V_1 и V_2 — объемы комплексона III, пошедшие соответственно на титрование кальция и суммы кальция и магния, мл; M — молярная концентрация комплексона III, ммоль/мл; $V_{ал}$ и V_0 — объемы аликвоты и общего количества воды, добавленного к навеске почвы, мл; m — масса навески, г. Коэффициент 2 введен, чтобы перевести число миллимолей атомов элементов в число миллимолей эквивалентов Ca^{2+} и Mg^{2+}. Чтобы получить массовую долю (%) кальция и магния в почве необходимо полученные результаты умножить соответственно на молярную массу эквивалента кальция (20 г/моль или 0,02 г/ммоль) и магния (12 г/моль или 0,012 г/ммоль).

Реагенты см. в разделе 5.8.3.1.

Форма записи результатов

№ пробы	Навеска почвы, г	Объем вытяжки, мл		Раствор комплексона III			Ca^{2+}		Mg^{2+}	
		общий	взятый для анализа	M	объем, пошедший на титрование		ммоль(+)/ 100 г почвы	%	ммоль(+)/ 100 г почвы	%
					Ca^{2+}	Mg^{2+}				
15	50	250	25	0,01	10,65	4,55	4,26	0,085	1,82	0,022

6.3.8. Определение натрия и калия в водных вытяжках

В настоящее время натрий и калий в водных вытяжках, фильтратах из паст и почвенных растворах определяют методами атомной спектроскопии — эмиссионной фотометрии пламени и пламенным атомно-абсорбционным методом. В период, когда основным методом определения натрия и калия был трудоемкий гравиметрический метод, содержание этих элементов в составе легкорастворимых солей оценивали главным образом расчетным способом. При этом основывались на том, что анализируемые растворы электронейтральны и сумма миллимолей эквивалентов анионов равна сумме миллимолей эквивалентов катионов. Тогда, определив экспериментально анионы и кальций и магний, вычисляли сумму натрия и калия, вычитая из суммы миллимолей эквивалентов анионов сумму миллимолей эквивалентов кальция и магния.

6.3.8.1. Определение натрия и калия методом эмиссионной фотометрии пламени

Методом фотометрии пламени натрий и калий могут быть определены в низкотемпературном пламени смеси воздуха с бутаном.

На результаты пламенно-фотометрического определения натрия и калия могут влиять сопутствующие компоненты, которые присутствуют в составе анализируемых растворов. Это влияние может быть обусловлено наложением спектральных линий, изменением процессов, происходящих в пламени и в режиме работы распылителя в связи с возможным изменением вязкости и плотности растворов.

Излучения сопутствующих элементов могут привести к получению завышенных результатов. Определению натрия, например, может мешать кальций, так как одна из линий излучения кальция (622 нм) близка к аналитическим линиям, используемым для определения натрия (589,0–589,6 нм). Близки аналитические линии излучения калия и рубидия. Однако при определении калия в почвах влиянием рубидия можно пренебречь, так как его содержание в почвах значительно ниже (среднее содержание — 0,01%), чем калия (среднее содержание — 0,83%).

Устранить излучение сопутствующих элементов можно различными приемами. Для устранения мешающего влияния щелочноземельных элементов при определении калия и натрия в почвах используют низкотемпературное пламя, энергия которого вполне достаточна для получения излучений щелочных элементов и недостаточна для возбуждения щелочно-земельных металлов.

Мешающее влияние кальция может быть устранено его осаждением или введением элемента, который образует с кальцием труднолетучее соединение и уменьшает интенсивность его излучения. При введении солей алюминия образуется труднолетучее соединение $CaAl_2O_4$.

Влияние сопутствующих элементов на результаты анализа может происходить не только вследствие наложения излучений, но и в результате процесса ионизации атомов определяемого элемента, происходящего в пламени. Оно может быть устранено введением легко ионизирующихся атомов, которые подавляют ионизацию атомов определяемого элемента.

При анализе водных вытяжек необходимо учитывать возможное взаимное влияние натрия и калия на результаты определения этих элементов. Соотношение концентраций калия и натрия в водных вытяжках может сильно варьировать; в процессе анализа необходимо следить за тем, чтобы соотношение этих элементов в эталонных растворах соответствовало составу исследуемых растворов.

На интенсивность излучения калия и натрия могут оказывать влияние свободные кислоты или их анионы, присутствующие в растворе. Действие кислот и их анионов на интенсивность излучений щелочных металлов возрастает в ряду: азотная, серная, соляная и фосфорная кислоты.

Если концентрация определяемых элементов достаточно высока, анализируемые растворы разбавляют для уменьшения влияния сопутствующих компонентов.

На результаты анализа водных вытяжек методом фотометрии пламени могут оказать влияние водорастворимые органические вещества, заметные количества которых переходят в водные вытяжки из почв, имеющих щелочную реакцию. Вытяжки рекомендуется разбавлять или удалять органическое вещество.

Внедрению метода фотометрии пламени в почвенно-агрохимические лаборатории СССР способствовали работы Д.Н. Иванова (1953,1965).

6.3.8.1.1. Методика пламенно-фотометрического определения натрия и калия

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 (−)/100 г почвы вытяжку разбавляют в 5 раз, при содержании от 10 до 20 ммоль (−)/100 г почвы — в 10 раз, если содержание хлорид-ионов выше 20 ммоль (−)/100 г почвы, то вытяжку разбавляют в 20 раз и более (Межреспубликанские технические условия методов проведения агрохимических анализов почв для зональных агрохимических лабораторий, 1968).

К выполнению измерений приступают только после стабилизации работы прибора, давления газа и воздуха, выбора параметров чувствительности прибора. Техника работы на приборах разных марок несколько различается, поэтому подготовку прибора к работе следует проводить в соответствии с инструкциями, которыми они снабжены.

Стандартные растворы, содержащие калий и натрий от 5 до 100 мкг/мл, наливают в стеклянные или полиэтиленовые стаканчики. Прибор настраивают на определение одного из элементов и берут по шкале отсчеты, характеризующие интенсивность излучения определяемого элемента сначала в эталонных, а затем в испытуемых растворах. В связи с тем что 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. В конце работы проверяют стабильность работы прибора по стандартным растворам. Затем в такой же последовательности проводят определение второго элемента. Концентрацию элемента в испытуемых растворах находят по градуировочным кривым, которые строят в координатах: отсчет по шкале прибора — концентрация элемента. Форма записи результатов одинакова для калия и натрия.

Расчет содержания Na^+ рассмотрим на конкретном примере. Предположим, что для анализа взяли навеску почвы массой 50 г, к почве добавили 250 мл воды и получили водную вытяжку. Аликвоту водной вытяжки, например 2 мл, поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл, перемешали и методом фотометрии пламени по градуировочной кривой установили, что концентрация натрия в полученном растворе составляет 70 мкг/мл. По результатам анализа рассчитаем массовую долю (%) натрия в почве:

$$Na\% = \frac{70 \cdot 100 \cdot 250 \cdot 100}{2 \cdot 50 \cdot 10^6} = 1{,}75.$$

Чтобы результат анализа выразить числом миллимолей Na^+ в 100 г почвы, необходимо массовую долю натрия, выраженную в процентах, разделить на молярную массу Na^+:

$$\frac{Na\%}{M(Na^+)} = \frac{1{,}75\,г\,/\,100\,г}{0{,}023\,г\,/\,ммоль} = 76{,}09.$$

Форма записи результатов

№ образца	Навеска почвы, г	Объем добавленной к почве воды, мл	Разбавление вытяжки	Отсчет по шкале прибора	Концентрация элемента в анализируемом растворе, мкг/мл	Содержание в почве	
						%	ммоль(+)/ 100 г
23	50	250	2/100	59	70	1,75	76,09

6.3.9. Проверка точности результатов анализа водных вытяжек

Результаты анализа водных вытяжек можно оценить сопоставлением величины сухого, или 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 остаток 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 количеству миллимолей эквивалентов анионов. Однако и этот способ не является надежным. Даже при правильном выполнении анализа могут быть расхождения между содержанием анионов и катионов, которые обусловлены переходом в водную вытяжку соединений, в составе водных вытяжек не всегда определяемых.

6.3.10. Расчет содержания токсичных солей и способы представления результатов анализа водных вытяжек

В связи с тем что при анализе почв методом водных вытяжек (1:5) в водные вытяжки переходят не только легкорастворимые (токсичные) соли, но и соли средне- и труднорастворимые (см. с. 134), часто расчетным путем находят содержание токсичных солей. Классификации засоленных почв по степени и химизму засоления разработаны как на основе общего содержания солей, переходящих в водную вытяжку, так и на основе содержания токсичных солей.

Принято считать, что ионы Cl^-, Na^+, Mg^{2+} переходят из твердых фаз почв в водные вытяжки главным образом вследствие растворения легкорастворимых или токсичных солей. Тогда как HCO_3^-, SO_4^{2-} и Ca^{2+} поступают в водные вытяжки в результате растворения как токсичных солей, например $NaHCO_3$, Na_2SO_4, $MgSO_4$, так и солей малорастворимых, таких как гипс и кальцит, которые к токсичным не относят.

Содержание токсичных солей рассчитывают по уравнениям:

$$HCO_3^-{}_{\text{токс}} = HCO_3^- - Ca^{2+}, \text{ если } HCO_3^- > Ca^{2+};$$

$$SO_4^{2-}{}_{\text{токс}} = SO_4^{2-} - (Ca^{2+} - HCO_3^-), \text{ если } HCO_3^- < Ca^{2+};$$

$$Ca^{2+}{}_{\text{токс}} = Ca^{2+} - SO_4^{2-} - HCO_3^-,$$

где HCO_3^-, SO_4^{2-},Ca^{2+} — общее количество эквивалентов ионов, которое было определено методом водной вытяжки, ммоль(экв)/100 г почвы; $HCO_{3\text{токс}}^-$, $SO_4^{2-}{}_{\text{токс}}$, $Ca^{2+}{}_{\text{токс}}$ — количество эквивалентов ионов, которое перешло из твердых фаз почвы в водную вытяжку вследствие растворения токсичных солей, ммоль(экв)/100 г почвы.

При вычислении массовой доли (%) токсичных солей сначала рассчитывают содержание эквивалентов токсичных ионов HCO_3^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}. Затем вычисляют и суммируют массовые доли (%) всех токсичных ионов (CO_3^{2-}, HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+). Этот показатель называют «суммой токсичных солей».

Для приблизительной оценки суммы токсичных солей предложено эмпирическое уравнение:

$$\text{Сумма токсичных солей, \%} = \frac{Na^+ + Mg^{2+}}{15},$$

где Na^+ и Mg^{2+} — содержание эквивалентов натрия и магния (1/2 Mg^{2+}), которое было определено методом водной вытяжки, ммоль(+)/100 г почвы.

Таблица 13

Результаты анализа водных вытяжек из лугово-полупустынного корково-столбчатого солонца

Глубина, см	ммоль (экв)/100 г почвы							%	
	общая щелочность	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	сумма солей	сумма токсичных солей
0–4	0,59	следы	следы	0,10	0,09	0,30	0,08	0,05	0,04
6–10	0,72	—"—	—"—	0,10	0,16	0,40	0,07	0,06	0,05
15–21	1,86	1,87	—"—	следы	0,34	3,20	0,19	0,26	0,26
30–40	0,33	6,62	11,3	4,26	1,82	12,0	0,19	1,19	0,89
53–58	0,24	7,19	5,28	1,38	1,30	9,90	0,13	0,80	0,70
65–75	0,11	10,7	22,1	15,3	4,42	13,0	0,29	2,12	1,08
125–130	0,27	10,8	3,34	0,90	1,18	12,0	0,29	0,88	0,82

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.

Таблица 13 имеет традиционный вид, в ней приведены результаты анализа проб, взятых по профилю из разных генетических горизонтов лугово-полупустынного корково-столбчатого солонца. Сравнение общего количества солей (%), извлеченных из почвы методом водной вытяжки, с количеством токсичных

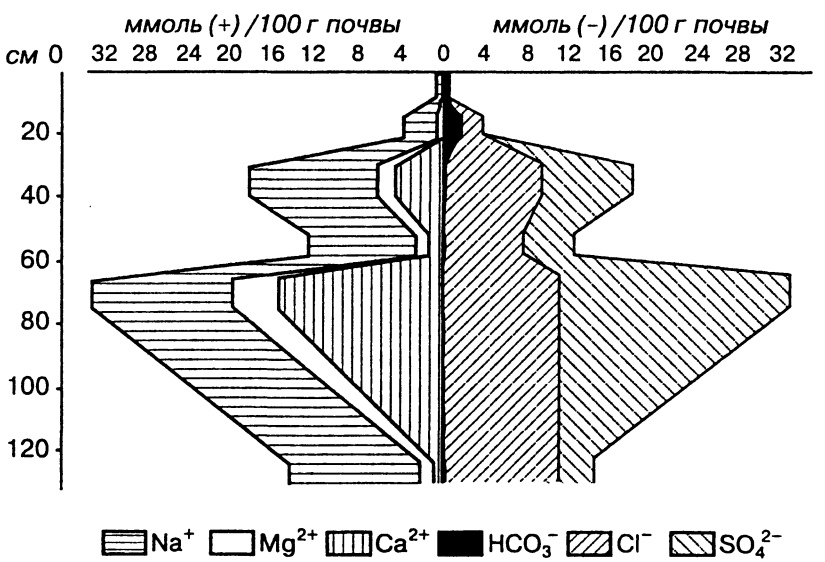


Рис. 19. Солевой профиль лугово-полупустынного корково-столбчатого солонца

солей показывает, что в водную вытяжку из горизонта 65—75 см перешло около 1% нетоксичных солей. Этой нетоксичной солью является гипс. Об этом свидетельствуют результаты определения SO_4^{2-} и Ca^{2+}. Они показывают, что кальций в твердых фазах практически полностью связан с сульфат-ионами и представлен гипсом.

Солевой профиль той же почвы показан на рис. 19. 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 количество 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.

ГЛАВА 7

ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ГРУППОВОГО (ФРАКЦИОННОГО) СОСТАВА СОЕДИНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ

Идентификация и количественное определение индивидуальных химических соединений, входящих в состав почв, не всегда осуществимо в связи с тем, что трудно подобрать растворители, извлекающие из почвы конкретные соединения того или иного химического элемента. Поэтому часто определяют группы соединений химических элементов или групповой состав соединений химических элементов в почвах. Группу рассматривают как совокупность сходных по свойствам соединений. Как правило, в основе разделения соединений на группы лежат различия в их растворимости. Часто, особенно в англоязычной литературе, вместо термина «групповой состав» используют термин «фракционный состав», а выделение и количественное определение групп или фракций соединений химического элемента называют фракционированием.

В то же время по отношению к гумусовым веществам в понятия групповой и фракционный состав вкладывают разное содержание. Д.С. Орлов (1992) под группой веществ, входящих в состав гумуса, понимает совокупность родственных по строению и свойствам соединений, а фракцией в общей форме называет любую часть группы, отличающуюся от остальных частей той же группы по какому-либо условно выбранному признаку, например по форме связи с минеральными компонентами и т.п. Этот подход может быть использован и по отношению к минеральным компонентам почв. При их исследовании иногда также бывает полезно рассматривать раздельно группы и фракции. Так, в группе аморфных соединений железа традиционно выделяют 2 фракции: железо, связанное с органическим веществом, и железо минеральных аморфных соединений.

Несмотря на то что показатели группового состава соединений более общие (менее конкретны), чем показатели вещественного состава, они могут в некоторых случаях быть более информативными. По Д.С. Орлову (1992), групповой состав соединений позволяет более четко выявить зональные и генетические особенности почв и их горизонтов, чем перечень индивидуаль-

ных веществ. Это объясняется тем, что схожие по свойствам и входящие в одну группу вещества участвуют в одних и тех же химических процессах и их набор и содержание отражают специфику почвообразования.

Таким образом, при решении определенного типа задач можно ограничиться сведениями о групповом и фракционном составе соединений химических элементов в почвах. Результаты исследований группового состава используют при характеристике и обосновании приемов регулирования состояния химических элементов в почвах, для диагностики почв и решения других вопросов.

Наиболее хорошо разработаны принципы определения и интерпретации группового и фракционного состава гумуса. Их описание приведено в ряде руководств (Орлов, Гришина. Практикум по химии гумуса, 1981).

В практике исследования почв широко используют показатели группового и фракционного состава соединений железа, алюминия, фосфора и других элементов. При оценке группового состава соединений часто выделяют «водорастворимые» соединения, обменные ионы почвенного поглощающего комплекса и группы соединений, входящие в состав твердых фаз почв.

Однако принципы определения группового и фракционного состава соединений химических элементов не всегда теоретически обоснованы, что во многих случаях затрудняет интерпретацию результатов анализов.

В частности, неправомерно выделение группы так называемых водорастворимых соединений тех химических элементов, которые в почвенных условиях осаждаются в виде гидроксидов или других труднорастворимых соединений (Fe, Al, Mn, P). Концентрация этих элементов в водных вытяжках обусловливается не содержанием легкорастворимых солей, а растворимостью труднорастворимых соединений и другими процессами. Количество элемента, извлекаемое из почвы, зависит, как показано в разделе 6.3.1, от применяемого при проведении анализа соотношения почвы и воды. Например, если добавить в почву легкорастворимую соль $FeCl_3$, в результате гидролиза произойдет образование $Fe(OH)_3$ и концентрация железа в жидкой фазе системы будет обусловлена не количеством внесенного в почву хлорида железа, а растворимостью в рассматриваемых условиях гидроксида железа. Поэтому, если определяют количество химического элемента, переходящего в водную вытяжку, необходимо указать, при каком соотношении почвы и воды вытяжку получали. Кроме того, полученный результат нужно интерпретировать с большой осторожностью в зависимости от свойств химического элемента; во многих случаях этот результат нельзя рассматривать как показатель количества легкорастворимых соединений химического элемента в почве.

Можно ожидать, что химические элементы, которые присутствуют в жидких фазах почвенных систем в виде катионов, входят в состав почвенного поглощающего комплекса в виде обменных катионов. Доля их в составе ППК будет зависеть от концентрации других катионов и от избирательности (селективности) почв по отношению к поглощению различных катионов или от коэффициентов селективности.

Для вытеснения обменных катионов не рекомендуется применять растворы, включающие комплексообразующие компоненты. Это относится к определению обменных катионов тех химических элементов, которые образуют с комплексообразующими реагентами устойчивые комплексы, увеличивающие растворимость труднорастворимых соединений, в виде которых эти элементы могут присутствовать в почвах. В таких случаях результаты определения обменных катионов будут завышенными.

В.С. Горбатов и Н.Г. Зырин (1987) экспериментально установили влияние ацетатных и аммонийных ионов на извлечение из почв цинка, свинца и кадмия. Обменные катионы тяжелых металлов авторы рекомендуют вытеснять из почв раствором нитрата кальция. Нитрат-ион образует малоустойчивые комплексы с тяжелыми металлами и не оказывает влияние на их извлечение из почв.

В практике исследования группового состава соединений химических элементов в почвах используют два подхода. В одном случае каждую из групп соединений определяют из отдельной навески анализируемой почвы, в другом — группы соединений определяют путем последовательной обработки одной и той же навески почвы экстрагирующими растворами, извлекающими из навески почвы разные группы соединений.

Каждый из этих подходов имеет свои достоинства и недостатки. При определении групп соединений в разных навесках анализируемой почвы результаты анализов могут показывать суммарное содержание нескольких групп соединений. Содержание конкретной группы соединений в этом случае находят по разности. Однако в связи с недостаточной селективностью экстрагирующих реагентов по разности можно получить результат, имеющий отрицательный знак.

При определении групп соединений химического элемента из одной и той же навески каждый последующий экстрагирующий раствор воздействует на уже измененную предшествующими обработками навеску почвы. Эта предшествующая обработка может нарушать соотношения входящих в состав почвы соединений, в результате исследователь может не получить адекватного представления о групповом составе соединений химического элемента в почве.

7.1. Показатели и методы определения группового состава соединений железа

В России при определении группового состава соединений железа, как правило, применяют схему анализа почв, предложенную С.В. Зонном (Железо в почвах, 1982). Эта схема предусматривает оценку содержания железа силикатных и несиликатных соединений. В составе несиликатных соединений железа выделяют окристаллизованные и аморфные, в составе аморфных — минеральные и органические соединения. Для извлечения этих групп соединений железа используют методы Мера–Джексона (1960), Тамма (1934) и Баскомба (1968).

В то же время при исследовании состояния железа используют и другие приемы. Так, в составе органоминеральных соединений железа предлагается выделять 2 типа гидрокси-железистых органических комплексов по степени их полимеризованности. С этой целью железо извлекают из почв 0,1 н. раствором тетрабората натрия и 0,1 М раствором натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

7.1.1. Железо жидких фаз почв и обменные катионы железа

В жидких фазах почв железо может присутствовать в степени окисления +3 и +2. Их концентрация и соотношение зависят от кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий и других факторов. И трех- и двухвалентное железо в жидких фазах представлено аква-, гидроксо- и более сложными комплексными соединениями с минеральными и органическими лигандами.

Принято считать, что концентрация трехвалентного железа в жидких фазах почвенных систем ограничивается образованием—растворением $Fe(OH)_3$, а концентрация двухвалентного железа в относительно широком диапазоне pH и ОВП может контролироваться образованием—растворением $Fe_3(OH)_8$. Поэтому результаты определения железа в водных вытяжках нельзя рассматривать как характеризующие содержание хорошо растворимых соединений железа.

Общую концентрацию железа в жидких фазах почвенных систем определяют главным образом атомно-абсорбционным методом. А раздельное определение Fe(III) и Fe(II) осуществляют фотометрическими методами с помощью ортофенантролина или αα-дипиридила (см. раздел 5.7.2).

В связи с тем что катионы Fe(II) и Fe(III) входят в состав жидких фаз почв, железо может присутствовать в ППК в виде обменных катионов. Однако методы, позволяющие селективно определять обменные катионы железа, практически отсутствуют.

Тем не менее в некоторых руководствах в качестве обменного рассматривают железо, извлекаемое из почв 1 М раствором ацетата аммония. В «Methods of soil analysis» (Part 2. 1982), отмечается, что количество железа, извлекаемое этим раствором, варьирует в широких пределах в зависимости от свойств почв. При анализе хорошо аэрируемых нейтральных и щелочных почв в раствор ацетата аммония переходит мало железа в связи с гидролизом, приводящим к образованию $Fe(OH)_3$. В кислых и затопленных почвах может быть обнаружено высокое содержание железа, извлекаемого ацетатом аммония. Однако нужно учитывать, что из этих почв в раствор переходят не только обменные катионы железа, но и те соединения железа, которые в этих условиях способны растворяться и по этой причине переходить из твердых фаз почв в жидкие. Кроме того, ацетат аммония растворяет органическое вещество, в состав которого может входить железо.

7.1.2. Определение железа несиликатных соединений

Оценивая содержание железа, входящего в состав силикатных соединений, и железа несиликатного, или «свободного», экспериментально определеляют количество железа несиликатных соединений. Содержание силикатного железа находят по разности между его валовым содержанием и количеством железа несиликатных соединений.

Несиликатные соединения железа в почвах представлены главным образом гидроксидами и оксидами. Железо оксидов и гидроксидов может составлять до 90% от его общего содержания в почвах. Оксиды и гидроксиды могут быть представлены дискретными частицами, пленками на поверхности почвенных минералов, могут находиться в виде материала, цементирующего почвенные частицы.

Сведения о содержании несиликатного, или свободного, железа представляют большой интерес в связи с тем, что оно принимает участие во многих почвенных процессах.

Определение несиликатного железа основано на восстановлении трехвалентного железа дитионитом натрия ($Na_2S_2O_4$) и извлечении двухвалентного железа раствором цитрата натрия. Известно, что соединения двухвалентного железа более растворимы, чем трехвалентного. Чтобы предотвратить разложение дитионита, анализ проводят при pH 6,5–7,0. С этой целью в систему добавляют гидрокарбонат натрия. Восстановление Fe(III) дитионитом в указанных условиях происходит по следующей схеме:

$$S_2O_4^{2-} + 2Fe^{3+} + 4OH^- = 2SO_3^{2-} + 2Fe^{2+} + 2H_2O$$

и

$$SO_3^{2-} + Fe^{3+} + 2OH^- = SO_4^{2-} + Fe^{2+} + H_2O.$$

7.1.2.1. Методика определения железа несиликатных соединений по Мера—Джексону

Навеску воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с диаметром отверстий 1 мм, массой 0,5—2 г (в зависимости от содержания железа), помещают в центрифужную пробирку вместимостью 50 $см^3$. В пробирку приливают 20 мл 0,3 М раствора цитрата натрия и 2,5 мл 1 М раствора гидрокарбоната натрия. Содержимое пробирки перемешивают круговыми движениями и нагревают на водяной бане до 80°. В пробирку вносят 0,5 г сухого порошка дитионита натрия, непрерывно встряхивают 1 мин и затем содержимое пробирки периодически перемешивают стеклянной палочкой в течение 15 мин. Температуру поддерживают на уровне 80°. В пробирку добавляют 5 мл насыщенного раствора хлорида натрия (при анализе почв, богатых аллофанами, совместно с NaCl добавляют 5 мл ацетона. ***При работе с ацетоном необходимо принимать во внимание, что он легко воспламеняется***). Содержимое пробирки перемешивают и оставляют на горячей водяной бане до образования хлопьевидного осадка. Затем проводят центрифугирование 5—10 мин при 3000 об/мин, центрифугат сливают (если необходимо, фильтруют для отделения всплывших корней) в мерную колбу вместимостью 200 мл. Особое внимание обращается на прозрачность центрифугата. Если тонкие коллоиды видимы, центрифугирование повторяют. Если коллоиды тем не менее не осаждаются, центрифугирование проводят на суперцентрифуге до тех пор, пока центрифугат не станет прозрачным.

Обработку почвы в центрифужной пробирке повторяют еще два раза, собирая центрифугаты в ту же самую мерную колбу. После охлаждения содержимое мерной колбы доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Извлечение оксидов железа может быть проведено без центрифугирования. В руководстве «Methods of Soil Analysis» (1982) рекомендуется к почвенной суспензии, содержащей дитионит и цитрат натрия, добавлять флокулянты — органические вещества, способствующие коагуляции коллоидов в виде рыхлых хлопьевидных агрегатов — флокул. Железо определяют в надосадочной жидкости без предварительного фильтрования или центрифугирования суспензии.

В полученном растворе определяют концентрацию железа атомно-абсорбционным или фотометрическим методом. В последнем случае проводят разрушение органического вещества 3—5 каплями раствора H_2O_2 с массовой долей 30% или смесью (1:10:4) концентрированных кислот H_2SO_4, HNO_3 и $HClO_4$. При разрушении органического вещества 5—10 мл анализируемого раствора переносят в фарфоровую чашку, добавляют смесь кислот и

упаривают на водяной бане до осветления раствора. Раствор количественно переносят в мерную колбу и проводят анализ фотометрическим методом (см. раздел 5.7.2).

Реагенты:

1. *0,3 М раствор лимоннокислого натрия* — 88 г $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ растворяют в 1 л дистиллированной воды.

2. *1 М раствор гидрокарбоната натрия* — 84 г $NaHCO_3$ растворяют в 1 л дистиллированной воды.

3. *Насыщенный раствор хлорида натрия* — 400 г NaCl растворяют в 1 л дистиллированой воды.

7.1.3. Определение железа «аморфных» (оксалаторастворимых) соединений по Тамму

Более полную характеристику состояния железа в почвах получают определяя состав его несиликатных соединений. С этой целью в составе несиликатных соединений железа выделяют окристаллизованные и аморфные соединения.

Образование аморфных, наиболее молодых свежеосажденных соединений железа связывают с условиями, в которых может происходить восстановление Fe (III) до Fe(II), его последующее окисление, сопровождающееся образованием $Fe(OH)_3$. Так называемые окристаллизованные соединения железа формируются при старении аморфных осадков.

Аморфные соединения железа оказывают большое влияние на свойства почв. Они увеличивают уровень pH-зависимых зарядов ППК и фосфорфиксирующую способность почв. Аморфные соединения железа влияют на почвенную структуру.

Следует, однако, отметить, что выделение в составе несиликатных соединений железа окристаллизованных и аморфных условно. Установлено, что при использовании методики, принятой в России, реактивом Тамма извлекаются не только аморфные, но и кристаллические соединения железа. Тем не менее железо, извлекаемое из почв оксалатным буферным раствором ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ + + $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$) с pH 3,3, называют аморфным. По-видимому, более корректно эту группу соединений железа называть оксалаторастворимой. С помощью реактива Тамма из почвы извлекаются наиболее растворимые из определяемых по схеме Зонна минеральных соединений железа. Растворению соединений железа в реактиве Тамма способствует относительно низкое значение pH и образование устойчивых оксалатных комплексов железа. Некоторые исследователи обработку почв реактивом Тамма рекомендуют проводить в темноте, чтобы предотвратить фотохимическое восстановление Fe(III). В этом случае из почвы извлекается меньше железа. Однако и при обработке почвы реактивом

Тамма в темноте, как показывают экспериментальные исследования, из твердых фаз почв извлекаются не только аморфные, но и слабоокристаллизованные соединения железа (Водяницкий. Железистые минералы и тяжелые металлы в почвах, 1998).

7.1.3.1. Методика определения железа «аморфных» соединений

Навеску воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с диаметром отверстий 1 мм, массой 0,5 г помещают в центрифужную пробирку вместимостью 50 $см^3$ и заливают 25 мл раствора Тамма. Пробирку закрывают пробкой и содержимое взбалтывают в течение часа. Затем проводят центрифугирование до получения прозрачного центрифугата, который сливают в мерную колбу-приемник. В пробирку снова приливают 25 мл раствора Тамма, взбалтывают 1 ч, центрифугируют, центрифугат сливают в ту же колбу-приемник. При высоком содержании аморфного железа рекомендуют проводить третью обработку навески почвы раствором Тамма. В полученном прозрачном растворе, предварительно доведя объем жидкости в колбе дистиллированной водой до метки, определяют железо атомно-абсорбционным или фотометрическим методами.

Анализ можно проводить и традиционным методом фильтрования. Навеску почвы массой 1 г помещают в плоскодонную колбу вместимостью 150–250 мл, заливают 50 мл раствора Тамма. Колбу закрывают пробкой и взбалтывают 1 ч. Содержимое колбы фильтруют через сухой плотный фильтр в колбу-приемник. Затем фильтр с почвой переносят в колбу, в которой проводилось извлечение железа раствором Тамма. В колбу снова приливают 50 мл раствора Тамма, взбалтывают 1 ч и фильтруют через сухой плотный фильтр. Фильтрат часто бывает мутным, поэтому его целесообразно собирать в другую колбу-приемник и перефильтровывать до получения прозрачного фильтрата. Если необходимо, проводят третью обработку навески почвы раствором Тамма. Прозрачные фильтраты объединяют, перемешивают и определяют железо атомно-абсорбционным (предварительно доведя объем жидкости в мерной колбе до метки) или фотометрическим методом.

При фотометрическом определении железа необходимо разрушить оксалат-ионы и перешедшее из почвы в раствор органическое вещество. Для этого фильтрат количественно переносят в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане в вытяжном шкафу досуха. Край чашки рекомендуется смазать вазелином для предотвращения потерь осадка при выпаривании.

В сухом остатке разрушают оксалат-ион и перешедшее в фильтрат из почвы органическое вещество. Используют разные способы разрушения. Рекомендуется озоление сухого остатка на газовой горелке до прекращения дымления и 3—5-минутное прокаливание в муфельной печи при 400—500°. Е.В. Аринушкина (1970) считает возможным разрушение органических компонентов оксалатной вытяжки проводить царской водкой или азотной кислотой и пероксидом водорода. При этом сухой остаток обрабатывают раствором H_2O_2 с массовой долей 30% и концентрированной HNO_3 и содержимое чашки выпаривают досуха. После полного разрушения органического вещества остаток в чашке 2—3 раза обрабатывают концентрированной HCl, чтобы перевести входящие в состав осадка соли в хлориды. Затем в чашки приливают 2—3 мл концентрированной HCl, добавляют 20—30 мл горячей дистиллированной воды, чашки выдерживают на водяной бане 5—10 мин и их содержимое фильтруют через рыхлый фильтр. Фильтрат собирают в мерные колбы вместимостью 200—250 мл. Осадок на фильтре промывают горячим 1%-ным раствором HCl. Содержимое колбы доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и определяют железо.

Е.В. Аринушкина (1970) предложила способ фотометрического определения железа в вытяжке Тамма без ее выпаривания. В этом случае вытяжку Тамма собирают в мерную колбу вместимостью 200—250 мл и содержимое колбы доводят до метки водой. Аликвоту раствора (20 мл) переносят в термостойкий стакан вместимостью 100—150 мл, в него приливают 10 мл 10%-ного раствора H_2SO_4 и нагревают до 80°. В горячий раствор небольшими порциями добавляют 1 н. раствор перманганата калия до появления бурых хлопьев гидроксида марганца. Затем в стакан приливают 0,05 н. раствор щавелевой кислоты до полного растворения осадка. Содержимое стакана снова нагревают до 80° и по каплям прибавляют 0,05 н. раствор перманганата калия до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 30—60 сек. В полученном растворе определяют железо.

Н.М. Гриндель и И.В. Траггейм (1978) показали, что при фотометрическом определении железа с нитрозо-R-солью анализ можно проводить без предварительного разрушения оксалат-ионов.

Реагенты:

1. *Раствор Тамма*: в 2,5 л дистиллированной воды растворяют 31,5 г щавелевой кислоты и 62,1 г щавелевокислого аммония; полученный буферный раствор имеет pH 3,2—3,3.

7.1.3.2. Определение фракции железа, связанного с органическим веществом

Принято считать, что железо, связанное с органическим веществом, может быть извлечено из почв растворами пирофосфатов натрия или калия. В России с этой целью применяют метод, предложенный Баскомбом (1968). Железо, связанное с органическим веществом, извлекают 0,1М раствором $K_4P_2O_7$ с pH 10. Однако, как отмечено автором, пирофосфат калия извлекает из почв не только железо, связанное с органическим веществом, но и часть свежеобразованных наиболее растворимых гидроксидов железа. Растворению гидроксидов способствует образование растворимых относительно устойчивых пирофосфатных комплексов железа. Недостаточная селективность 0,1 М раствора пирофосфата калия по отношению к железу, связанному с органическим веществом, при расчете этой группы соединений по разности может привести к получению результата с отрицательным знаком.

7.1.4. Показатели группового состава соединений железа

По результатам определения валового содержания железа, железа несиликатных и железа аморфных соединений расчетным путем находят содержание железа силикатных соединений и окристаллизованных несиликатных соединений. Таким образом, в составе соединений железа выделяют:

1. Железо силикатных соединений **(Fe_c)** оценивают по разности между валовым содержанием железа ($Fe_{вал}$) и содержанием железа несиликатных соединений ($Fe_{нс}$)

$$Fe_c = Fe_{вал} - Fe_{нс}.$$

2. Железо несиликатных соединений **($Fe_{нс}$)** определяют методом Мера–Джексона.

2.1. Железо окристаллизованных соединений ($Fe_{окр}$) оценивают по разности между содержанием несиликатного железа ($Fe_{нс}$) и содержанием железа аморфных (Fe_a) соединений

$$Fe_{окр} = Fe_{нс} - Fe_a.$$

2.2. Железо аморфных соединений (Fe_a) определяют методом Тамма.

2.2.1. Железо органических аморфных соединений извлекают из почв методом Баскомба ($Fe_{орг}$).

2.2.2. Железо неорганических аморфных соединений ($Fe_{а.н.}$) оценивают по разности между содержанием железа аморфных

соединений и содержанием железа, связанного с органическим веществом,

$$Fe_{а.н.} = Fe_а - Fe_{орг}.$$

При оценке группового состава соединений железа используют не только показатели абсолютного содержания отдельных групп его соединений. Часто большую информацию можно получить по относительным величинам, которые демонстрируют соотношение отдельных групп соединений. С.В. Зонн (1982) отмечает, что относительные величины более показательны и сопоставимы, чем абсолютные содержания.

Многие исследователи отмечают, что показатели содержания как силикатного, так и несиликатного железа в почвах менее информативны, чем показатели, оценивающие соотношение этих групп соединений железа. Так, соотношение железа силикатных и несиликатных соединий используют в качестве самостоятельного показателя степени выветрелости почвенной массы. Чем меньше величины отношения $Fe_с/Fe_{нс}$, тем выше степень выраженности процессов выветривания. По соотношению относительных долей силикатного и несиликатного железа С.В. Зонн (1982) выделяет три группы почв: ферралитные, феррсиаллитные и сиаллитные.

Для диагностики почв во многих странах мира используют так называемый коэффициент Швертмана. Этот коэффициент представляет собой относительную долю «аморфного» железа от железа несиликатных соединений ($Fe_а/Fe_{нс}$). Он дает представление о соотношении железа «аморфных» и окристаллизованных соединений или о степени старения и кристаллизации свободных оксидов и гидроксидов железа. В России коэффициент Швертмана широко используют для оценки степени гидроморфизма почв гумидных ландшафтов (Зайдельман, 1991). Коэффициент растет по мере увеличения степени гидроморфизма почв.

7.2. Показатели и методы определения группового состава соединений алюминия

В почвах алюминий присутствует в почвенных растворах в виде разнообразных ионов, в ППК — в виде обменных катионов и в твердых фазах — в составе различных минералов. Алюминий является одним из химических элементов, которому в современных исследованиях уделяется повышенное внимание. С алюминием связывают формирование почвенной кислотности, способность почв к фиксации фосфатов, он токсичен для многих растений. Алюминий обладает достаточно высокой подвижностью, групповой состав его соединений и распределение алюминия в почвенном профиле используют для диагностики почв и почвенных процессов.

7.2.1. Алюминий в почвенных растворах и вытяжках из почв, методы оценки

В почвенных растворах, водных и солевых вытяжках из почв алюминий может присутствовать в виде аквакомплекса $Al(H_2O)_6^{3+}$, мономерных $[Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^{+}$ и т. п.] и полимерных $[Al_6(OH)_{12}^{6+}$, $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$ и т. п.] гидроксокомплексов и комплексов с другими неорганическими и органическими лигандами. Эти соединения алюминия обладают разными свойствами и оказывают различное влияние на почвы и растения.

В связи с этим делаются попытки раздельного определения групп соединений алюминия, присутствующих в жидких фазах почвенных систем. Один из приемов разделения соединений алюминия основан на использовании разной скорости замещения лигандов в составе различных комплексных соединений алюминия. По скорости замещения лигандов выделяют кинетически лабильные соединения алюминия, в которых реакция завершается быстро, менее чем за 1 мин, в отличие от кинетически инертных, в которых обмен лигандами происходит медленно.

К кинетически лабильным соединениям алюминия относят аквакомплекс $Al(H_2O)_6^{3+}$, мономерные гидроксокомплексы алюминия и некоторые другие мономерные комплексы; к кинетически инертным — полимерные гидроксокомплексы алюминия и его сложные комплексы с органическими соединениями.

Кинетически лабильные соединения алюминия обладают относительно более сильными кислотными свойствами и они более токсичны для растений, чем кинетически инертные соединения алюминия. Таким образом, сведения о содержании этих двух групп соединений алюминия могут быть полезны при решении многих проблем.

7.2.1.1. Методы определения кинетически лабильных соединений алюминия

Кинетически лабильные соединения алюминия могут быть определены оксихинолиновым методом при взаимодействии содержащихся в вытяжке соединений алюминия с реагентом в течение 15 сек. Общую концентрацию алюминия определяют после 30-минутного взаимодействия алюминия с оксихинолином. Концентрацию кинетически инертных соединений алюминия вычисляют по разности между общей концентрацией алюминия в растворе и концентрацией его кинетически лабильных соединений.

Фотометрическое определение алюминия с оксихинолином основано на образовании устойчивого окрашенного в желтый цвет оксихинолината алюминия. Это соединение труднорастворимо в

воде и растворимо в хлороформе и других органических растворителях. При определении соединений алюминия в вытяжках из почв его оксихинолинат экстрагируют хлороформом и измеряют оптическую плотность экстракта. Максимум светопоглощения находится в ультрафиолетовой области длин волн. Обычно оптическую плотность измеряют при длине волны 390—400 нм. По данным некоторых авторов, предел обнаружения алюминия составляет 2 мкг/л.

Основным мешающим компонентом является железо. В предлагаемой модификации метода железо не маскируют, чтобы не вызвать дополнительного нарушения химических равновесий в растворе. Концентрацию железа учитывают, измеряя оптическую плотность органической фазы при 600 нм, когда оксихинолинат алюминия практически не поглощает свет. Оптические плотности оксихинолината железа при 400 и 600 нм равны. Оптическую плотность оксихинолината алюминия находят по разности оптических плотностей, измеренных при длинах волн 400 и 600 нм. Разность оптических плотностей раствора при 400 и 600 нм пропорциональна концентрации алюминия в растворе в соответствии с законом Бера.

7.2.1.1.1. Методика определения общего содержания алюминия и кинетически лабильных его соединений в жидких фазах почвенных систем с помощью оксихинолина

Для определения кинетически лабильных соединений алюминия в делительную воронку помещают строго отмеренный с помощью пипетки с резиновой грушей или бюретки объем хлороформа (обычно 10—20 мл), аликвоту вытяжки и 5 мл 5%-ного раствора гидроксиламина солянокислого. Затем в делительную воронку с помощью мерного цилиндра быстро приливают 10 мл раствора оксихинолина. Воронку быстро закрывают пробкой и интенсивно встряхивают в течение 15 сек для экстрагирования оксихинолината алюминия. После разделения фаз экстракт (хлороформенную фазу) сливают в кювету фотоколориметра и измеряют оптическую плотность при 400 и 600 нм.

Все работы с хлороформом обязательно проводят в вытяжном шкафу!

Для определения общей концентрации алюминия в делительную воронку помещают аликвоту вытяжки и 5 мл 5%-ного раствора гидроксиламина, содержимое делительной воронки перемешивают, приливают 10 мл раствора оксихинолина, снова перемешивают и оставляют на 30 мин для завершения реакции.

Затем в воронку приливают строго отмеренный объем хлороформа (10—20 мл) и интенсивно встряхивают. Органическую фазу сливают в кювету и измеряют оптическую плотность при тех же длинах волн.

Для построения градуировочной кривой в делительные воронки помещают 0; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мл стандартного раствора, содержащего в 1 мл 0,01 мг алюминия, добавляют реагенты и проводят экстрагирование оксихинолината алюминия и измерение оптической плотности таким образом, как при определении общей концентрации алюминия в вытяжке.

Реагенты:

1. *5%-ный водный раствор гидроксиламина соляно-кислого;*
2. *Хлороформ;*
3. *Раствор оксихинолина* — навеску 8-оксихинолина массой 1,4 г растворяют в 1 л ацетатного буферного раствора, который получают растворением 11,7 г безводного ацетата натрия и 3,6 мл ледяной уксусной кислоты в 1 л дистиллированной воды.
4. *Стандартные растворы алюминия* — навеску металлического алюминия массой 0,5000 г помещают в химический стакан вместимостью 150 мл, приливают 50 мл 1 н. HCl и перемешивают, добавляют еще ≈ 5 мл кислоты до полного растворения металла. Затем содержимое стакана количественно переносят с помощью дистиллированной воды в мерную колбу вместимостью 1 л. В 1 мл этого раствора содержится 0,5 мг алюминия.

Для получения стандартного раствора с концентрацией алюминия 0,01 мг/мл 10 мл стандартного раствора с концентрацией 0,5 мг/мл помещают в мерную колбу вместимостью 500 мл и объем жидкости в колбе доводят дистиллированной водой до метки.

7.2.2. Обменный и «экстрагируемый» алюминий, методы определения

Возможность существования алюминия в виде обменных катионов в ППК явилась предметом длительной дискуссии, которую нельзя считать завершенной и в настоящее время. Считается доказанным, что ионы Al^{3+} могут находиться в обменных позициях ППК. Многие исследователи полагают, что в обменных реакциях могут участвовать и полимерные гидроксокомплексы алюминия.

Разработано большое количество модификаций методов определения обменного алюминия. Они различаются по составу и концентрации солей в растворах, с помощью которых вытесняют обменный алюминий из ППК, по соотношению почвы и раствора, времени их взаимодействия и пр.

Наиболее широко для определения обменного алюминия и в России и за рубежом применяется 1 М раствор KCl. При этом

используются разные соотношения почвы и раствора — от 1:2,5 до 1:100, разное время их взаимодействия — от 1 мин до 24 ч.

В России оценку обменной кислотности, в формировании которой участвуют ионы алюминия, проводят при отношении почва — 1 М раствор KCl, равном 1:2,5, и времени взаимодействия — 1 ч. (Виды почвенной кислотности и методы их определения рассмотрены в гл. 9.) В то же время С.В. Зонн и А.П. Травлеев в монографии «Алюминий: роль в почвообразовании и влияние на растения» (1992) при оценке группового состава соединений алюминия рекомендуют определять обменный алюминий при соотношении почвы и 1 М раствора KCl, равном 1:50, и 2-часовом взбалтывании суспензии. По мнению авторов, предлагаемый вариант метода отличается полнотой извлечения обменного алюминия, достаточно прост и производителен.

Тем не менее следует отметить, что количество обменного алюминия, извлекаемого из почв небуферными растворами, в частности 1 М KCl, зависит от pH и несопоставимо для почв с разной кислотностью. Поэтому кроме обменного алюминия проводят определение так называемого экстрагируемого алюминия, который извлекают из почв буферными растворами с фиксированным значением pH. С этой целью используют 1 М раствор ацетата аммония с pH 4,8.

В 1 М CH_3COONH_4-вытяжку переходит обменный алюминий, извлекаемый 1 М KCl, и находящиеся в межпакетном пространстве силикатов гидроксокомплексы алюминия и частично его соединения с органическим веществом, а также частично алюминий свежеосажденных гидроксидов. В сильнокислых почвах ($pH \approx 4$) содержание обменного и экстрагируемого алюминия может находиться на одном уровне в связи с относительно высокой растворимостью соединений алюминия в кислой среде.

7.2.2.1. Методика определения обменного алюминия по Зонну и Гахамани

Навеску воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с диаметром отверстий 1 мм, массой 2 г помещают в сухую плоскодонную колбу вместимостью 250 мл и заливают 100 мл 1 М раствора KCl. Суспензию встряхивают в течение 2 ч, а затем фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу-приемник. Мутный фильтрат перефильтровывают. В прозрачном фильтрате определяют алюминий атомно-абсорбционным или фотометрическим методом.

Реагенты:

1 М раствор KCl: 75 г хлорида калия растворяют в 1 л дистиллированной воды.

7.2.2.2. Методика определения «экстрагируемого» алюминия

Навеску воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с диаметром отверстий 1 мм, массой 1 г помещают в сухую плоскодонную колбу вместимостью 250 мл и заливают 50 мл 1 М раствора CH_3COONH_4 с pH 4,8. Суспензию взбалтывают в течение 2 ч, фильтруют и в фильтрате определяют алюминий атомно-абсорбционным или фотометрическим методом.

Реагенты:

Ацетатный буферный раствор (1 М CH_3COONH_4, pH 4,8) может быть приготовлен из уксусной кислоты и аммиака. К 500–600 мл дистиллированной воды приливают 108 мл 98%-ного раствора уксусной кислоты и 75 мл 25%-ного раствора аммиака. Объем жидкости доводят дистиллированной водой до 1 л и перемешивают.

Для приготовления буферного раствора могут быть использованы уксуснокислый аммоний и уксусная кислота. В этом случае 77 г ацетата аммония растворяют в дистиллированной воде, приливают 50 мл 98%-ного раствора CH_3COOH, доводят дистиллированной водой до 1 л.

Значение pH растворов проверяют потенциометрическим методом. Если pH не соответствует 4,8, то к раствору добавляют аммиак или уксусную кислоту.

7.2.3. Соединения алюминия в твердых фазах. Показатели и приемы оценки их группового состава

В твердых фазах почв алюминий представлен соединениями, различающимися по структуре, составу и свойствам. Он входит в состав алюмосиликатов — полевых шпатов, слюд, некоторых амфиболов и пироксенов, слоистых алюмосиликатов группы каолинитов, смектитов, гидрослюд, вермикулитов, хлоритов. В ходе выветривания и почвообразования алюминий образует ряд характерных для почв соединений, основу которых составляют оксиды и гидроксиды алюминия — главным образом гиббсит и аморфный гидроксид. Кроме свободных оксидов и гидроксидов в почвах могут присутствовать рентгеноаморфные аллофаны ($[nSiO_2 \cdot mAl_2O_3] \cdot H_2O$) и имоголит, которые сходны по составу и оказывают существенное влияние на свойства почв.

В групповом составе соединений алюминия, так же, как и железа, определяют силикатные соединения алюминия и содержание несиликатных, или «свободных», его соединений. В составе несиликатных соединений алюминия делаются попытки раздельно оценить содержание окристаллизованных и аморфных его соединений, в составе аморфных соединений выделяют фракцию

алюминия, связанного с органическим веществом. Для определения группового состава соединений алюминия часто используют методы, разработанные для исследования состава соединений железа.

7.2.3.1. Методы определения алюминия несиликатных соединений

При проведении анализа экспериментально определяют содержание несиликатных соединений алюминия, а содержание силикатных соединений находят по разности.

Для определения несиликатных соединений алюминия применяют метод Мера и Джексона (см. раздел 7.1.2). Однако многие исследователи отмечают, что этим методом алюминий несиликатных соединений извлекается не полностью. Предлагался прием извлечения несиликатных соединений алюминия, основанный на применении гидросульфита натрия в смеси с реактивом Тамма. Он назван комбинированным, так как основан на принципах методов Мера–Джексона и Тамма. Использовались методы, основанные на обработке почв растворами NaOH. Все эти методы требуют дополнительной проверки. В работе С.В. Зонна и А.И. Травлеева (1992) приведены методики определения алюминия несиликатных соединений комбинированным и щелочным методами Дюшофура–Сушье.

Исследования С.В. Зонна и А.И. Травлеева (1992) показали перспективность применения щелочного метода Дюшофура–Сушье для извлечения несиликатных соединений алюминия. Этот метод позволяет извлекать значительные количества окристаллизованных соединений и слабо затрагивает алюминий силикатов.

7.2.3.1.1. Методика определения алюминия несиликатных соединений по Дюшофуру–Сушье (Зонн, Травлеев, 1992)

В коническую колбу помещают 1–2 г почвы и приливают 100 мл 1 М раствора NaOH. Колбу в течение 4 ч выдерживают на водяной бане при температуре 60°, перемешивая содержимое колбы круговыми движениями каждые 30 мин. Затем содержимое колб фильтруют и в фильтрате определяют алюминий атомно-абсорбционным методом или после разрушения органического вещества — фотометрическим методом.

7.2.3.2. Определение алюминия «аморфных» соединений

Алюминий «аморфных» соединений извлекают из почв реактивом Тамма в соответствии с методикой, изложенной в разделе 7.1.3.

7.2.3.3. Фракция алюминия, связанного с органическим веществом

С.В. Зонн и А.П. Травлеев (1992) отмечают, что предложено много приемов извлечения из почв соединений алюминия, связанного с органическим веществом. Однако селективность и полнота извлечения этих соединений алюминия недостаточно обоснованы. Авторы в своих исследованиях для извлечения из почв алюминия, связанного с органическим веществом, использовали метод Баскомба (см. раздел 7.1.3.2).

7.3. Показатели и приемы оценки группового состава соединений фосфора в почвах

Сведения о групповом составе соединений фосфора используют при исследовании химии и генезиса почв, при оценке их плодородия и трансформации соединений фосфора в почвах.

Схемы определения состава неорганических соединений фосфора основаны на извлечении фосфатов, присутствующих в почвах в виде фосфатов кальция, алюминия и железа. В некоторых методах предусмотрено определение фосфатов, окклюдированных внутри кристаллических решеток оксидов железа. Разработано большое число методов фракционирования почвенных фосфатов.

Кроме того, при изучении состояния фосфатов в почвах проводят идентификацию соединений, растворение или образование которых контролирует концентрацию фосфатов в жидких фазах почв и почвенных суспензий. Для этого определяют концентрацию фосфатов в жидких фазах исследуемых почвенных систем и сопоставляют ее с теоретической растворимостью фосфатов, рассчитанной по величинам произведений растворимости химических соединений. Диаграммы растворимости различных фосфатов в координатах: отрицательный логарифм активности $H_2PO_4^-$ или HPO_4^{2-} — pH приведены на рис. 20. Диаграммы показывают, что растворимость фосфатов алюминия и железа и фосфатов кальция по-разному зависит от изменения pH. В частности, с уменьшением pH растворимость фосфатов кальция увеличивается, а фосфатов алюминия и железа падает. Диаграммы растворимости фосфатов алюминия и железа, демонстрирующие

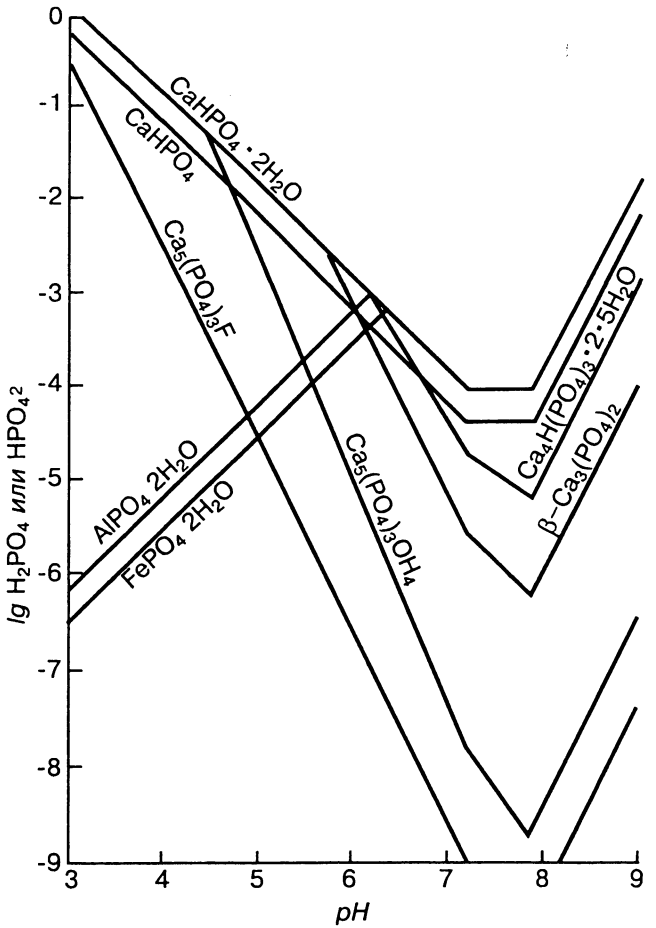


Рис. 20. Диаграмма растворимости фосфатов (по Lindsay, 1979).

увеличение концентрации фосфатов в растворе при увеличении pH, позволяют наглядно объяснить увеличение подвижности и доступности фосфатов растениям при известковании и повышении pH кислых почв.

Экспериментальные исследования и расчеты показали, что концентрация фосфатов в жидких фазах дерново-подзолистых, желтоземно-подзолистых почв и красноземов соответствует растворимости варисцита ($AlPO_4 \cdot 2H_2O$), серых лесных почв и черноземов — растворимости гидроксилапатита [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$], концентрация фосфатов в жидких фазах каштановых почв и сероземов соответствует растворимости гидроксилапатита и октакальцийфосфата $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$ (Гинзбург. Фосфор основных типов почв, 1981).

7.3.1. Методы определения группового состава соединений фосфора в почвах

В отличие от фракционирования соединений железа и алюминия, когда каждую их группу определяют из отдельной навески почвы, определение группового состава соединений фосфора проводят в большинстве случаев в одной и той же навеске.

В процессе анализа одну и ту же навеску почвы последовательно обрабатывают химическими реагентами разного состава, каждый из которых предположительно извлекает одну из групп соединений фосфора. Однако, как уже отмечалось, интерпретация полученных результатов достаточно сложна. Трудно установить избирательность реагента по отношению к той или иной группе фосфатов. Кроме того, часть извлеченного фосфора может подвергаться процессам вторичного поглощения другими почвенными компонентами во время процедуры извлечения фосфора из почвы. Поэтому количество фосфатов, извлеченное из почвы реагентом, не всегда отражает все содержание определяемой группы соединений фосфора в почве.

В России для фракционирования почвенных фосфатов наиболее часто используют методы Чирикова, Чанга–Джексона, Гинзбург–Лебедевой. Их подробное описание приведено К.Е. Гинзбург в книге «Агрохимические методы исследования почв» (1975).

Ф.В. Чириков (1939, 1956) групповой состав соединений фосфора предложил определять обрабатывая навески почвы растворами кислот с возрастающими константами диссоциации — раствором угольной кислоты, 0,5 М раствором уксусной кислоты и 0,5 н. раствором соляной или серной кислоты. Принято считать, что угольная кислота извлекает из почвы фосфаты щелочных металлов и аммония, гидрофосфаты кальция и магния и частично свежеосажденные фосфаты кальция и магния. Уксусная кислота извлекает разноосновные фосфаты кальция и частично фосфат алюминия. Сильные кислоты (HCl, H_2SO_4) в основном извлекают высокоосновные фосфаты кальция типа апатита, разноосновные фосфаты алюминия и железа.

После обработки почв соляной кислотой фосфор органических соединений и оставшиеся в почвах фосфаты алюминия и железа извлекают 3 М раствором NH_4OH. Принято считать, что фосфор остатка почвы представлен в основном фосфатами невыветрившихся минералов и трудногидролизуемыми соединениями фосфора с гумусовыми кислотами (Гинзбург, 1975).

Метод Чанга и Джексона (Chang and Jackson, 1957) основан на последовательной обработке навески почвы различными по составу растворителями, каждый из которых извлекает определенные группы соединений фосфора. Авторы рекомендуют

обрабатывать 1 г почвы 50 мл соответствующего экстрагирующего раствора. Сначала навеску почвы обрабатывают 1 М раствором NH_4Cl для удаления из почвы водорастворимых и рыхлосвязанных соединений фосфора и обменного кальция. Затем ту же самую навеску почвы обрабатывают нейтральным 0,5 М раствором NH_4F, определяя фосфаты алюминия. Для извлечения фосфатов железа используют 0,1 М раствор NaOH. Группу фосфатов кальция извлекают последующей обработкой навески почвы 0,5 н. раствором серной кислоты.

Затем навеску почвы обрабатывают 0,3 М раствором цитрата натрия с добавлением дитионита натрия, извлекая восстановленно-растворимые фосфаты, связанные с оксидами железа.

Навески почв, богатых оксидами железа, снова обрабатывают раствором фторида аммония для извлечения окклюдированных фосфатов алюминия. При анализе других почв навеску обрабатывают 0,1 М NaOH для извлечения окклюдированных фосфатов алюминия—железа. В книге «Агрохимические методы исследования почв» приведено несколько видоизмененное описание метода Чанга и Джексона. В частности, вместо нейтрального предложено использовать раствор фторида аммония с pH 8,5.

К.Е. Гинзбург и Л.С. Лебедева (1975) внесли изменения в методику Чанга и Джексона. В состав некоторых извлекающих фосфор растворов они ввели молибдат аммония, считая, что образование фосфорно-молибденовой гетерополикислоты снижает переосаждение фосфатов в процессе приготовления вытяжек. Метод рекомендуется для анализа любых почв, кроме торфяно-болотных.

Группу, в состав которой традиционно относят фосфаты щелочных металлов и аммония, гидрофосфаты и свежеосажденные фосфаты кальция и магния и частично фосфаты двухвалентного железа, извлекают раствором сульфата и молибдата аммония. К.Е. Гинзбург (1981) отмечает, что эта группа включает водорастворимые фосфаты. Действительно, фосфаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. Однако трудно предположить, что эти соединения присутствуют в почвах. Фосфат-ион, взаимодействуя с почвенными компонентами, легко образует труднорастворимые фосфаты кальция, алюминия или железа. Как уже отмечалось выше, концентрация фосфатов в жидких фазах почвенных систем соответствует растворимости именно труднорастворимых фосфатов. Поэтому нельзя считать установленным наличие легкорастворимых фосфатов натрия, калия и аммония в составе соединений, извлекаемых из почв сульфатом аммония.

Раствор, содержащий ацетат аммония, уксусную кислоту и молибдат аммония, применяют для извлечения разноосновных фосфатов кальция (ди-, три-, октакальцийфосфатов и др.) и фос-

фатов двухвалентного железа. Затем, так же, как и в методе Чанга–Джексона, навеску почвы последовательно обрабатывают раствором фторида аммония, извлекая фосфаты алюминия. Далее раствором гидроксида натрия извлекают фосфаты железа и фосфор органических соединений и, наконец, раствором серной кислоты — высокоосновные фосфаты кальция. В остатке почвы содержатся фосфаты невыветрившихся минералов материнской породы и трудногидролизуемые соединения фосфора с гумусовыми кислотами.

Более поздние исследования выявили недостатки в приемах и трактовке результатов фракционирования неорганических фосфатов. Было показано, что фторид аммония не позволяет надежно разделить фосфаты алюминия и фосфаты железа в почвах. Возникают трудности с интерпретацией результатов анализа сильно удобренных почв. Образование фторида кальция в процессе обработки раствором NH_4F карбонатных почв может привести к недооценке фосфатов железа и алюминия и переоценке фосфора, окклюдированного оксидами и гидроксидами железа и кислоторастворимых фосфатов кальция. Поэтому из процедуры фракционирования фосфора, рекомендуемой «Methods of soil analysis» (1982), обработка почвы раствором фторида аммония исключена. Предложена другая, более простая и обоснованная схема фракционирования неорганических фосфатов. Она включает обработку (1) навески почвы 0,1 М NaOH для извлечения неокклюдированного фосфора, связанного с алюминием и железом (фосфатов алюминия и железа). Затем навеску почвы обрабатывают (2) растворами 1 М NaCl и цитрат-гидрокарбоната натрия для извлечения фосфора, сорбированного карбонатами во время предыдущей экстракции 0,1 М раствором NaOH. Следующей обработкой (3) раствором цитрата и гидрокарбоната натрия с добавлением дитионита натрия извлекают фосфор, окклюдированный оксидами и гидроксидами железа. Последней обработкой 1 н. HCl (4) извлекают фосфор, связанный с кальцием. В «Methods of soil analysis» (1982) отмечается, что эта процедура фракционирования дает более совершенное разделение фосфатов алюминия и железа, фосфора окклюдированного внутри оксидов и гидроксидов железа, извлекаемого растворами, содержащими восстановители, и фосфатов, связанных с кальцием, особенно при анализе карбонатных почв.

Количественное определение фосфатов в вытяжках осуществляется фотометрическим методом по фосфорно-молибденовой гетерополикислоте.

ГЛАВА 8

ПОКАЗАТЕЛИ И СПОСОБЫ ОЦЕНКИ ПОДВИЖНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ

Состояние легкорастворимых солей в почвах (см. гл. 6) характеризуют с помощью показателей, которые позволяют получить представление о возможной концентрации солей в почвенных растворах, составе и содержании (количестве вещества) солей в почвах. Уровни этих показателей получают при анализе почвенных растворов, фильтратов из насыщенных водой почвенных паст и водных вытяжек. Таким образом, при исследовании легкорастворимых солей методы, в основе которых лежит взаимодействие почвы с водой, используются как для оценки концентрации компонента в жидкой фазе, так и для оценки его содержания в твердых фазах.

Однако многие химические элементы в почвенных условиях в виде легкорастворимых солей существовать не могут в связи с тем, что легко гидролизуются и выпадают в осадок в виде гидроксида или образуют труднорастворимые соединения, взаимодействуя с почвенными компонентами. В этих случаях концентрация химических элементов в почвенных растворах и в водных вытяжках связана не с количеством их легкорастворимых солей, а с растворимостью труднорастворимых соединений, ионообменными и другими процессами. Поэтому, характеризуя состояние химических элементов в почвах, оценивая их концентрацию в жидких фазах, способность к миграции и доступность растениям, определяют специальные показатели их подвижности в почвах.

8.1. Понятия и показатели

Термин «подвижность» трактуется в литературе по почвоведению неоднозначно, хотя он применялся Н.М. Сибирцевым по отношению к почвенным компонентам еще в прошлом веке. Подвижность иногда отождествляют с растворимостью соединений; некоторые исследователи понимают под подвижностью долю химического элемента, переходящего из почвы в вытяжку, от его валового содержания и т.п.

В настоящем издании *подвижность химических элементов в почвах* рассматривается как их способность переходить из твердых фаз почвы в жидкую. Показатели подвижности химических элементов в почвах предложены и теоретически обоснованы в работах отечественных и зарубежных исследователей (Карпинский и др., 1955,1958; Aslyng, 1954 и др.). Подвижность характеризуют показателями, позволяющими получить представление: 1) о концентрации (активности) компонента в жидкой фазе почвы, 2) о содержании соединений, способных переходить из твердых фаз почвы в жидкую и обеспечивать в ней свойственную почвенной системе концентрацию компонента, 3) о потенциальной буферной способности почвы (ПБС) противостоять изменению концентрации химического компонента в жидкой фазе при изменении внешних условий, выносе или поступлении компонента в почву.

В качестве показателей, характеризующих состояние химического элемента в жидкой фазе почвы, рассматривают его концентрацию (активность) в почвенных растворах или в близких к ним по составу вытяжках (водных или солевых с низкой концентрацией электролита) или рассчитывают химический потенциал — мольное изменение энергии Гиббса. В практике исследования почв определяют фосфатный, известковый, калийный, магниевый, аммониевый, нитратный и другие потенциалы. Их расчет основан на представлениях о доминирующем процессе, который контролирует концентрацию химического элемента в жидкой фазе почвы. Так, расчет калийного потенциала основан на оценке ионообменных равновесий, расчет фосфатного потенциала — на оценке процессов осаждения—растворения фосфатов.

Содержание или резерв соединений, которые способны переходить из твердых фаз в жидкую и обеспечивать в ней свойственный почвенной системе уровень концентрации элемента, может быть определен изотопнообменным методом, с помощью ионообменных смол или водной вытяжки, полученной при широком отношении почва—вода. Кроме того, для этой цели могут быть использованы менее строгие приемы, основанные на извлечении элемента водными растворами солей, кислот, оснований, комплексообразующих веществ и др. Например, для определения содержания подвижных соединений фосфора в почвах используют методы Кирсанова, Чирикова, Труога, Ониани, Эгнера–Рима–Доминго и др.

По отношению к рассмотренным показателям — концентрации химического элемента в жидкой фазе и содержанию его подвижных соединений в почве — часто употребляют термины «фактор интенсивности» и «фактор емкости» (Карпинский, 1955, 1958; Lindsay, 1979). Уровни факторов интенсивности оценивают единицами измерения концентрации химического элемента в растворе (мг/л, ммоль/л), уровни фактора емкости — единицами измерения массы или количества вещества химического элемента

в массе почвы (мг/100 г или кг почвы, ммоль/100 г или кг почвы). Условно можно провести некоторую аналогию между факторами интенсивности и емкости и интенсивными и экстенсивными величинами. Интенсивные величины не зависят от объема, массы системы (например, температура, концентрация); экстенсивные величины от размера системы зависят. Хотя представления о факторах интенсивности и емкости разрабатывались при исследовании кислотности, состояния фосфатов и калия в почвах, они могут быть применены и к другим элементам.

Для оценки возможной концентрации фосфатов в жидких фазах почв или для оценки степени подвижности фосфатов (фактора интенсивности) принято анализировать водные, 0,03 н. K_2SO_4 и 0,01 М $CaCl_2$-вытяжки из почв. Существенным преимуществом практического использования солевых вытяжек по сравнению с водными является возможность получения прозрачных фильтратов при анализе любых почв. Эти вытяжки используют при оценке степени подвижности фосфатов подзолистых и серых лесных почв, а также некарбонатных черноземов. При анализе этих почв для определения запасов подвижных фосфатов может быть применен метод Кирсанова.

Понятие о потенциальной буферной способности почвы по отношению к отдельным почвенным свойствам, по-видимому, введено С.М. Драчевым (1928). Обобщая исследования о мобильности фосфатов в почвах, он писал, что значительно более интересным представляется определение не концентрации фосфатов в почвенном растворе, а способность почвы поддерживать эту концентрацию на известном уровне по мере потребления фосфатов биологическими агентами. Это свойство почвы можно обозначить как буферность почвы в отношении фосфатов.

Потенциальную буферную способность почвы часто оценивают по соотношению факторов емкости (Q) и интенсивности (ПБС = Q/I), которые в свою очередь находят по изотермам сорбции (Гинзбург, 1981; Медведева, 1975). Обзор литературы и теоретическое обоснование применения химических потенциалов и показателей буферности почв с позиций химической термодинамики даны Н.А. Канунниковой (1989).

Сопряженное рассмотрение указанной совокупности показателей позволяет получить наиболее полную информацию о подвижности химического элемента в почве и может служить основой оценки возможной миграции элемента, поглощения почвами, доступности растениям.

Правомерность использования солевых с низкой концентрацией электролита и кислотных вытяжек для оценки возможной концентрации химического компонента в жидкой фазе и его запасов в твердых фазах рассмотрим на примере подвижности фосфатов в почвах.

8.2. Оценка подвижности почвенных фосфатов

Фосфаты в почвах присутствуют в виде труднорастворимых соединений. Легкорастворимые фосфаты в почвах, как правило, существовать не могут, так как реагируют со многими почвенными компонентами с образованием труднорастворимых соединений. Поэтому допустим, что концентрация фосфатов в жидких фазах почв, водных и солевых (с низкой концентрацией электролитов) почвенных суспензий ограничивается образованием—растворением труднорастворимых соединений. Для идентификации этих соединений по составу вытяжек из почв рассчитаем гипотетические произведения растворимости индивидуальных химических соединений и сопоставим их с термодинамическими значениями. Если эти величины соответствуют друг другу, то можно полагать, что данное соединение участвует в равновесии твердые фазы почвы — раствор и ограничивает концентрацию химического элемента в исследуемой жидкой фазе почвенной системы.

Результаты исследований показали, что концентрация фосфатов в 0,01 М $CaCl_2$-вытяжках из дерново-подзолистых почв соответствует растворимости фосфата алюминия и гидрофосфата марганца. Гипотетические произведения растворимости этих соединений, рассчитанные по составу вытяжек, соответствуют термодинамическим значениям. При подкислении до pH вытяжек, равных 4, процесс, контролирующий концентрацию фосфатов в вытяжке, остается прежним, т.е. запас фосфатов алюминия и марганца обеспечивает формирование насыщенного раствора этих соединений и в более кислой среде, чем та, которая была свойственна почвенным суспензиям до их подкисления.

Однако при определении содержания фосфатов методом Кирсанова 0,2 н. HCl-вытяжки из почв оказываются ненасыщенными растворами по отношению к гидрофосфату марганца и фосфатам алюминия и железа. Это позволяет заключить, что весь запас относительно подвижных фосфатов извлекается из почв 0,2 н. HCl.

Полученные результаты показывают, что сопряженный анализ 0,01 М $CaCl_2$ и 0,2 н. HCl-вытяжек из почв позволяет дать сравнительную оценку возможной концентрации фосфатов в жидких фазах почв и запасов тех почвенных фосфатов, которые эту концентрацию в жидких фазах почв обеспечивают. Таким образом, эти показатели позволяют получить представление о подвижности фосфатов в некарбонатных горизонтах почв.

Возможности практического использования факторов интенсивности и емкости рассмотрим на примере оценки подвижности и доступности растениям фосфора некарбонатных черноземов. Для оценки подвижности фосфатов в почвах определяли их концентрацию в 0,03 н. K_2SO_4-вытяжке (метод Карпинского—

Замятиной) и содержание подвижных соединений фосфора, извлекая их из почвы 0,2 н. HCl по методу Кирсанова. Доступность фосфора растениям оценивали в условиях вегетационных опытов по отзывчивости сельскохозяйственных культур на фосфорные удобрения и по выносу фосфора из почвы растениями.

При сравнении сильновыщелоченных тяжелосуглинистых черноземов, в разной степени удобрявшихся фосфором, в условиях вегетационных опытов наблюдается одинаково хорошее соответствие урожая овса, эффективности фосфорных удобрений и выноса фосфора растениями как с концентрацией фосфора в солевой вытяжке, так и с содержанием кислоторастворимых соединений фосфора, которое было определено методом Кирсанова.

Иная картина наблюдается при оценке подвижности фосфатов в разных генетических горизонтах почв или в черноземах разных подтипов. В табл. 14 приведены результаты вегетационного опыта, который был заложен на черноземах разных подтипов. Эти почвы различались по запасам подвижных фосфатов, но имели одинаково низкую концентрацию фосфора в солевой вытяжке.

Результаты опыта показали, что урожаи овса находятся в соответствии с низкой концентрацией фосфора в солевых вытяжках и не зависят от содержания его кислоторастворимых соединений (запаса подвижных соединений). На всех почвах наблюдалась высокая прибавка урожая при внесении фосфорных удобрений.

В то же время урожай гречихи — культуры, способной усваивать труднорастворимые фосфаты, напротив, соответствовал содержанию кислоторастворимого фосфора в исследуемых почвах и не зависел от концентрации фосфора в водных и солевых вытяжках из почв.

Таблица 14

Подвижность фосфора и урожай овса и гречихи в вегетационном опыте (зерно/общая масса)

Почва	Подвижность фосфора		Овес			Гречиха		
	концентрация в 0,03 н. K_2SO_4 вытяжке, мг/л	запасы, мг/100 г почвы, по Кирсанову	урожай, г/сосуд		прибавка урожая от P, %	урожай, г/сосуд		прибавка урожая от P, %
			NK	NPK		NK	NPK	
Сильно выщелоченный чернозем	0,004	1,5	4,8 11,8	14,2 30,1	196	6,5 22,3	16,2 41,0	150
Обыкновенный чернозем	0,009	4,6	6,0 18,0	16,1 35,4	168	—	—	—
Выщелоченный карбонатно-мицелярный чернозем	0,004	10,9	3,1 10,4	7,9 22,3	155	12,6 39,0	11,8 34,8	−6

Таким образом, при исследовании подвижности и доступности растениям почвенных фосфатов наибольшую информацию можно получить при определении, по крайней мере, двух показателей подвижности, один из которых дает представление о возможной концентрации фосфатов в жидкой фазе почвы, другой — о содержании его подвижных соединений в твердых фазах.

Однако при производственных обследованиях территорий подвижность химических элементов в почвах характеризуют, как правило, одним показателем — фактором емкости, оценивающим содержание подвижных соединений химического элемента в почве.

Для определения содержания подвижных соединений фосфора в почвах используют разнообразные методы. Они различаются по составу растворов, которыми извлекают фосфор из почвы. В методе Кирсанова предусмотрено извлечение фосфатов 0,2 н. раствором HCl при соотношении почва — раствор, равном 1:5; в методе Труога — 0,002 н. раствором H_2SO_4 при соотношении почвы и раствора, равном 1:200; в методе Чирикова — 0,5 М раствором уксусной кислоты при отношении почвы и раствора 1:25; в методе Мачигина — 1%-ным раствором $(NH_4)_2CO_3$ при отношении почвы к раствору 1:20; в методе Олсена — 0,5 н. раствором $NaHCO_3$ при отношении почва — раствор 1:20. Предложены методы определения содержания подвижных соединений фосфора с использованием более сложных по составу многокомпонентных растворов. Например, в методе Эгнера—Рима—Доминго используется буферный раствор с pH 3,7, содержащий молочную и уксусную кислоты и ацетат аммония. Каждый из методов имеет свою сферу применения. Метод Кирсанова, например, не используют при анализе карбонатных почв, тогда как методы Мачигина и Олсена разработаны специально для анализа этих почв.

Во всех случаях количественное определение фосфатов в вытяжках проводят фотометрическим методом, основанным на образовании фосфорно-молибденовой гетерополикислоты (см. раздел 5.11).

Основываясь на сопоставлении запасов подвижных соединений фосфора в почвах с урожаями сельскохозяйственных культур и их отзывчивостью на внесение фосфорных удобрений для каждого из методов установлены граничные содержания подвижных фосфатов, которые соответствуют той или иной обеспеченности почв фосфатами.

8.2.1. Методы оценки степени подвижности фосфатов (фактора интенсивности)

Степень подвижности фосфатов оценивают различными способами — по концентрации фосфат-ионов в водных или близких к ним по составу солевых вытяжках, по активности фосфат-ионов

($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}) в вытяжках или по величине фосфатного потенциала (0,5 pCa + pH_2PO_4).

Формально фосфатный потенциал выражает произведение растворимости монокальцийфосфата (дигидроортофосфата кальция) — $Ca(H_2PO_4)_2$. Он характеризует возможность перехода фосфат-ионов из твердых фаз почвы в почвенный раствор. Фосфатный потенциал рассчитывают по результатам анализа 0,01 М $CaCl_2$-вытяжек из почв.

В связи с тем что состояние фосфат-ионов зависит от pH, предложены уравнения для расчета фосфатных потенциалов, справедливых для разных интервалов pH (Канунникова, 1989). Например, для pH 8 предложено использовать уравнение:

$$Ф.п. = 9/10\ pCa + 1/5\ pH_2PO_4^- + 4/5\ pH_2PO_4^{2-}.$$

В кислых почвах концентрация фосфат-ионов может контролироваться растворением фосфатов железа или алюминия, а не фосфатов кальция. Расчет фосфатного потенциала рекомендуется проводить по уравнениям:

$$Ф.п. = 1/3\ Fe + pH_2PO_4^- \text{ или } 1/3\ pAl + pH_2PO_4^{2-}.$$

В то же время степень подвижности фосфатов оценивают, определяя концентрацию фосфатов в водных, 0,03 н. K_2SO_4 или 0,01 М $CaCl_2$-вытяжках из почв. Концентрацию фосфатов в вытяжках определяют фотометрическим методом по интенсивности окраски синей фосфорно-молибденовой гетерополикислоты. Результаты анализа выражают числом миллиграммов фосфора в литре вытяжки или, если необходимо, числом молей (миллимолей) в литре.

8.2.1.1. Методика определения концентрации фосфатов в 0,03 н. K_2SO_4-вытяжках (по Карпинскому—Замятиной)

Навеску почвы массой 20,0 г помещают в сухую колбу или другую емкость вместимостью 250 мл. К почве с помощью мерного цилиндра приливают 100 мл 0,03 н. раствора K_2SO_4. Содержимое колбы взбалтывают 5 мин и фильтруют через складчатый фильтр в сухую коническую колбу. Чтобы получить прозрачные фильтраты, на фильтр переносят как можно больше почвы. Первые порции фильтрата могут опалесцировать, их перефильтровывают. Вытяжка должна быть прозрачной.

В полученной 0,03 н. K_2SO_4-вытяжке определяют концентрацию фосфатов. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 20—40 мл вытяжки. В колбу добавляют 8 мл реагента Б (см. раздел 5.11). Объем жидкости в колбе доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 630—882 нм.

Перед окрашиванием анализируемого раствора необходимо приготовить шкалу стандартных растворов для получения градуировочной кривой. С этой целью в мерные колбы вместимостью 50 мл приливают по 2 мл 0,6 н. K_2SO_4, что обеспечит концентрацию сульфата калия в находящемся в колбе растворе приблизительно такую же, какую получают при анализе 40 мл K_2SO_4-вытяжки. Затем в каждую из колб с помощью бюретки приливают стандартный раствор с содержанием фосфора 0,005 мг P в 1 мл. В колбы добавляют 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 и 10,0 мл стандартного раствора. В колбы приливают дистиллированную воду приблизительно до объема 35—40 мл, реагент Б. Содержимое колб тщательно перемешивают, через 10 мин измеряют оптическую плотность и строят градуировочную кривую в координатах: оптическая плотность — количество фосфора в мерной колбе. По градуировочной кривой находят концентрацию фосфора в анализируемых растворах. Результаты анализа выражают в мг/л:

$$\text{P, мг/л} = \frac{c_P\ 1000}{V_{ал}},$$

где $V_{ал}$ — объем аликвоты вытяжки, мл; c_p — число миллиграммов фосфора в мерной колбе, мг/объем мерной колбы.

Реагенты:

0,03 н. раствор K_2SO_4. Для получения 0,03 н. раствора K_2SO_4 рекомендуют (Пособие по проведению анализов почв и составлению агрохимических картограмм, 1969) сначала приготовить 0,6 н. K_2SO_4, растворяя при нагревании 52,3 г K_2SO_4 в дистиллированной воде. Если необходимо, раствор фильтруют и доводят его объем до 1 л в мерной колбе. С помощью пипетки 50 мл 0,6 н. раствора K_2SO_4 помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят дистиллированной водой до метки, получая 0,03 н. раствор сульфата калия. В связи с тем что во многих случаях концентрация фосфатов в 0,03 н. K_2SO_4-вытяжках низкая, необходима проверка реактивов и фильтров на отсутствие в них фосфатов.

Способы приготовления остальных реагентов см. раздел 5. 11.

8.2.1.2. Методика определения концентрации фосфатов в 0,01 М $CaCl_2$-вытяжке

0,01 М $CaCl_2$-вытяжки получают таким же образом, как и 0,03 н. K_2SO_4-вытяжки. Шкалу стандартных растворов готовят на 0,01 М растворе $CaCl_2$.

Реагенты:

0,01 М раствор $CaCl_2$. Для получения 0,01 М $CaCl_2$ сначала готовят более концентрированный запасной 1 М раствор $CaCl_2$.

Для приготовления растворов может быть использована соль $CaCl_2 \cdot 6\ H_2O$ — 219,1 г соли растворяют в 1 л дистиллированной воды. Однако в связи с гигроскопичностью хлорида кальция в полученном запасном растворе определяют концентрацию кальция комплексонометрическим, пламенно-фотометрическим или атомно-абсорбционным методами.

Чтобы приготовить рабочий 0,01 М раствор $CaCl_2$, берут такой объем запасного раствора, который содержит 10 ммоль кальция, и разбавляют его дистиллированной водой до 1 л. Предположим, было установлено, что запасной раствор имеет концентрацию кальция не 1,0, а 0,955 моль/л. Тогда для приготовления 1 л 0,01 М $CaCl_2$ нужно взять 10,5 мл 0,955 М раствора $CaCl_2$. Действительно, в 10,5 мл раствора с концентрацией $CaCl_2$ 0,955 моль/л содержится 10 ммоль $CaCl_2$ и, если их разбавить до литра, получим 0,01 М раствор $CaCl_2$.

Способы приготовления остальных реагентов см. раздел 5.11.

8.2.2. Оценка запасов подвижных фосфатов по методу Кирсанова

Для определения запасов подвижных соединений фосфора в почвах (фактора емкости) может быть использован метод Кирсанова. Метод основан на извлечении фосфатов из почв 0,2 н. HCl. Его используют при анализе подзолистых, серых лесных и других некарбонатных почв. При анализе минеральных почвенных горизонтов применяют отношение почвы к кислоте, равное 1:5, при анализе органогенных горизонтов — отношение, равное 1:50. В связи с тем что извлечение фосфатов зависит от температуры, в ГОСТе 26207–84 рекомендуется проводить анализ при температуре экстрагирующего раствора (18 ± 3)°С.

8.2.2.1. Методика определения фосфатов по Кирсанову

Навеску почвы массой 10,0 г помещают в сухую коническую колбу или другую емкость, в колбу приливают 50 мл 0,2 н. HCl. Содержимое колбы перемешивают 1 мин, оставляют на 15 мин и суспензию фильтруют.

В зависимости от содержания фосфатов 2–5 мл фильтрата помещают в мерную колбу вместимостью 50(100) мл. В колбу добавляют дистиллированную воду приблизительно до половины ее объема и содержимое перемешивают круговыми движениями. Затем в колбу приливают 8(16) мл реагента Б (см. раздел 5.11), приливают дистиллированную воду до метки, закрывают проб-

кой и тщательно перемешивают. Спустя 10 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 630 нм.

Для получения градуировочной кривой в мерные колбы вместимостью 50(100) мл приливают 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 мл стандартного раствора с концентрацией фосфора 0,005 мг Р в 1 мл. В колбы приливают дистиллированную воду приблизительно до половины ее объема и реагент Б. Содержимое колб тщательно перемешивают, через 10 мин измеряют оптическую плотность. По градуировочной кривой находят концентрацию фосфора в анализируемых растворах. Результаты анализа выражают числом миллиграммов Р в 100 г почвы:

$$\text{Р, мг/100 г} = \frac{c_P V_0 100}{V_{ал} m},$$

где $V_{ал}$ — объем аликвоты вытяжки, мл; V_0 — общий объем вытяжки, мл; c_p — количество миллиграммов фосфора в мерной колбе, мг/ объем мерной колбы; m — масса навески почвы, г.

Реагенты:

0,2 н. HCl — 16,4 мл концентрированной HCl приливают к 200–300 мл дистиллированной воды, доводят объем до 1 л и тщательно перемешивают. Концентрацию раствора проверяют титрованием щелочью.

Способы приготовления остальных реагентов см. в разделе 5.11.

8.3. Оценка подвижности калия в почвах

При оценке подвижности калия в почвах также могут быть определены факторы интенсивности и емкости.

8.3.1. Оценка степени подвижности калия

Степень подвижности калия (фактор интенсивности) можно оценить по величине калийного потенциала. Переход калия в жидкую фазу зависит не только от состояния калия в почве, но и от состояния других катионов, которые могут вытеснять калий из ППК. При проведении исследований, как правило, учитывают обмен ионов калия на ионы кальция и магния:

$$\text{П}{-}1/2\ (Ca^{2+} + Mg^{2+}) + K^+ \rightleftharpoons \text{П}{-}K^+ + 1/2\ (Ca^{2+} + Mg^{2+}).$$

В качестве калийного потенциала рассматривают мольное изменение стандартной свободной энергии Гиббса (ΔG^0) :

$$\Delta G^0 = -2{,}303RT \lg\left(a_{Ca^{2+}}^{1/2} / a_{K^+}\right) = -2{,}303RT\left(pK^+ - 0{,}5pCa^{2+}\right)$$

и, подставив численные значения R и T, получим:

$$\Delta G^0 = -1364\ (pK^+ - 0{,}5pCa^{2+})\ \text{кал/моль}.$$

Часто калийный потенциал выражают отвлеченной величиной, без умножения на −1364 кал/моль. По Woodruff (1955) оптимальным условиям калийного питания растений соответствуют значения калийного потенциала ($pK^+ - 0{,}5pCa^{2+}$), равные 1,8–2,2.

Увеличение калийного потенциала может привести к недостатку калия, уменьшение — к его избытку. При увеличении $pK^+ - 0{,}5pCa^{2+}$ равновесие реакции обмена смещается в сторону образования продуктов реакции, калий входит в ППК, вытесняя Ca^{2+} и Mg^{2+} в жидкую фазу. При уменьшении $pK^+ - 0{,}5pCa^{2+}$ равновесие сдвигается влево, калий переходит из ППК в жидкую фазу, а Ca^{2+} и Mg^{2+} поглощаются твердыми фазами почвы.

Определение $pK^+ - 0{,}5pCa^{2+}$ можно провести с помощью ионселективных электродов, которые позволяют оценить активность K^+ и Ca^{2+} в почвенных суспензиях и вытяжках из почв.

Кроме того, степень подвижности калия может быть оценена при анализе водных или $CaCl_2$-вытяжек из почв. По результатам определения калия, кальция и магния вычисляют активности ионов K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и рассчитывают величину калийного потенциала.

В то же время в качестве показателя степени подвижности калия иногда используют концентрацию калия в 0,0025 М $CaCl_2$ вытяжках при соотношении почва—раствор, равном 1:2 (Пособие по проведению анализов почв и составлению агрохимических картограмм, 1969). Низкая концентрация Ca^{2+} в экстрагирующем растворе и узкое соотношение почвы и раствора позволяют надеяться, что при проведении анализа не происходит резкого нарушения ионообменных равновесий, и концентрация калия в вытяжках отражает его состояние в жидких фазах почв. Метод позволяет сравнивать по степени подвижности калия подзолистые и серые лесные почвы, выщелоченные черноземы. Результаты анализа выражают числом миллиграммов калия в литре вытяжки.

8.3.1.1. Методика определения степени подвижности калия

Навеску почвы массой 40 г помещают в сухую колбу или другую емкость вместимостью 250 мл, в колбу добавляют 80 мл 0,0025 М раствора $CaCl_2$ и взбалтывают 1 час. Суспензию фильтруют и в фильтрате методом фотометрии пламени определяют калий. Для калибровки прибора стандартные растворы готовят на 0,0025 М $CaCl_2$.

8.3.2. Определение обменного калия по методу Масловой

При определении содержания обменного калия в почвах по методу Масловой его вытесняют из почвенного поглощающего комплекса 1 М раствором ацетата аммония. Навеску почвы заливают 10-кратным по отношению к массе почвы объемом 1 М раствора CH_3COONH_4 (pH = 7), суспензию взбалтывают в течение часа или сутки настаивают. Затем суспензию фильтруют и в фильтрате определяют калий методом фотометрии пламени. Установлено, что однократная обработка почвы 1 М раствором CH_3COONH_4 вытесняет 69–73% обменного калия из разных по генезису почв. Результаты анализа выражают в миллиграммах на 100 г почвы.

Содержание подвижных соединений калия может быть определено теми же методами, которые применяют для определения подвижных фосфатов (методами Чирикова, Кирсанова, Мачигина, Олсена, Эгнера–Рима–Доминго и др.).

ГЛАВА 9

ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОЧВ

Кислотно-основные свойства почв оценивают при решении практически любых проблем почвоведения, агрохимии, мелиорации. От кислотно-основных свойств зависит рост и развитие растений. Но не менее важен и тот факт, что кислотность и щелочность в той или иной мере обусловливают многие другие свойства почв, влияя на подвижность химических элементов в почвах и их доступность растениям, на реальную емкость катионного обмена и состав обменных катионов, на ферментативную активность почв, их физические свойства и т.п.

9.1. Понятия, термины, показатели

Почвы представляют собой сложные кислотно-основные системы. В их состав входят разнообразные компоненты, которые при взаимодействии с водой проявляют свойства кислот, оснований, амфотерных соединений (амфолитов). При исследовании кислотно-основных свойств почв характеризуют их кислотность и щелочность, которые отражают отношение почв к протону (иону водорода). В связи с этим кислотность логично рассматривать как способность почвы проявлять свойства кислот, или доноров протонов, а щелочность — как свойства оснований, или акцепторов протонов.

Кислотно-основные свойства почв характеризуют специфическим набором показателей. Универсальным показателем, который определяют во всех почвах независимо от их свойств и используют при решении практически любых проблем, является pH. Величина pH позволяет дать сравнительную оценку активности H^+ и OH^--ионов в жидких фазах исследуемых почвенных систем — реальных почв, паст, суспензий. В почвоведении кислотность, которая связана с активностью ионов H^+ в жидких фазах почв и характеризуется величиной pH, часто называют актуальной кислотностью. В таком же понимании целесообразно ис-

пользовать и термин «актуальная щелочность». Актуальная щелочность, таким образом, связана с активностью ионов OH^- в жидких фазах почв и так же, как и актуальная кислотность, характеризуется величиной pH (pH = 14 − pOH). Оценивая активности ионов H^+ и OH^-, величина pH, тем не менее, не несет информации о количестве содержащихся в почвах кислотных и основных компонентов, которые обусловливают уровень pH. Сведения о содержании этих компонентов получают, определяя потенциальную кислотность или общую щелочность.

Для удобства использования в практических целях потенциальную кислотность можно рассматривать как показатель почвенной кислотности, характеризующий количество кислотных компонентов в почве, а общую щелочность — как показатель щелочности, характеризующий количество основных компонентов в почве. Принципы определения уровней этих показателей разные, они основаны на представлении о разной природе кислотности и щелочности почв.

Принято считать, что потенциальная кислотность связана главным образом с обменными катионами почвенного поглощающего комплекса, которые проявляют свойства кислот. В связи с этим методы определения потенциальной кислотности основаны на обработке навески почвы растворами солей. В результате такой обработки H^+ и Al^{3+}, обусловливающие потенциальную кислотность, вытесняются из ППК вследствие ионного обмена. Их количество определяют титрованием щелочью.

Щелочность почв в основном связывают с анионами слабых кислот, которые проявляют свойства оснований и присутствуют в почвах в составе различных солей: легко-, средне- и труднорастворимых. В соответствии с растворимостью эти соли переходят из твердых фаз в почвенный раствор или извлекаются из почвы водой при проведении анализа, поэтому методы определения компонентов, обусловливающих щелочность почв, основаны на анализе почвенных растворов, фильтратов из насыщенных водой почвенных паст, водных вытяжек. Количество извлеченных из почвы анионов-оснований определяют титрованием сильной кислотой и находят величину общей щелочности, ее иногда называют «титруемой», «титровальной». Кроме общей, определяют конкретные виды щелочности, обусловленные карбонатами, боратами и другими компонентами.

Таким образом, для оценки кислотности и щелочности почв используют две группы показателей. Первую группу составляют величины pH различных почвенных систем, вторую группу — потенциальная кислотность и общая щелочность. Эти две группы показателей характеризуют разные аспекты кислотно-основных свойств почв и поэтому не всегда взаимозаменяемы. Часто

величину pH рассматривают как интенсивный показатель кислотно-основных свойств почв или как фактор интенсивности, а потенциальную кислотность, общую и другие виды щелочности — как экстенсивные показатели кислотности и щелочности почв или факторы емкости. Система показателей кислотно-основных свойств почв приведена в табл. 15.

Таблица 15

Показатели кислотно-основных свойств почв

Свойство	Показатели	Единицы измерения
Кислотность (протонодонорная способность почвы)	Показатели актуальной кислотности почвы (фактор интенсивности):	
	_ pH_{H_2O}	pH
	_ pH_{CaCl_2}	pH
	—известковый потенциал	
	Показатели количества кислотных компонентов или потенциальной кислотности почвы (фактор емкости):	
	— обменная кислотность	ммоль(+)/100 г
	— обменный H^+	—"—
	— обменный Al^{3+}	—"—
	— pH_{KCl}	pH
	— гидролитическая (pH-зависимая) кислотность	ммоль(+)/100 г
Щелочность (протоноакцепторная способность) почвы	Показатели актуальной щелочности почвы (фактор интенсивности):	
	— pH водной суспензии	pH
	— pH насыщенной водой почвенной пасты	—"—
	— pH почвенного раствора	—"—
	— pH водной вытяжки	—"—
	— pH фильтрата из пасты	—"—
	Показатели количества основных компонентов, или титруемая щелочность (фактор емкости):	
	— щелочность общая	ммоль(−)/100 г
	— щелочность карбонатная	—"—
	— щелочность от CO_3^{2-}	—"—
	— щелочность органическая	—"—
	— щелочность боратная	—"—
Кислотно-основная буферная способность почвы	Буферная емкость	

9.2. Актуальная кислотность почв. Способы оценки

Актуальная кислотность связана с активностью H^+-ионов в жидких фазах почвенных систем и характеризуется величиной pH. Уровень pH часто не связан с общим количеством кислотных компонентов, так как зависит от их кислотно-основных свойств и количественных соотношений. Прежде всего pH зависит от способности присутствующих в почве кислот к диссоциации. Чем сильнее выражена эта способность, чем большими константами диссоциации, или константами кислотности, характеризуются компоненты, тем большее влияние при прочих равных условиях они оказывают на pH. Поэтому может отсутствовать прямая зависимость между уровнями pH и потенциальной и обменной кислотностью.

Хотя при определении понятий актуальной кислотности и актуальной щелочности почв указывалось, что они обусловлены активностью ионов H^+ и OH^-, необходимо иметь в виду, что на их уровень (pH) могут влиять любые присутствующие в системе кислотно-основные компоненты в зависимости от констант их кислотности и основности.

С позиций теории кислот и оснований Бренстеда–Лоури аквакомплексы ионов металлов рассматриваются как кислоты. Однако однозарядные катионы щелочных металлов и двухзарядные щелочно-земельные катионы проявляют очень слабые кислотные свойства и практически как кислоты не оказывают влияния на pH растворов. Кислотные свойства в воде проявляют двух- и особенно трехзарядные катионы переходных элементов. В табл. 16 приведены константы кислотности аквакомплексов металлов. Для сравнения вспомним, что отрицательный логарифм константы

Таблица 16

Уравнения реакций и константы кислотности

Уравнения реакций	pK_a^0
$Na(H_2O)_2^+ + H_2O = Na(H_2O)OH^0 + H_3O^+$	14,20
$Ca(H_2O)_4^{2+} + H_2O = Ca(H_2O)_3OH^+ + H_3O^+$	12,70
$Mg(H_2O)_4^{2+} + H_2O = Mg(H_2O)_3OH^+ + H_3O^+$	11,45
$Mn(H_2O)_4^{2+} + H_2O = Mn(H_2O)_3OH^+ + H_3O^+$	10,95
$Pb(H_2O)_4^{2+} + H_2O = Pb(H_2O)_3OH^+ + H_3O^+$	7,70
$Fe(H_2O)_4^{2+} + H_2O = Fe(H_2O)_3OH^+ + H_3O^+$	6,74
$Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O = Al(H_2O)_5OH^{2+} + H_3O^+$	5,02
$Fe(H_2O)_6^{3+} + H_2O = Fe(H_2O)_5OH^{2+} + H_3O^+$	2,19

кислотности уксусной кислоты равен 4,75. Константы свидетельствуют, что аквакомплекс трехвалентного железа $Fe(H_2O)_6^{3+}$ значительно более сильный донор протонов, чем аквакомплекс алюминия $Al(H_2O)_6^{3+}$.

Таким образом, pH является интегральным показателем актуальной кислотности почв, отражающим действие большого набора компонентов. Тем не менее Каппен (1934) и значительно позже Колеман и Томас (Coleman, Thomas) с соавторами (1967, 1984) отмечали, что хотя pH и является очень полезным показателем, он еще недостаточно обоснован и вероятно должен рассматриваться как показатель эмпирический.

9.2.1. Способы оценки актуальной кислотности

Измерение pH непосредственно в почве проводят довольно редко. Оно вызывает немало трудностей, связанных как с самим измерением pH, так и с интерпретацией полученных результатов. Чаще всего pH измеряют в почвенных суспензиях, приготовленных из воздушно-сухих почвенных проб. Это технически удобно и, кроме того, позволяет стандартизировать условия проведения анализа.

Основными факторами, которые влияют на измеряемый уровень pH, являются соотношение твердых и жидких фаз почвы, концентрация электролитов в системе, суспензионный эффект и др.

В связи с тем что в настоящее время определение pH проводят почти исключительно потенциометрическим методом, суспензионный эффект является одним из основных факторов, осложняющих измерение и интерпретацию результатов определения pH. Суспензионный эффект связан с наличием в системе твердых фаз, поверхности которых несут электрический заряд. Суспензионный эффект проявляется в различии значений pH, измеренных в суспензии и в отстоявшейся или отцентрифугированной интермицелярной жидкости той же суспензии. Он возникает при использовании электрода сравнения с жидкостным контактом. Вследствие различной скорости диффузии ионов через границу раздела жидкостного соединения электрода сравнения и анализируемой среды возникает разность потенциалов, или потенциал жидкостного соединения Ej. Его называют также диффузионным потенциалом. Этот потенциал возникает и в тех случаях, когда анализируют истинные растворы. Для уменьшения потенциала жидкостного соединения резервуар электрода сравнения заполняют раствором хлорида калия, так как ионы K^+ и Cl^- обладают практически одинаковой электрохимической подвижностью. Однако в присутствии заряженных коллоидов, например в почвенных суспензиях, подвижность K^+ и Cl^- стано-

вится различной, что обусловливает дополнительную разность потенциалов и возникновение суспензионного эффекта.

Величина и знак суспензионного эффекта зависят от знака заряда почвенных коллоидов, их емкости катионного обмена, природы компенсирующих ионов, концентрации частиц в анализируемой среде.

При прочих равных условиях суспензионный эффект оказывает наибольшее влияние на результат измерения pH непосредственно в почве и в насыщенной водой почвенной пасте. Таким образом, измеряемое в процессе анализа значение pH, кроме искомой составляющей, характеризующей собственно pH жидкой фазы анализируемой почвенной системы, включает и составляющую суспензионного эффекта, которая может существенно различаться в разных почвах.

Радикальным способом устранения суспензионного эффекта может быть только исключение жидкостного контакта из схемы измерения, что экспериментально подтверждено А.А. Понизовским и Г.Г. Киселевым (1989).

Чтобы уменьшить влияние суспензионного эффекта, рекомендуют проводить измерение pH после отстаивания суспензии, опуская индикаторный электрод в суспензию, а электрод сравнения — в надосадочную жидкость. В связи с тем что величина суспензионного эффекта уменьшается с уменьшением концентрации твердых частиц, можно получить разные значения pH суспензий, приготовленных при разных соотношениях почвы и раствора. Поэтому стандартизируют условия измерения pH и, в частности, соотношение почвы и воды в суспензии.

В 1930 г. 2-й Международный конгресс почвоведов принял в качестве стандартного при измерении pH соотношение 1:2,5. При этом соотношении почвы и воды, почвы и 1 М раствора KCl, как правило, проводят измерение pH в России и других странах бывшего СССР. В странах Европы, в США, Канаде, Австралии чаще используют соотношение почвы и воды 1:1, измеряют pH и при соотношении 1:2, 1:5, 1:10. При разбавлении суспензий снижается суспензионный эффект, увеличивается точность измерения. Однако при разбавлении суспензий нарушаются химические равновесия, свойственные реальным почвам, что, в свою очередь, влияет на измеряемый уровень pH.

Разбавление суспензий часто приводит к увеличению pH. Однако увеличение pH при разбавлении суспензий может быть связано не только с уменьшением суспензионного эффекта, но и с уменьшением концентрации электролита в жидкой фазе суспензии. Присутствующие в суспензии соли, во-первых, вытесняют кислотные компоненты из ППК и, во-вторых, влияют на гидролиз различных соединений алюминия. При увеличении концентрации

электролитов pH обычно падает, а при уменьшении возрастает. Чтобы уменьшить влияние изменения концентрации на измеряемые значения pH, анализируют солевые 1 М KCl или 0,01 $CaCl_2$-суспензии. Присутствие солей в анализируемой системе, кроме того, уменьшает суспензионный эффект. При анализе 1 М KCl суспензий нивелируются различия между сравниваемыми почвами в концентрации солей, практически нацело подавляется суспензионный эффект. Однако хлорид калия в высокой концентрации нарушает кислотно-основные равновесия в почве, вытесняя кислотные компоненты из ППК. Поэтому, строго говоря, pH_{KCl} нельзя рассматривать как показатель актуальной кислотности; его величина зависит как от актуальной, так и от обменной кислотности. Значения pH_{KCl} могут быть на 1,5—2 единицы ниже, чем pH_{H_2O}.

Для оценки актуальной кислотности более приемлемо использовать растворы с низкой концентрацией солей, в меньшей степени нарушающих химические равновесия в почвах. Наибольшее распространение получило определение pH в 0,01 М $CaCl_2$-суспензии. По сравнению с измерением pH в водной суспензии в 0,01 М $CaCl_2$-суспензии уменьшается суспензионный эффект, быстрее устанавливается равновесие. Кроме того, концентрация соли в жидкой фазе такой суспензии близка к концентрации электролитов в почвенном растворе, а кальций преобладает среди обменных оснований ППК. Значения pH_{CaCl_2} обычно на 0,5 единицы ниже pH_{H_2O}.

В качестве показателя актуальной кислотности используют величину, называемую известковым потенциалом:

$$pH_{CaCl_2} + 1/2 \lg a_{Ca^{2+}} \text{ или } pH - 1/2 p a_{Ca^{2+}}.$$

Известковый потенциал мало зависит от разбавления суспензии и концентрации солей, он относительно стабилен и характеристичен для почв. Однако нужно иметь в виду, что известковый потенциал характеризует константу обмена H^+ на Ca^{2+} в ППК или растворимость $Ca(OH)_2$. Тогда как обмен H^+ на Ca^{2+} не является доминирующим процессом в большинстве кислых почв. В связи с этим высказывается предложение принимать во внимание обмен Ca^{2+} на Al^{3+} и последующее осаждение гидроксида алюминия.

Результаты измерения pH зависят от условий приготовления суспензии, в частности от времени ее настаивания. В разных методиках определения pH время настаивания суспензий составляет от 5 мин до 1 сут. Как уже отмечалось, равновесие быстрее наступает в солевых суспензиях, чем в водных. Как правило, при измерении pH независимо от свойств почв используют воду, не содержащую CO_2.

9.3. Потенциальная кислотность почв. Способы оценки

Потенциальная кислотность позволяет получить представление об общем содержании в почвах кислотных компонентов. В рамках потенциальной выделяют два вида почвенной кислотности: обменную и гидролитическую (pH-зависимую).

Обменная кислотность обусловлена относительно сильными кислотными компонентами — главным образом ионами H^+ и Al^{3+}, которые компенсируют постоянные (перманентные) отрицательные заряды ППК. Принято считать, что перманентные заряды ППК возникают при изоморфных замещениях в кристаллических решетках минералов. Ионы H^+ и Al^{3+}, компенсирующие эти заряды, будучи относительно сильными кислотами, легко вытесняются из ППК даже при относительно низких значениях pH, свойственных кислым почвам. Эти ионы и обусловливают обменную кислотность. Ее определяют, обрабатывая навеску почвы небуферным раствором нейтральной соли.

pH-зависимая кислотность связана с переменными (pH-зависимыми) зарядами ППК. В сущности переменные заряды ППК или переменная емкость катионного обмена часто обусловлены компонентами, которые обладают свойствами слабых кислот. Слабые кислоты приобретают способность к диссоциации при относительно высоких значениях pH, часто не свойственных самой почве. При диссоциации кислотных компонентов в жидкой фазе появляется ион водорода, а ППК приобретает дополнительный отрицательный заряд. Среди компонентов, обусловливающих pH-зависимую кислотность, выделяют различные AlOH-полимеры, аллофаноподобные вещества, закрепленные на внешних и внутренних поверхностях почвенных минералов, функциональные группы органических соединений и др.

Термин «pH-зависимая кислотность» адекватно отражает природу этого вида почвенной кислотности. В России этот вид почвенной кислотности называют *гидролитической* в связи с тем, что ее определяют, используя раствор гидролитически щелочной соли (1 М раствор ацетата натрия). Этот термин, по-видимому, менее удачен, так как не отражает природы той части почвенной кислотности, которая оценивается указанным методом. Следует отметить, что при использовании обоих терминов имеют в виду не собственно pH-зависимую, или гидролитическую, кислотность, а ее сумму с обменной, так как методы, используемые для ее оценки, позволяют провести лишь совместное определение pH-зависимой и обменной кислотности.

Таким образом, общепринятыми показателями потенциальной кислотности почв являются:

обменная кислотность, характеризующая количество наиболее сильных кислотных компонентов, которые компенсируют перманентные отрицательные заряды ППК и вытесняются из ППК при значениях pH, свойственных реальным кислым почвам;

гидролитическая (pH-зависимая) кислотность, характеризующая общее количество кислотных компонентов, включая компоненты, обусловливающие обменную кислотность, и те, которые вытесняются из pH-зависимых позиций ППК; эта кислотность проявляется при более высоких, чем обменная, значениях pH.

9.3.1. Методы определения обменной кислотности

Обменную кислотность определяют, вытесняя кислотные компоненты из ППК незабуференными растворами нейтральных солей: KCl, NaCl и др. Вытеснение обменных катионов при этом происходит при значениях pH, обусловленных кислотно-основными свойствами исследуемой почвы. Обменная кислотность, таким образом, является той частью почвенной кислотности, которая в определенных условиях может проявиться в реальной почве, например при внесении удобрений. В России обменную кислотность определяют при исследовании любых кислых почв, за рубежом — главным образом при исследовании тропических почв.

К.К. Гедройц предлагал определять обменную кислотность многократной обработкой навески почвы 1 н. раствором $BaCl_2$ до полного вытеснения обменного иона водорода. Полнота вытеснения иона H^+ контролировалась по величине pH с помощью индикатора метилового оранжевого. В настоящее время в России обменную кислотность определяют при однократной обработке навески почвы 1 М раствором KCl и отношении почва—раствор, равном 1:2,5. Количество кислотных компонентов определяют титрованием аликвоты вытяжки раствором NaOH. В связи с тем что однократная обработка почвы при узком отношении почва—раствор не позволяет полностью вытеснить из ППК обменные ионы водорода и алюминия, результат, полученный этим методом, иногда умножают на 1,75.

В некоторых случаях проводят раздельное определение обменной кислотности, обусловленной обменными ионами H^+ и ионами Al^{3+} по методу, предложенному А.В. Соколовым. В этом случае в соответствии с методикой, принятой в России, анализируют две аликвоты 1 М KCl-вытяжки из почвы. В одной аликвоте титрованием щелочью по индикатору фенолфталеину определяют обменную кислотность, обусловленную как ионами H^+, так и ионами Al^{3+}. Во вторую аликвоту перед титрованием до-

бавляют раствор фторида натрия. Фторид-ион связывает алюминий в комплекс:

$$Al^{3+} + 6F^- \rightleftharpoons AlF_6^{3-}.$$

Затем вытяжку титруют раствором щелочи и определяют кислотность, обусловленную H^+. Содержание обменного алюминия находят по разности результатов титрования первой и второй аликвот.

Рассматриваемый метод не обладает высокой точностью. Если принять, что в анализируемой системе алюминий присутствует исключительно в виде иона Al^{3+}, комплексообразование с фторид-ионом не нарушает кислотно-основного состояния системы. Однако алюминий в зависимости от pH системы находится не только в виде свободного катиона, но и в виде разнообразных гидроксокомплексов. Тогда при взаимодействии алюминия с F^- в системе появляются гидроксид-ионы:

$$AlOH^{2+} + 6F^- \rightleftharpoons AlF_6^{3-} + OH^-,$$

$$Al(OH)_2^+ + 6F^- \rightleftharpoons AlF_6^{3-} + 2OH^-.$$

В этих случаях после добавления фторид-ионов еще до начала титрования часть ионов H^+ будет нейтрализована ионами OH^-, которые появились в системе в результате взаимодействия гидроксокомплексов алюминия с фторидами. Таким образом, с помощью рассматриваемого метода получают завышенные результаты определения обменного алюминия и заниженные результаты определения обменного водорода.

В руководстве «Physical and chemical methods of soil and water analysis», изданном FAO, предложен иной вариант метода селективного определения обменных водорода и алюминия, основанный на том же принципе. Суммарное содержание ионов водорода и алюминия также определяют титрованием щелочью по фенолфталеину. Авторы метода отмечают, что образующийся при титровании осадок гидроксида алюминия способен затруднять определение конечной точки титрования из-за адсорбции индикатора, но обычно получают хорошие результаты титрования. Селективное определение ионов водорода проводят в той же аликвоте. Для этого в колбу добавляют раствор фторида натрия. В результате образования фторидных комплексов алюминия в растворе появляется эквивалентное алюминию количество гидроксид-ионов:

$$Al(OH)_3 + 6F^- = AlF_6^{3-} + 3OH^-.$$

Освободившиеся ионы OH^- оттитровывают кислотой. Содержание ионов водорода находят по разности между первым и вторым титрованием. В присутствии гидроксокомплексов с помощью этого варианта метода также получают завышенные результаты определения обменного алюминия и заниженные — обменного водорода.

Если результаты определения обменного алюминия выражать числом его миллимолей эквивалентов, ошибок, связанных с присутствием части алюминия в виде его гидроксокомплексов, не удастся избежать даже при прямом фотометрическом определении всех форм соединений алюминия в вытяжке.

9.3.1.1. Методика определения обменной кислотности

Навеску почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1—2 мм, массой 40 г помещают в колбу вместимостью 250 мл. В колбу приливают 100 мл 1 М раствора KCl и взбалтывают в течение 1 ч. Часовое взбалтывание суспензии может быть заменено трехминутным взбалтыванием с последующим суточным настаиванием. Содержимое колбы фильтруют в сухую коническую колбу или другую емкость. Первые 10 мл фильтрата выбрасывают.

После того, как суспензия будет профильтрована полностью, 50 мл фильтрата помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 2—3 капли фенолфталеина и титруют 0,02—0,1 М раствором NaOH до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Обменную кислотность ($H_{об}$) рассчитывают по уравнению:

$$H_{об}\ \text{ммоль(+)/100 г почвы} = \frac{(V - V_1)\ \text{н.}\ V_0\ 100}{V_{ал} m},$$

где V и V_1 — объем NaOH, пошедший на титрование соответственно аликвоты вытяжки и контрольной пробы; н. — молярная концентрация NaOH, ммоль/мл; $V_{ал}$ и V_0 — объем аликвоты вытяжки и общий объем добавленного к почве 1 М KCl, мл; m — навеска почвы, г.

Реагенты:

1 М раствор KCl — 75 г KCl растворяют в 300—400 мл дистиллированной воды, раствор фильтруют и объем доводят до 1 л. Значение pH раствора соответствует 5,6—6,0 (pH дистиллированной воды, находящейся в равновесии с CO_2 атмосферного воздуха, имеет pH около 5,6).

9.3.2. Методы определения гидролитической (pH-зависимой) кислотности

Как отмечалось выше, pH-зависимая кислотность связана с почвенными компонентами, проявляющими свойства слабых кислот. Эти компоненты не могут быть определены при тех значениях pH, которые свойственны KCl или $BaCl_2$-суспензиям кислых почв. При повышении же pH слабые кислотные компоненты приобретают способность к диссоциации и в этих условиях могут быть определены количественно. Вследствие этого при определении pH-зависимой кислотности почву обрабатывают буферными растворами с pH 7 или 8–8,3. Используют растворы солей уксусной кислоты — аммонийные, натриевые, кальциевые, бариевые. Благодаря гидролизу растворы этих солей имеют pH около 7. Однако часто pH-зависимую кислотность определяют с помощью буферных растворов с pH 8,3. Этому значению pH отвечает вполне определенное состояние почвы. Оно свойственно почве, насыщенной основаниями и находящейся в равновесии с $CaCO_3$ при парциальном давлении CO_2, соответствующем P_{CO_2} атмосферы. Определение pH-зависимой кислотности при pH 8,2–8,3 получило очень широкое распространение за рубежом. Основными компонентами буферного раствора являются $BaCl_2$ и триэтаноламин [ТЭА — $(HOCH_2\,CH_2)_3N$] — слабое органическое основание с константой основности, равной $10^{-6,3}$.

В России гидролитическую, или pH-зависимую, кислотность определяют с помощью 1 М раствора CH_3COONa с pH 8,2 при отношении почва — раствор, равном 1:2,5 для минеральных, и 1:150 — для торфяных и других органогенных горизонтов. Столь широкое соотношение массы органогенных горизонтов и раствора связано с их высокой влагоемкостью. При проведении анализа суспензию взбалтывают, фильтруют и в фильтрате титрованием щелочью определяют количество кислотных компонентов. При работе этим методом нужно иметь в виду, что хотя анализ проводят с помощью одного и того же буферного раствора независимо от свойств почв, количество определяемых кислотных компонентов и условия их определения зависят от соотношения кислотности анализируемой почвы и буферной емкости раствора ацетата натрия. Установлено, что равновесные значения pH, при которых оценивают гидролитическую кислотность, изменяются в довольно широких пределах и в кислых почвах опускаются до значений pH ниже 6,2. Таким образом, гидролитическая кислотность в зависимости от свойств почв может измеряться при разных значениях pH.

Более производительный вариант метода определения гидролитической кислотности разработан С.Г. Самохваловым с соавторами (1971, 1978). Этот вариант метода утвержден в качестве ГОСТа. Он основан на измерении pH ацетатно-натриевой

почвенной суспензии. Гидролитическую кислотность находят по специальным таблицам, показывающим соотношение значений pH ацетатно-натриевых почвенных суспензий и величин гидролитической кислотности, выраженных числом миллимолей эквивалентов кислоты в 100 г почвы.

При взамодействии 1 М раствора ацетата натрия с кислой почвой происходит обмен ионов водорода ППК на натрий экстрагирующего раствора. В результате этого обмена жидкая фаза суспензии и фильтрат будут представлять собой буферный раствор, состоящий из ацетата натрия и слабой уксусной кислоты. Расчет гидролитической кислотности по величинам pH может быть основан на соотношениях, справедливых для буферных систем:

$$\mathrm{pH} = pK_a + \lg \frac{CH_3COO^-}{CH_3COOH}.$$

Однако при анализе почв с высокой и особенно с низкой гидролитической кислотностью наблюдаются отклонения результатов ее определения, полученных по теоретической зависимости, от тех, которые получают методом титрования (рис.21). В то же время установлена четкая линейная зависимость между pH ацетатно-натриевой почвенной суспензии и логарифмом гидролитической кислотности минеральных горизонтов почв (рис. 21), которая выражается эмпирическим уравнением:

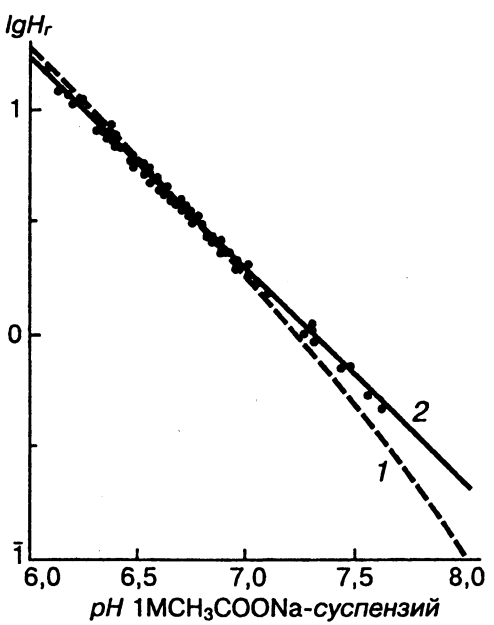


Рис. 21. Соотношение гидролитической кислотности (lgH_r) и pH 1М CH_3COONa-суспензий: *1* — теоретическая зависимость, *2* — эмпирическая зависимость

$$\lg H_г = 6{,}884 - 0{,}941\mathrm{pH}.$$

В соответствии с этим уравнением были рассчитаны и табулированы соотношения pH ацетатно-натриевых почвенных суспензий и гидролитической кислотности почв. Приведенные в табл. 17 величины гидролитической кислотности для минеральных горизонтов рассчитаны для соотношения почвы и 1 М раствора ацетата натрия 1:2,5 с введением коэффициента 1,75, учитывающего

Таблица для расчета гидролитической кислотности по значениям pH 1 н. CH_3COONa-суспензий

pH суспензий	Гидролитическая кислотность, ммоль(+)/100 г почвы при pH									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
1. Минеральные горизонты										
6,0	17,3	16,9	16,6	16,2	15,8	15,5	15,2	14,9	14,5	14,2
6,1	13,9	13,6	13,3	13,1	12,8	12,5	12,2	12,0	11,7	11,5
6,2	11,2	11,0	10,8	10,5	10,3	10,1	9,84	9,64	9,44	9,23
6,3	9,04	8,83	8,65	8,45	8,28	8,11	7,92	7,76	7,59	7,41
6,4	7,28	7,11	6,97	6,81	6,69	6,53	6,38	6,25	6,11	5,98
6,5	5,85	5,73	5,61	5,48	5,37	5,25	5,14	5,03	4,92	4,88
6,6	4,71	4,61	4,52	4,42	4,32	4,23	4,14	4,05	3,96	3,82
6,7	3,79	3,71	3,63	3,56	3,48	3,40	3,33	3,26	3,19	3,13
6,8	3,05	2,99	2,92	2,86	2,80	2,74	2,68	2,62	2,57	2,52
6,9	2,46	2,41	2,35	2,31	2,25	2,21	2,16	2,11	2,07	2,02
7,0	1,98	1,94	1,90	1,86	1,82	1,78	1,74	1,70	1,67	1,63
7,1	1,60	1,56	1,53	1,50	1,56	1,43	1,40	1,37	1,34	1,31
7,2	1,28	1,26	1,23	1,20	1,18	1,15	1,13	1,10	1,08	1,06
7,3	1,03	1,01	0,99	0,97	0,95	0,93	0,91	0,89	0,87	0,85
7,4	0,83	0,81	0,80	0,78	0,76	0,75	0,73	0,72	0,70	0,68
7,5	0,67	0,66	0,64	0,63	0,61	0,60	0,59	0,58	0,56	0,55
7,6	0,54	0,53	0,52	0,51	0,49	0,48	0,47	0,46	0,45	0,44
7,7	0,43	0,43	0,42	0,41	0,40	0,39	0,38	0,37	0,37	0,36
7,8	0,35	0,34	0,33	0,33	0,32	0,31	0,31	0,30	0,29	0,29
7,9	0,28	0,28	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23
8,0	менее 0,23									
2. Органические горизонты										
6,7	144,7	141,5	138,4	135,3	132,3	129,4	126,5	123,7	120,9	118,2
6,8	115,6	113,0	110,5	108,0	105,6	103,3	101,0	98,7	96,5	94,4
6,9	92,3	90,2	88,2	86,3	84,4	82,5	80,6	78,8	77,1	75,4
7,0	73,7	72,1	70,5	68,9	67,4	65,9	64,4	63,3	61,6	60,2
7,1	58,8	57,5	56,3	55,0	53,8	52,6	51,4	50,3	49,2	48,1
7,2	47,0	45,9	44,9	43,9	42,9	42,0	41,1	40,2	39,3	38,4
7,3	37,5	36,7	35,9	35,1	34,3	33,5	32,8	32,1	31,3	30,6
7,4	29,9	29,3	28,7	28,0	27,4	26,8	26,2	25,6	25,0	24,5
7,5	23,9	23,4	22,9	22,4	21,9	21,4	20,9	20,4	20,0	19,5
7,6	19,1	18,7	18,3	17,9	17,5	17,1	—	—	—	—

неполноту вытеснения H^+. Величины гидролитической кислотности для торфяных и других органических горизонтов рассчитаны для соотношения почва—раствор 1:150 без введения поправки на неполноту вытеснения кислотных компонентов по уравнению:

$$\lg H_г = 8{,}7077 - 0{,}9772pH.$$

9.3.2.1. Методика определения гидролитической кислотности

В сухую колбу вместимостью 250 мл помещают навеску почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, массой 40,0 г. В колбу приливают 100 мл 1 М раствора CH_3COONa и взбалтывают в течение часа. Часовое взбалтывание может быть заменено 3 минутным с последующим 18–20-часовым настаиванием с периодическим (4–5 раз) взбалтыванием суспензии. Затем гидролитическая кислотность может быть определена двумя способами: измерением pH суспензии и титрованием аликвоты фильтрата (вытяжки) раствором NaOH.

Определение гидролитической кислотности по величине pH. 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 1 мин после погружения электродов.

Величину гидролитической кислотности ($H_г$) находят по величине pH суспезии с помощью табл. 17. Она справедлива при анализе минеральных горизонтов для соотношения почвы и 1 М раствора ацетата натрия, равного 1:2,5, для органических — 1:150.

Определение гидролитической кислотности титрованием вытяжки. Суспензию взбалтывают круговыми движениями и фильтруют через сухой складчатый фильтр. Первые порции (около 10 мл) фильтрата выбрасывают. Если затем при фильтровании получают мутный раствор, его перефильтровывают. Аликвоту фильтрата 50 мл помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 2–3 капли фенолфталеина и титруют 0,02–0,1 н. раствором NaOH до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Гидролитическую кислотность рассчитывают по уравнению:

$$H_г \text{ ммоль(+)/100 г почвы} = \frac{V \text{ н.} V_0 \, 100}{V_{ал} \, m},$$

где V и н. — объем и концентрация раствора NaOH, ммоль/мл; $V_{ал}$ — объем аликвоты вытяжки, мл; V_0 – объем добавленного к навеске почвы раствора ацетата натрия, мл; m — навеска почвы, г. Если полученный результат умножают на 1,75 для компенсации неполного извлечения из почв кислотных компонентов при однократной обработке почвы экстрагирующим раствором, в комментарии к результатам анализа делают соответствующую оговорку.

Реагенты:

1 М раствор CH_3COONa с pH 8,3. Навеску ацетата натрия 82,0 г CH_3COONa или 136,0 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ растворяют в дистиллированной воде (если необходимо, фильтруют), доводят объем до 1 л и измеряют pH. Величину pH доводят до 8,3 растворами

CH_3COOH или NaOH с массовой долей 10%. Контроль pH раствора может быть осуществлен с помощью фенолфталеина. Раствор ацетата натрия при добавлении фенолфталеина должен иметь слабо-розовую окраску.

9.4. Кислотность почв и оценка потребности в извести

Неблагоприятное воздействие почвенной кислотности на культурные растения устраняют известкованием. При этом Ca^{2+} вытесняет из ППК обменные ионы водорода и алюминия, а CO_3^{2-} нейтрализует H^+-ионы, как вытесненные из ППК, так и появившиеся в системе при гидролизе алюминия. Таким образом, можно считать, что кальций, насыщая ППК, нейтрализует твердые фазы почвы, а карбонат-ионы — кислотность жидкой фазы. Суммарно взаимодействие кислой почвы с известью можно представить следующим образом:

$$\text{П}{=}2H^+ + CaCO_3 \rightarrow \text{П}{=}Ca^{2+} + CO_2 + H_2O.$$

Потребность почв в извести (ППИ) не является строгим научным термином, он удобен как термин рабочий. Как правило, под ППИ в агрономической практике понимают количество извести, которое необходимо внести в почву для получения максимального экономического эффекта при выращивании конкретной культуры на конкретной почве. ППИ зависит от многих факторов — от выращиваемой культуры, свойств почвы и известкующих материалов, применяемой агротехники. Вследствие того, что ППИ зависит от многих факторов, она надежно может быть определена в полевом опыте. Но этот способ при массовых определениях непригоден. Поэтому ППИ оценивают в лабораторных условиях и часто основываются на показателях кислотности почв. В частности, разработаны группировки почв по ППИ в зависимости от величин pH_{KCl}. Однако pH солевой суспензии фактическую ППИ характеризует весьма приблизительно, так как влияние почвенной кислотности на растения проявляется в зависимости от свойств почвы, ее гранулометрического состава, содержания гумуса и пр. Учесть все факторы, по-видимому, невозможно. Тем не менее разработаны группировки почв по ППИ в зависимости от pH_{KCl}, степени насыщенности почвы основаниями, их гранулометрического состава.

ППИ оценивают по величине потенциальной кислотности, как обменной, так и гидролитической (pH-зависимой). Наиболее опасной для культурных растений является обменная кислотность, так как она, во-первых, связана с наиболее сильными кислотными компонентами и, во-вторых, она может проявиться в почве

при увеличении концентрации солей в почвенном растворе, например при внесении удобрений.

Известкование по величине обменной кислотности имеет целью уменьшить подвижность токсичных элементов, главным образом алюминия. Однако величина pH при этом остается на уровне приблизительно 5,5 единиц, в этих условиях высока подвижность марганца, токсичного в высоких концентрациях для растений. В России оценка ППИ по обменной кислотности практикуется не часто. Этот способ оценки ППИ применяют главным образом к тропическим почвам, в которых обменная кислотность на 90% обусловлена алюминием.

Значительно чаще определение ППИ основывают на показателях гидролитической (pH-зависимой) кислотности. С этой целью используют как традиционные методы оценки pH-зависимой кислотности, так и специальные приемы: инкубацию почвы с известью, потенциометрическое титрование почвенных суспензий основаниями, уравновешивание с буферными растворами.

В России расчет доз извести, или ППИ, проводят по величине гидролитической (pH-зависимой) кислотности, определяемой с помощью 1 М раствора CH_3COONa, в США и странах Европы — с помощью раствора $BaCl_2$—ТЭА. Зная гидролитическую кислотность, или количество миллимолей эквивалентов кислотных компонентов в 100 г почвы, мощность известкуемого слоя в сантиметрах, плотность его сложения в граммах на сантиметр в кубе, рассчитывают ППИ по уравнению:

$$\text{ППИ т/га} = \frac{H_г \, 10^8 h \, \rho \, 50}{100 \cdot 10^6 \cdot 10^3},$$

где $H_г$ — гидролитическая кислотность, ммоль(+)/100 г почвы; h — мощность слоя, см; ρ — плотность сложения почвы, г/см^3 ; 50 — молярная масса эквивалента карбоната кальция ($1/2CaCO_3$), г/моль, 50/1000 — г/ммоль.

9.5. Щелочность почв. Способы оценки

Щелочность почв традиционно связывают с анионами 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, главным образом органических, кислот. Эти анионы проявляют свойства акцепторов протонов или оснований; при взаимодействии с водой они принимают от нее протон и в растворе появляется гидроксид-ион. Уравнения и константы равновесия реакций приведены в табл. 18. Константы основности свидетельствуют, что степень возможного влияния анионов на pH увеличивается от анионов органических кислот и гидрокарбонат-ионов к сульфид-ионам по мере роста

Таблица 18

Уравнения и константы равновесия реакций

Уравнения реакций	pK_b
$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$	1,10
$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$	1,65
$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$	3,67
$HSiO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SiO_3 + OH^-$	4,29
$H_2BO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + OH^-$	4,80
$Al(H_2O)_2(OH)_4^- + H_2O \rightleftharpoons Al(H_2O)_3(OH)_3^0 + OH^-$	5,90
$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$	6,80
$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$	6,98
$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$	7,64
$RCOO^- + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + OH^-$	—

констант основности. Как уже отмечалось, в слабозасоленных почвах акцептором протонов может быть содержащий обменный натрий почвенный поглощающий комплекс, который взаимодействует с водой подобно соли слабой кислоты.

Все приведенные в таблице компоненты взаимодействуют с кислотой при титровании по метиловому оранжевому и включаются в величину общей щелочности. При титровании по фенолфталеину с кислотой взаимодействуют лишь те основания, pK_b которых меньше 6.

9.5.1. Актуальная щелочность и ее оценка

Активность OH^--ионов в жидких фазах почв, или актуальную щелочность, оценивают, измеряя pH различных почвенных систем: почвенных растворов, насыщенных водой почвенных паст, водных почвенных суспензий (1:1; 1:2,5; 1:5; 1:10). В России традиционно измеряют pH суспензий с соотношением почва—вода 1:2,5. Однако при анализе засоленных почв методом водной вытяжки pH может быть измерен в суспензиях, приготовленных для получения водных вытяжек при соотношении почвы и воды 1:5 (ГОСТ 26423–85).

Во многих случаях при анализе разных систем одной и той же почвы получают разные значения pH. Разные значения получают при измерении pH паст и суспензий, при измерении pH паст и суспензий и фильтратов из паст и суспензий. Изменение pH при фильтровании суспензий и получении водных вытяжек может быть связано не столько с влиянием суспензионного эффекта, сколько со смещением карбонатных равновесий. Практически одинаковые

значения pH суспензий и водных вытяжек получают лишь при анализе содовых солончаков и почв, содержащих бораты. Водные вытяжки из этих почв обладают достаточно высокой буферной способностью, обусловленной, например, присутствием в вытяжке слабой борной кислоты и борат-ионов.

Несмотря на то, что состав компонентов, обусловливающих щелочность почв, может иметь достаточно сложную структуру, основную роль в формировании и проявлении щелочности почв играют карбонатные ионы. Они присутствуют практически во всех почвах и за исключением почв, содержащих бораты и сульфиды, обусловливают их pH.

9.5.2. Карбонатные и карбонатно-кальциевые равновесия, их влияние на уровни показателей щелочности

Карбонатные ионы присутствуют в почвах в виде легкорастворимых солей (Na_2CO_3, $NaHCO_3$) и в виде труднорастворимых соединений ($CaCO_3$). В соответствии с растворимостью соединений карбонатные ионы переходят из твердых фаз почвы в почвенный раствор, а в условиях проведения анализа — в жидкие фазы паст и суспензий.

В растворах соотношение CO_3^{2-} и HCO_3^--ионов зависит от парциального давления диоксида углерода газовых фаз почвенных систем (P_{CO_2}) — реальных почв, насыщенных водой почвенных паст и водных почвенных суспензий. На рис. 22 показаны соотношения P_{CO_2}, pH и карбонатной ($CO_3^{2-} + HCO_3^-$) щелочности в системах, содержащих легкорастворимые карбонаты натрия и труднорастворимый карбонат кальция, рассчитанные по математической программе LIBRA (Мироненко, Пачепский, Понизовский, 1981).

Расчеты показывают, что в системах, содержащих карбонат и гидрокарбонат натрия, при любом заданном P_{CO_2} с увеличением концентрации карбонатных ионов наблюдается некоторый рост pH (штрихпунктирные линии на рис. 22). При заданной концентрации карбонатных ионов к росту pH приводит уменьшение P_{CO_2} (пунктирная линия на рисунке). Например, при P_{CO_2} газовой фазы системы, равном 0,1 атм, и концентрации карбонатных ионов 2,8 ммоль(−)/л (при такой карбонатной щелочности водной вытяжки содержание карбонатных ионов составляет 1,4 ммоль(−)/100 г почвы — уровень, принятый за неблагоприятный для растений) pH соответствует 6,2. При той же концентрации карбонатов и уменьшении P_{CO_2} до 0,003 атм pH увеличивается до 7,7, а при P_{CO_2}, равном 0,0003 атм, достигает 8,7. Таким образом, расчет показывает, что уменьшение P_{CO_2} может привести к заметному увеличению pH растворов карбонатов натрия или других легко-

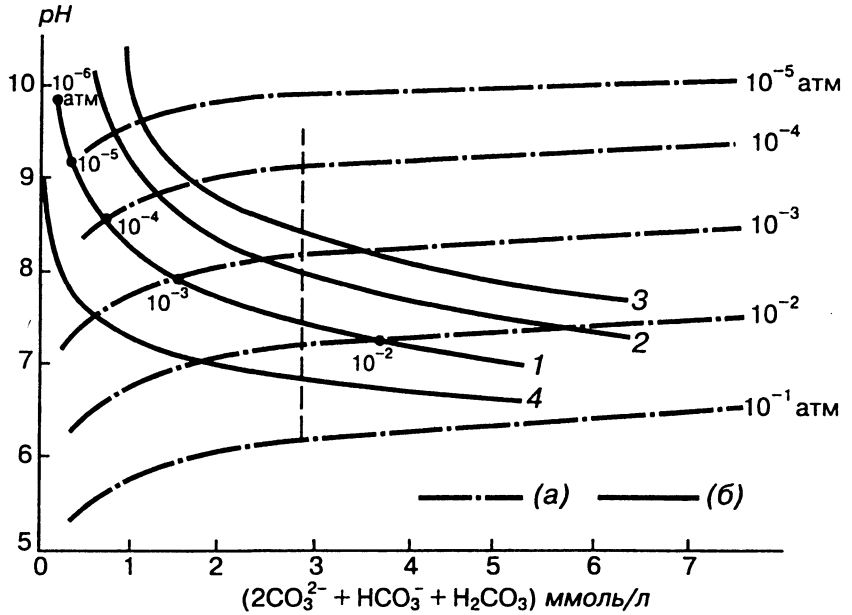


Рис. 22. Соотношение P_{CO_2}, pH, $2CO_3^{2-} + HCO_3^- + H_2CO_3$ в карбонатно-натриевых (*а*) и карбонатно-кальциевых (*б*) системах

растворимых карбонатов. Парциальное давление CO_2, соответствующее 0,1 атм, может быть реализовано в почвах при затоплении. Парциальное давление CO_2, равное 0,003 атм, соответствует среднему значению в газовых фазах почв, а P_{CO_2}, равное 0,0003 атм, соответствует атмосферному.

Изменение pH при изменении P_{CO_2} связано со смещением карбонатных равновесий:

$$2HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O.$$

При уменьшении P_{CO_2} равновесие сдвигается в сторону образования CO_3^{2-}, что приводит к росту pH вследствие того, что CO_3^{2-} является более сильным акцептором протонов или более сильным основанием, чем HCO_3^-. При увеличении P_{CO_2} равновесие сдвигается влево, в сторону образования HCO_3^-, менее сильного основания, и pH уменьшается. Если в карбонатно-натриевых системах (КНС) при изменении P_{CO_2} меняется pH, а число миллимолей эквивалентов карбонатных ионов остается на прежнем уровне (пунктирная линия на рис. 22), то в карбонатно-кальциевых системах (ККС) при изменении P_{CO_2} меняется как pH, так и уровень карбонатной щелочности.

В ККС так же, как и в КНС, при уменьшении P_{CO_2} равновесие сдвигается в сторону образования CO_3^{2-}, и наблюдается рост pH. Но в связи с тем, что в ККС присутствует кальций, который

реагирует с CO_3^{2-} с образованием труднорастворимого карбоната кальция, уменьшается концентрация карбонатных ионов, или карбонатная щелочность. Таким образом, в ККС при уменьшении P_{CO_2} наблюдается рост pH и уменьшение карбонатной щелочности. Увеличение P_{CO_2} в КНС приводит к уменьшению pH, а в ККС — к уменьшению pH и росту карбонатной щелочности, связанному с увеличением растворимости кальцита.

Изменение P_{CO_2} и, как следствие, соответствующее изменение pH и карбонатной щелочности может происходить как в реальных почвах в природной обстановке, так и при проведении анализа почв. По данным Дюшофура (1970), в естественных условиях в период высокой биологической активности и при увеличении P_{CO_2} значение pH карбонатных почв может опуститься ниже 7, в сухой период в результате снижения биологической деятельности и P_{CO_2} значение pH увеличивается. Ф. Поннамперума (Ponnamperuma, 1967) отмечает, что затопляемые содовые почвы при P_{CO_2}, равном 0,1 атм, могут иметь pH ниже 7.

В условиях анализа почв по мере увеличения соотношения воды и почвы, например при переходе от пасты к суспензии (1:5), наблюдается рост pH и уменьшение карбонатной щелочности вследствие разбавления и уменьшения P_{CO_2} в газовых фазах почвенных систем. Наибольшие различия между pH паст и суспензий (1:5) характерны для карбонатных песчаных почв в связи с наибольшей разницей в количестве воды, добавляемой к почве при получении насыщенной водой пасты и водной почвенной суспензии.

Наиболее высокие значения pH суспензий (1:5) не содержащих соду почв также свойственны песчаным разновидностям. Это связано главным образом с меньшими по сравнению с почвами тяжелого гранулометрического состава площадью поверхности почвенных частиц и количеством адсорбированного диоксида углерода и, следовательно, с меньшим парциальным давлением CO_2 в газовых фазах суспензий песчаных почв.

Резкое увеличение pH суспензий по сравнению с пастами используют в качестве одного из диагностических показателей солонцеватости почв (Хитров, 1984). В слабозасоленных солонцовых горизонтах увеличение pH при разбавлении почв водой может быть связано с усилением гидролиза содержащего обменный натрий ППК. Причины и размеры увеличения pH при разбавлении могут быть разными, поэтому изменение pH трудно прогнозировать. В литературе отмечается (Tucker, Beatty, 1974), что зависимость между pH суспензии (1:5) и насыщенной водой почвенной пасты такова, что не может быть удовлетворительно предсказана по результатам одного из определений.

Взаимосвязь P_{CO_2}, pH и карбонатной щелочности в карбонатно-кальциевых системах показана на рис. 22 сплошными линиями. Линия 1 характеризует систему $CaCO_3—CO_2—H_2O$; линия 2

отражает изменения pH и карбонатной щелочности, связанные с увеличением ионной силы до 0,25 моль/л при введении в систему хлорида натрия. При той же ионной силе, обусловленной сульфатом натрия, соотношение pH и карбонатной щелочности в карбонатно-кальциевой системе характеризует линия 3. Изменение показателей щелочности при введении в систему сульфата натрия связано с образованием сульфатного комплекса кальция ($Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4^0$, $\lg K_{уст} = 2{,}34$), которое приводит к увеличению растворимости кальцита и росту pH и карбонатной щелочности ($Щ_{карб}$).

Введение гипса в карбонатно-натриевые и карбонатно-кальциевые системы приводит к уменьшению как карбонатной щелочности, так и pH вследствие увеличения концентрации кальция и осаждения карбонат-ионов в виде $CaCO_3$ (см. рис. 22, *4*).

Выявленные расчетным путем тенденции в изменении P_{CO_2}, pH и $Щ_{карб}$ в системах, содержащих карбонаты натрия и кальцит, находят экспериментальное подтверждение. Они могут быть использованы при интерпретации результатов исследования щелочности почв и прогнозе ее изменения при смене условий.

9.5.3. Общая щелочность и ее структура

Несмотря на то, что щелочность может быть обусловлена разными компонентами, проявляющими свойства оснований, традиционно считают, что она обусловлена CO_3^{2-} и HCO_3^--ионами. В то же время результаты определения щелочности различных объектов показывают, что в некоторых случаях нельзя не учитывать, что щелочность связана не только с карбонатными ионами. Например, по результатам титрования с индикаторами фенолфталеином и метиловым оранжевым было установлено, что в водах рисовых чеков щелочность, обусловленная CO_3^{2-}, составляет 2,4, а общая щелочность — 1,6 ммоль(−)/л. Такой противоречащий логике анализа результат (часть больше целого) можно было получить только при анализе системы, содержащей анион одноосновной кислоты, который взаимодействовал с кислотой при титровании по фенолфталеину и не реагировал с ней при последующем титровании по метиловому оранжевому. В этом случае расчет по удвоенному объему кислоты, пошедшему на титрование по фенолфталеину, неправомерен. Компонентом, который совместно с CO_3^{2-} титровался кислотой по фенолфталеину, мог быть борат-ион.

9.5.3.1. Определение различных видов щелочности

Для раздельного определения оснований, обусловливающих щелочность природных водных растворов, фильтратов из паст и водных вытяжек, может быть применен метод потенциометри-

ческого титрования. П.А. Крюков и Н.Е. Шульц (1955) использовали его для исследования карбонатных равновесий и определения оснований в почвенных растворах.

В зависимости от природы оснований кривые их потенциометрического титрования имеют разную форму (рис. 23). Кривые титрования S^{2-} и CO_3^{2-} двухступенчаты. Также два скачка на кривой титрования имеет анион трехосновной ортофосфорной кислоты. Первый скачок обусловлен переходом PO_4^{3-} в HPO_4^{2-}, второй — переходом HPO_4^{2-} в $H_2PO_4^-$. Третий скачок на кривой титрования не выражен вследствие низкой константы основности иона $H_2PO_4^-$ ($pK_b = 14 - 2{,}15 = 11{,}85$). Таким образом, кривые прямого титрования S^{2-}, PO_4^{3-} и CO_3^{2-} имеют по два скачка и одинаковы по форме. По одному скачку на кривых титрования кислотой имеют $H_2BO_3^-$, $HSiO_3^-$, $Al(OH)_4^-$.

Продукты титрования кислотой карбонатов и сульфидов летучи. Если эти продукты удалить и провести обратное титрование систем раствором NaOH, то кривые обратного титрования (рис. 23, *а*) будут иметь не два, а один скачок, обусловленный титрованием избытка кислоты, добавленной при прямом титровании. Если щелочность обусловлена компонентами, продукты прямого титрования которых не летучи и не связываются необратимо с компонентами раствора, то кривые их прямого и обратного титрования имеют одинаковую форму (см. рис. 23, *б, в, г*). Таким образом, двухступенчатую кривую прямого и обратного титрования имеют только анионы ортофосфорной кислоты, кривые прямого титрования CO_3^{2-} и S^{2-} двухступенчаты, кривые их обратного титрования одноступенчаты. Кривые прямого и обратного титрования $H_2BO_3^-$, $HSiO_3^-$, $Al(OH)_4^-$ одноступенчаты и имеют одинаковую форму.

Анионы органических кислот являются, как правило, очень слабыми основаниями, поэтому скачки на кривых их титрования практически не выражены, строгое количественное определение затруднено. Расчет показывает, что при титровании кислотой оснований с pK_b, равным 9,5, и концентрацией 0,0001 моль/л происходит монотонное изменение pH приблизительно от 7 до 4. Анионы органических кислот обусловливают буферность растворов в области pH 7—4, их присутствие в титруемых растворах проявляется в растянутости кривых, малом угле наклона относительно оси абсцисс. На рис. 23, *г* приведены кривые прямого и обратного титрования ацетата натрия; эти кривые также имеют одинаковую форму. Щелочность, обусловленную анионами органических кислот, находят по объему NaOH, пошедшему на обратное титрование анализируемого раствора от pH 4 до pH 7. При обратном титровании более сильных оснований в этой области pH наблюдаются хорошо выраженные скачки. Этот прием используют для определения общего содержания растворимых органических кислот в воде (Кирюхин и др., 1976).

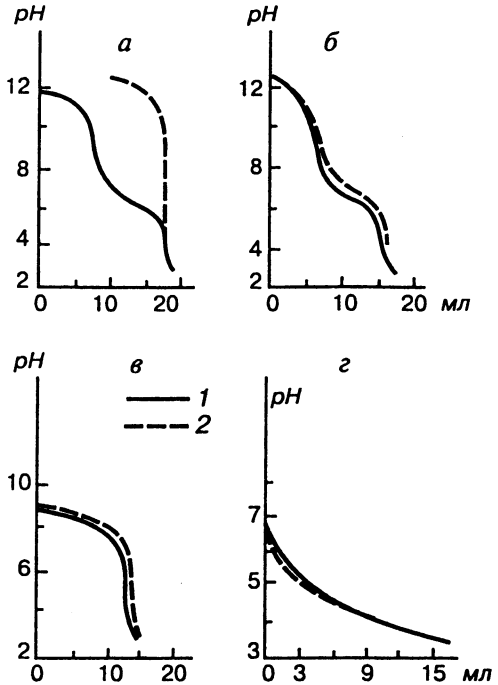


Рис. 23. Кривые прямого (*1*) и обратного (*2*) титрования карбонат- (*а*), фосфат- (*б*), борат- (*в*) и ацетат- (*г*) ионов

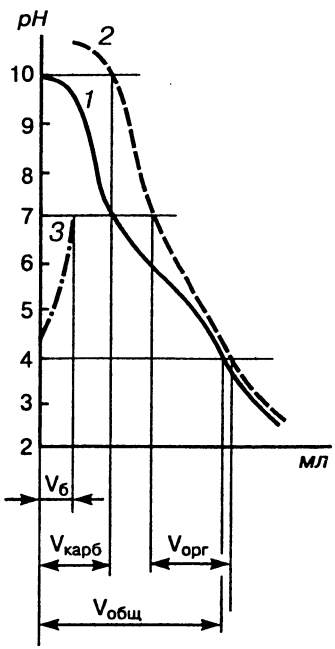


Рис. 24. Схема расчетов: *1* — прямое титрование, *2* — обратное титрование, *3* — титрование в присутствии маннита

На рис. 24 приведены схематические кривые титрования раствора, щелочность которого обусловлена карбонат- и гидрокарбонат-ионами, боратами и органическими соединениями, и указаны объемы титрантов, по которым можно рассчитать различные виды щелочности (Воробьева, Замана, 1984).

Карбонатную щелочность ($Щ_{карб}$), обусловленную присутствием в растворе CO_3^{2-} и HCO_3^-, находят по разности между общим количеством миллимолей эквивалентов кислоты, пошедшим на прямое титрование аликвоты анализируемого раствора, и количеством миллимолей эквивалентов щелочи, затраченным на обратное титрование до исходного значения pH анализируемого раствора. Если щелочность обусловлена только карбонат- и гидрокарбонат-ионами, то для изменения pH от точки эквивалентности до pH 10 требуется 1–2 капли 0,02 н. NaOH. При исходных значениях pH анализируемых растворов, превышающих 10, результаты определения карбонатной щелочности могут быть несколько заниженными.

Если отсутствуют сульфиды, карбонатную щелочность рассчитывают по уравнению:

$$Щ_{карб}\ \text{ммоль}(-)/100\ \text{г почвы} = \frac{(V\ \text{н.} - V_1 н_1)\, V_0\ 100}{V_{ал}\, m},$$

где V — объем кислоты, пошедший на прямое титрование до pH 4, мл; V_1 — объем раствора щелочи, пошедший на обратное титрование, мл; н. и $н_1$ — молярная концентрация эквивалентов кислоты и щелочи, моль/л или ммоль/мл; V_0 — общий объем воды, добавленной к почве, мл; $V_{ал}$ — объем аликвоты водной вытяжки, мл; m — навеска почвы, г.

При наличии в почвах сульфидов это уравнение позволяет рассчитать щелочность, обусловленную карбонатами и сульфидами. Сульфидную щелочность можно ожидать в восстановленных почвах, если почвенные пробы хранились при естественной влажности в герметически закрытых сосудах.

Общее содержание бора и боратную щелочность можно селективно определить титрованием в присутствии маннита. Если pH раствора, в котором проводили прямое и обратное титрование, довести до 7 и добавить маннит, то в отсутствие бора pH не изменится, а при наличии бора, который при pH 7 находится в виде H_3BO_3, образуется более сильная борно-маннитовая кислота и pH понижается. В этом случае проводят титрование раствором NaOH до pH 7 (Diagnosis and Improvement of saline and alkali soils, 1954). По объему раствора щелочи, пошедшему на это титрование ($V_б$), рассчитывают содержание бора и боратную щелочность. Боратная щелочность ($Щ_б$) обусловлена присутствием в растворе борат-ионов

$$H_2BO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3BO_3 + OH^-,$$

количество которых зависит от pH. Общую концентрацию бора в водной вытяжке находят по уравнениям:

$$c_B\ \text{ммоль/л} = \frac{V\ \text{н.}\ 1000}{V_{ал}},$$

$$c_B\ \text{мг/л} = c_B\ \text{ммоль/л}\ 10{,}8,$$

где V и н. — объем и концентрация NaOH; $V_{ал}$ — объем аликвоты водной вытяжки, мл; 10,8 мг/ммоль — молярная масса бора.

Бор в растворе представлен борной кислотой и борат-ионами, соотношение которых зависит от pH:

$$c_B = c_{H_3BO_3} + c_{H_2BO_3^-}.$$

Выразив концентрацию $H_2BO_3^-$ через константу диссоциации (кислотности) борной кислоты

$$K = \frac{[H^+][H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]}$$

и сделав ряд преобразований, получим концентрацию борат-ионов:

$$c_{H_2BO_3^-}\ \text{ммоль(−)/л} = \frac{KV_{\text{н.}}1000}{\left(\left[H^+\right]+K\right)V_{ал}} = \frac{7{,}1\cdot 10^{-10}V_{\text{н.}}1000}{\left(10^{-pH}+7{,}1\cdot 10^{-10}\right)\cdot V_{ал}} =$$

$$= z\frac{V_{\text{н.}}1000}{V_{ал}},$$

где $z = \dfrac{7{,}1\cdot 10^{-10}}{10^{-pH}+7{,}1\cdot 10^{-10}}$.

Тогда боратная щелочность почвы равна:

$$Щ_6\ \text{ммоль(−)/100 г почвы} = z\frac{V_{\text{н.}}V_0\,100}{V_{ал}\,m}.$$

Значения множителя z в зависимости от pH приведены в табл. 19.

В тех случаях, когда анализируют почвы, в которых можно ожидать присутствия сульфидов, проводят раздельное определение содержащихся в растворе карбонатных ионов и S^{2-} и HS^-, осаждая карбонаты в виде $BaCO_3$. Определение сульфидов проводят в отдельной порции анализируемого раствора. Аликвоту раствора подкисляют до pH 3, переводя CO_3^{2-} и HCO_3^- в H_2CO_3 (CO_2), а S^{2-} и H_2S^- в H_2S. Затем с помощью инертного газа сероводород и диоксид углерода вытесняют в колбу с раствором $Ba(OH)_2$, где происходит осаждение карбоната бария и ионизация сероводорода. Осадок карбоната бария отфильтровывают и определяют содержание сульфидов титрованием кислотой.

Таблица 19

Множители для расчета боратной щелочности

pH	z	pH	z	pH	z
11,0	1,0	9,7	0,781	8,4	0,151
10,9	0,983	9,6	0,739	8,3	0,124
10,8	0,978	9,5	0,692	8,2	0,101
10,7	0,973	9,4	0,641	8,1	0,0820
10,6	0,966	9,3	0,586	8,0	0,0663
10,5	0,957	9,2	0,529	7,9	0,0534
10,4	0,947	9,1	0,472	7,8	0,0429
10,3	0,934	9,0	0,415	7,7	0,0344
10,2	0,918	8,9	0,361	7,6	0,0275
10,1	0,899	8,8	0,309	7,5	0,0220
10,0	0,877	8,7	0,262	7,4	0,0175
9,9	0,849	8,6	0,220	7,3	0,0140
9,8	0,818	8,5	0,183	7,2	0,0111
9,7	0,781	8,4	0,151	7,1	0,0089

9.5.3.1.1. Методика определения различных видов щелочности

Аликвоту водной вытяжки (обычно 15 мл) или другого раствора помещают в стаканчик для потенциометрического титрования и с помощью pH-метра измеряют pH анализируемого раствора. Затем проводят прямое титрование, добавляя 0,02 н. H_2SO_4 порциями — 0,05—0,1 мл. После добавления каждой порции кислоты раствор перемешивают магнитной мешалкой и измеряют pH. Титрование проводят до pH 3. Если в растворе не предполагается определять сульфиды, можно титровать до pH 4. Затем через раствор в течение 10—15 мин продувают инертный газ или воздух, освобожденный от CO_2, пропусканием через склянку с 40%-ным раствором NaOH. После этого проводят обратное титрование системы 0,02 н. NaOH до pH 11. Для удобства построения кривых титрования целесообразно готовить растворы H_2SO_4 и NaOH одинаковой концентрации из фиксаналов.

Затем с помощью 0,02 н. H_2SO_4 устанавливают pH системы, равным 7, добавляют 5 г маннита, содержимое стакана перемешивают и измеряют pH. Если pH понизился, систему титруют 0,02 н. NaOH до pH 7. Строят кривые потенциометрического титрования и находят общую, карбонатную, органическую и боратную щелочность.

Сульфидную щелочность определяют из отдельной аликвоты с помощью простой установки, состоящей из трех герметически закрывающихся колб, соединенных стеклянными трубками. В первую колбу помещают дистиллированную воду, во вторую — аликвоту анализируемого раствора, в третью — 40 мл 0,02 н. $Ba(OH)_2$. Во вторую колбу к анализируемому раствору приливают такое количество кислоты, которое идет на его титрование до pH 3; колбу немедленно закрывают, содержимое колбы перемешивают и через установку пропускают инертный газ или воздух, лишенный CO_2. Затем содержимое третьей колбы фильтруют и фильтрат титруют 0,02 н. H_2SO_4.

9.5.4. Соотношение pH и общей щелочности почв

Как уже отмечалось, общая щелочность может быть обусловлена карбонатами, органическими компонентами, боратами, сульфидами. В связи с тем что эти компоненты характеризуются различными константами основности (см. табл. 18) и соотношение их в разных почвах неодинаково, часто не наблюдается соответствия между величинами pH и общей щелочности. Высокому значению pH не всегда соответствует высокая общая щелочность

Таблица 20

Критерии разделения почв по составу компонентов, обусловливающих щелочность (по результатам анализа водных вытяжек)

Компоненты, обусловливающие щелочность	Основные показатели			Дополнительные показатели
	pH суспензии (1:5)	ммоль(экв)/100 г почвы		
		$Щ_{общ}$	соотношение $Щ_{общ}$ и Ca+Mg	pH пасты
$NaHCO_3$, Na_2CO_3	> 8,75	> 0,5–0,8	$Щ_{общ}$ > Ca+Mg	> 8,75
ППК слабозасоленных почв, содержащий обменный натрий	> 8,75	> 0,5–0,8	$Щ_{общ}$ > Ca+Mg	< 8,75
Бораты	> 8,75	> 0,5–0,8	$Щ_{общ}$ < Ca+Mg	> 8,75
$CaCO_3$				
1) песчаные и микроагрегированные почвы	> 8,75	< 0,5–0,8	$Щ_{общ}$ < Ca+Mg	< 8,75
2) суглинистые и глинистые почвы	< 8,75	> 0,5–0,8	$Щ_{общ}$ < Ca+Mg	< 8–8,75

и наоборот. Тем не менее и по соотношению общей щелочности и pH можно получить представление о природе щелочности почв.

На основе результатов исследования природы щелочности почв и закономерностей изменения соотношения pH и карбонатной щелочности в карбонатных и карбонатно-кальциевых системах были разработаны ориентировочные критерии разделения почв по составу компонентов, обусловливающих щелочность (Воробьева, Панкова, 1995). Эти критерии приведены в табл. 20.

По этим критериям на основе соотношения уровней показателей, определяемых при анализе почв методом водной вытяжки, можно ориентировочно оценить, с какими компонентами связана щелочность исследуемых почв.

В перечень показателей, уровни которых позволяют получить представление о природе щелочности почв, введено соотношение общей щелочности и суммы миллимолей эквивалентов кальция и магния, извлекаемых из почв методом водной вытяжки. Это соотношение широко используют для выделения той части общей щелочности, которая обусловлена Na_2CO_3 или $NaHCO_3$. Принято считать, что разность между величинами общей щелочности и суммой кальция и магния показывает содержание карбонатных ионов, присутствующих в почвах в виде легкорастворимых солей — карбонатов и гидрокарбонатов натрия и калия. В тех случаях, когда сумма кальция и магния равна или выше общей щелочности, считают, что она связана с карбонатами щелочно-земельных металлов.

ГЛАВА 10

ПОКАЗАТЕЛИ И СПОСОБЫ ОЦЕНКИ КАТИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ ПОЧВ

Катионообменные свойства почв связаны с наличием отрицательных зарядов на поверхности минеральных и органических компонентов почвенного поглощающего комплекса (ППК). Отрицательные заряды ППК компенсируются положительно заряженными противоионами — обменными катионами.

Среди зарядов ППК выделяют постоянные, или перманентные, и переменные. Постоянные заряды связаны с изоморфными замещениями в кристаллических решетках глинистых минералов. Их количество не зависит от pH и многих других факторов, так как обусловлено структурными особенностями минералов.

Переменные заряды часто называют pH-зависимыми. Их количество связано с ионизацией функциональных групп органического вещества почв и поверхностных OH-групп оксидов и гидроксидов. Оно увеличивается с ростом pH, зависит от валентности противоиона, концентрации электролита и других факторов.

10.1. Понятия, термины, показатели

Наиболее общим показателем катионообменных свойств почвы является *емкость катионного обмена* (ЕКО). В англоязычной литературе этот показатель обозначают CEC (the cation exchange capacity). По существу величина ЕКО отражает количество отрицательных зарядов ППК или количество положительных зарядов обменных катионов, компенсирующих эти заряды ППК. Часто под ЕКО понимают общее количество катионов одного рода, которое почва может удержать в способном к обмену состоянии в заданных стандартных условиях.

Величина ЕКО может быть оценена количеством вещества отрицательных зарядов ППК в единице массы почвы [ммоль(e^-)/кг почвы] или количеством вещества положительных зарядов обменных катионов, компенсирующих отрицательные заряды ППК [ммоль(p^+)/кг], или количеством вещества эквивалентов обмен-

ных катионов [ммоль(+)/кг, смоль(+)/кг или ммоль(+)/100 г почвы]. Величины численно должны быть равны, поскольку 1 протон (p^+) или его электрохимический эквивалент в виде катиона компенсируют одну отрицательно заряженную позицию ППК.

Поскольку ЕКО зависит от pH и других факторов, при оценке катионообменных свойств почв определяют реальную, или эффективную ($ЕКО_{эфф}$), и стандартную емкость катионного обмена ($ЕКО_{ст}$). $ЕКО_{эфф}$ характеризует емкость катионного обмена почвы в кислотно-основных условиях, близких к реальным. Стандартная емкость катионного обмена характеризует ЕКО почвы при заданном значении pH и позволяет сравнивать ЕКО почв с разными кислотно-основными свойствами. Для целей моделирования почвенных процессов рекомендуют получать кривые зависимости ЕКО от pH системы.

Понятиями, близкими по своему содержанию к ЕКО, являются «сумма обменных катионов» и «сумма обменных оснований». Обменными считают любые катионы, которые находятся в ППК в состоянии, способном к обмену на другие катионы. Обменными катионами могут быть H^+, Al^{3+}, Ca^{2+}, Na^+ и др. Обменными основаниями называют обменные катионы, кислотные свойства которых проявляются столь слабо, что эти катионы (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+) как кислоты не оказывают влияния на свойства системы. В то же время, замещая в ППК катионы с выраженными кислотными свойствами, такие, как H^+, Al^{3+}, обменные основания, хотя и не обладают свойствами акцепторов протонов, «нейтрализуют» ППК. По-видимому, именно в связи с этим обменные Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+ почвоведы всего мира называют «обменными основаниями». Термин нестрогий, но пока не имеет адекватной замены.

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

При оценке катионообменных свойств почв, кроме ЕКО, суммы обменных катионов и суммы обменных оснований, определяют состав и содержание обменных катионов. Содержание или количество вещества обменных катионов выражают числом сантимолей эквивалентов катионов в 1 кг или числом миллимолей эквивалентов в 100 г почвы [смоль(+)/кг, ммоль(+)/100 г].

Показатели катионообменных свойств используют при характеристике степени выраженности некоторых почвенных процессов. Например, степень солонцеватости почв оценивают по доле (%) обменного натрия от ЕКО или суммы обменных оснований,

Таблица 21

Показатели катионообменных свойств

Свойство	Показатель	Единицы измерения
Катионообменная способность	Емкость катионного обмена — ЕКО (англоязычная аббревиатура — CEC)	ммоль(+)/100 г, смоль(+)/кг почвы
	Сумма обменных катионов — $\Sigma_{обм.кат}$	То же
	Сумма обменных оснований (в насыщенных основаниями почвах) — $\Sigma_{обм.осн}$	То же
Состав обменных катионов	Количество обменных Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, H^{+}, Al^{3+}	То же
	Доля (%) обменного катиона от ЕКО или от суммы обменных катионов	%

степень насыщенности почв основаниями — по доле (%) обменных оснований от ЕКО или суммы обменных катионов.

Набор показателей катионообменных свойств почв приведен в табл. 21.

10.2. Приемы оценки катионообменных свойств

При определении величин показателей, характеризующих катионообменные свойства, навеску почвы обрабатывают растворами солей. В результате обменные катионы вытесняются из ППК, а их место занимает катион соли. Его называют катионом-вытеснителем.

В истории учения о сорбционных процессах огромное практическое и теоретическое значение имеют работы выдающегося почвоведа К.К. Гедройца. Именно на почвах — природных ионообменниках устанавливались закономерности ионного обмена.

Если вытеснение обменных катионов из ППК рассматривать как химическую реакцию обмена между обменными катионами ППК и катионами раствора

$$\text{П}{-}Na^{+} + NH_4^{+} \rightleftharpoons \text{П}{-}NH_4^{+} + Na^{+},$$

то в соответствии с законом действующих масс константу равновесия реакции катионного обмена можно представить как:

$$K = \frac{\bar{c}_{NH_4^+}\, c_{Na^+}}{\bar{c}_{Na^+}\, c_{NH_4^+}},$$

где c_{Na^+}, $c_{NH_4^+}$ — концентрация ионов в жидкой фазе, $\bar{c}_{Na^+}$, $\bar{c}_{NH_4^+}$ — количество ионов, адсорбированных почвой. Преобразуя уравнение, получим:

$$\frac{\bar{c}_{NH_4^+}}{\bar{c}_{Na^+}} = K \frac{c_{NH_4^+}}{c_{Na^+}}.$$

Из уравнения вытекает важное следствие. При обмене равновалентных катионов в условиях равновесия отношение адсорбированных почвой катионов пропорционально отношению этих катионов в растворе независимо от концентрации. А это означает, что однократной обработкой навески почвы раствором, содержащим катион-вытеснитель, невозможно удалить из ППК все обменные катионы. Часть их останется в ППК в соответствии с соотношением катионов, которое установится в жидкой фазе суспензии. С каждой последующей обработкой концентрация вытесняемых обменных катионов в жидкой фазе суспензии будет уменьшаться, что приведет в конечном итоге к практически полному вытеснению обменных катионов из ППК.

На основе теоретических представлений и экспериментальных данных были разработаны приемы вытеснения обменных катионов из почв.

В связи с тем что однократной обработкой почвы раствором катиона-вытеснителя нельзя вытеснить из почвы всего количества обменных катионов, почву, как правило, обрабатывают раствором, содержащим катион-вытеснитель, многократно до полного вытеснения обменных катионов из почвенного поглощающего комплекса.

Установлено, что с увеличением концентрации катиона-вытеснителя количество вытесненных из почвы обменных катионов возрастает, но не беспредельно. Начиная с концентрации катиона-вытеснителя, равной 1 моль(+)/л, дальнейшее ее повышение не приводит к увеличению количества вытесненных из почвы обменных катионов. Поэтому в практической работе для вытеснения обменных катионов из ППК не используют растворы с концентрацией эквивалентов катиона-вытеснителя, превышающей 1 моль(+)/л.

Увеличение объема раствора катиона-вытеснителя, воздействующего на одну и ту же массу почвы, увеличивает количество вытесненных обменных катионов, но рост количества вытесненных обменных катионов идет медленнее, чем увеличение объема раствора катиона-вытеснителя.

10.3. Методы оценки емкости катионного обмена

В связи с тем, что ЕКО почв зависит от многих факторов, идеальной была бы ее оценка по количеству катионов, которое могло быть адсорбировано почвой из раствора с таким же составом, pH, ионной силой, какие характерны для жидкой фазы анализируемой почвы в полевых условиях. Однако такой анализ потребует знания слишком многих предварительных сведений о свойствах анализируемой почвы. Поэтому при оценке ЕКО используют некоторые условные приемы.

10.3.1. Оценка эффективной емкости катионного обмена

Оценку эффективной (реальной) ЕКО проводят, обрабатывая навеску почвы небуферным раствором нейтральной соли. При этом допускают, что pH почвенной суспензии, получаемой в процессе анализа, обусловлен свойствами исследуемой почвы и результаты определения ЕКО отражают реальную катионообменную способность почвы. Однако нужно иметь в виду, что в процессе обработки почвы раствором соли pH по мере вытеснения из ППК катионов, проявляющих кислотные свойства, увеличивается. Вследствие увеличения pH определяемая в процессе анализа величина $ЕКО_{эфф}$, по-видимому, отличается от ЕКО почвы в реальных условиях. Как правило, эффективную емкость катионного обмена находят расчетным путем, суммируя результаты определения вытесненных из ППК обменных катионов или результаты определения обменных оснований и обменной кислотности.

10.3.2. Приемы оценки стандартной емкости катионного обмена

Определение $ЕКО_{ст}$ проводят, обрабатывая навеску почвы буферным раствором с заданным значением pH. В России стандартную емкость катионного обмена принято определять при pH 6,5. В то же время во многих странах ее определяют при pH 8,2–8,3 или 7,0. Как указывалось выше, pH 8,2 имеют насыщенные основаниями почвы, которые находятся в равновесии с $CaCO_3$ при парциальном давлении диоксида углерода, соответствующем P_{CO_2} атмосферного воздуха. При pH 8,2 удобно проводить анализ карбонатных почв, так как в этих условиях низка растворимость кальцита. В связи с тем, что P_{CO_2} газовых фаз почв в реальных условиях значительно выше, чем P_{CO_2} атмосферы, pH почв, содержащих $CaCO_3$, ниже 8,2 и в почвах с высокой биологической активностью близок к 7. Поэтому часто $ЕКО_{ст}$ определяют при pH 7.

Определение ЕКО проводят в два этапа. На первом этапе, многократно обрабатывая навеску почвы раствором соли, вытесняют обменные катионы и насыщают ППК почвы катионом-вытеснителем. На втором этапе проводят определение поглощенного почвой катиона-вытеснителя, по количеству которого получают представление о величине ЕКО. Разработано большое число методов определения стандартной емкости катионного обмена, в которых используются разнообразные комбинации приемов насыщения почвы катионом-вытеснителем, удаления его избытка, количественного определения адсорбированного почвой катиона-вытеснителя.

10.3.2.1. Насыщение почвы катионом-вытеснителем

Для вытеснения обменных катионов из ППК, насыщения его катионом-вытеснителем и определения ЕКО используют разнообразные по составу растворы. В качестве катионов-вытеснителей чаще других используют NH_4^+, Na^+, K^+, Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}. Концентрация эквивалентов катионов-вытеснителей в растворах варьирует от 0,01 до 1 моль(+)/л. Наиболее широко в качестве катиона-вытеснителя используют Ba^{2+}, реже Mg^{2+}. В зарубежной практике исследования засоленных почв часто в качестве катионов-вытеснителей используют Na^+ и NH_4^+. При выборе катиона-вытеснителя нужно иметь в виду, что обработка почв растворами, содержащими NH_4^+ или K^+, может привести к их фиксации в межслоевых пространствах глинистых минералов, главным образом гидрослюд, и к ошибкам в результатах определения ЕКО.

Вытеснение обменных катионов и насыщение ППК катионом-вытеснителем осуществляют многократной обработкой навески почвы раствором, содержащим катион-вытеснитель. Полноту вытеснения обменных катионов из ППК контролируют по отсутствию в промывных водах кальция или, при анализе кислых почв — по значению pH промывных вод. В последнем случае промывание проводят до тех пор, пока pH промывных вод не перестанет отличаться от pH исходного раствора, используемого для вытеснения обменных катионов и насыщения ППК. Если не предполагают определять состав обменных катионов, промывные воды выбрасывают.

После вытеснения обменных катионов и насыщения ППК катионом-вытеснителем его избыток, который неизбежно вместе с раствором удерживается почвой, удаляют. Процедура удаления удерживаемого почвой раствора, содержащего катион-вытеснитель, может привести к существенным ошибкам в анализе. Неполное удаление избытка катиона-вытеснителя приводит к

получению завышенных результатов определения ЕКО. Пептизация и частичная потеря коллоидов вследствие уменьшения концентрации электролитов при промывании навески почвы водой занижает результаты анализа. Часто для удаления избытка катиона-вытеснителя используют неводные растворители.

10.3.2.2. Количественное определение катиона-вытеснителя

Используют два подхода к определению сорбированного почвой катиона-вытеснителя. Один из них заключается в определении катиона-вытеснителя без его предварительного вытеснения из ППК. Другой предусматривает вытеснение катиона-вытеснителя из ППК и его последующее количественное определение любым подходящим для этой цели методом.

Определение катиона-вытеснителя может быть проведено прямым методом при анализе насыщенной им почвы. Например, американские почвоведы при определении стандартной емкости катионного обмена обрабатывают навеску почвы раствором ацетата аммония (pH 7), избыток NH_4^+ вымывают этанолом и проводят прямое количественное определение сорбированного почвой NH_4^+. Для этого навеску почвы, насыщенную NH_4^+, вместе с фильтром помещают в колбу для отгонки аммиака, в колбу приливают раствор NaOH, переводя аммонийный ион в аммиак; затем аммиак отгоняют, поглощая раствором борной кислоты, и определяют титрованием кислотой (см. раздел 4.2.1.2).

Аналогичный подход с использованием в качестве катиона-вытеснителя Ba^{2+} предлагал К.К. Гедройц. После удаления избытка бария определяют его валовое содержание и оценивают ЕКО. При этом полагают, что содержание бария в исходной почве мало и не оказывает влияния на результаты определения ЕКО. Предложены и другие варианты определения ЕКО, основанные на этом принципе, с использованием инструментальных методов для последующего количественного определения катиона-вытеснителя.

Катион-вытеснитель может быть определен «по разности». Примером могут служить методы, основанные на использовании органических красителей катионного типа — метиленового синего (голубого) или метиленового фиолетового. При проведении анализа навеску почвы однократно обрабатывают раствором красителя заданной концентрации и по ее уменьшению в результате ионообменного поглощения почвой находят ЕКО. Концентрацию красителя определяют фотометрически. Метод определения ЕКО с помощью красителей прост и производителен, пригоден для анализа любых по составу почв.

К.К. Гедройц и Е.Н. Иванова для определения ЕКО в насыщенных кальцием и магнием незасоленных и не содержащих гипс

почвах предложили использовать 0,1 н. раствор K_2CO_3. При обработке почвы раствором карбоната калия обменные Ca^{2+} и Mg^{2+} вытесняются из ППК, образуя труднорастворимые карбонаты. По уменьшению концентрации ионов CO_3^{2-} после взаимодействия с почвой получают представление о ЕКО почвы.

Для определения ЕКО в засоленных, содержащих гипс, карбонатных почвах используют так называемый реактив Пфеффера — 0,1 М раствор NH_4Cl в 70%-ном этиловом спирте. Спирт уменьшает растворимость кальцита и гипса, кальций которых, переходя в раствор, препятствует вытеснению обменных оснований из ППК. При проведении анализа навеску почвы обрабатывают реактивом Пфеффера. Количество NH_4^+, сорбированное почвой и эквивалентное емкости катионного обмена, устанавливают по разности между содержанием аммонийного иона в растворе до и после обработки почвы раствором NH_4Cl. Н.И. Беляева (1967) аммонийный ион предлагает определять титрованием 0,1 н. NaOH после добавления к титруемому раствору формальдегида:

$$4NH_4^+ + 6CH_2O = (CH_2)_6N_4 + 4H^+ + 6H_2O.$$

Количество выделившихся в процессе реакции ионов H^+ эквивалентно количеству ионов NH_4^+.

Однако чаще при определении ЕКО катион-вытеснитель после насыщения им ППК извлекают и затем проводят его количественное определение. Чтобы ускорить извлечение катиона-вытеснителя из ППК, рационально использовать растворы, в состав которых входят компоненты, образующие с катионом-вытеснителем труднорастворимые или устойчивые комплексные соединения. В этих случаях равновесие сдвигается в сторону удаления катиона-вытеснителя из ППК. В частности, во многих методах для извлечения из ППК бария, используемого в качестве катиона-вытеснителя, применяют растворы, в состав которых входит сульфат-ион.

В России широко используют варианты метода, предложенного Е.В. Бобко и Д.Л. Аскинази. Вариант этого метода, разработанный Центральным институтом агрохимического обслуживания (ЦИНАО), утвержден в качестве ГОСТа. Разработаны методы для анализа некарбонатных и карбонатных гипссодержащих и засоленных почв.

При определении ЕКО некарбонатных почв навеску обрабатывают забуференным до pH 6,5 раствором, содержащим $BaCl_2$ и $Ba(CH_3COO)_2$. Обработку навески проводят до полного вытеснения из ППК обменных катионов и насыщения его Ba^{2+}. Если анализируют кислые почвы, насыщение ППК барием проводят до тех пор, пока pH фильтрата не будет равен исходному значению —

6,5. Избыток насыщающего раствора, содержащего Ba^{2+}, удаляют однократным промыванием водой. Затем фильтр с почвой переносят в колбу, добавляют строго отмеренный объем титрованного раствора H_2SO_4 и содержимое колбы взбалтывают. В связи с тем, что продукт взаимодействия сульфат-иона с барием труднорастворим, однократная обработка насыщенной барием навески почвы раствором серной кислоты позволяет практически полностью вытеснить Ba^{2+} из ППК. Количество вытесненного из ППК бария и, следовательно, емкость катионного обмена находят по разности между количеством миллимолей эквивалентов добавленной к почве H_2SO_4 и количеством миллимолей эквивалентов кислоты, оставшимся после взаимодействия с почвой.

В том случае, если анализируют почвы, содержащие труднорастворимые карбонаты и гипс, их предварительно удаляют, обрабатывая навеску почвы 0,05 М раствором HCl до исчезновения реакции на кальций. При анализе почв с высоким содержанием карбонатов их предварительно разрушают раствором с более высокой концентрацией HCl. Концентрация HCl, рекомендуемая разными исследователями для разрушения карбонатов, варьирует от 0,2 до 1 моль/л. Кислоту добавляют до прекращения вскипания и для завершения реакции навеску почвы выдерживают с кислотой в течение нескольких часов. Затем ее обрабатывают 0,05 М HCl до потери реакции на кальций и проводят анализ так же, как и при определении ЕКО в некарбонатных почвах.

Оригинальный подход к определению ЕКО применил Р.Х. Айдинян. Метод пригоден для любых почв независимо от их свойств. При этом карбонаты, гипс, легкорастворимые соли предварительно не удаляют.

При проведении анализа навеску почвы многократно обрабатывают раствором хлорида бария. Барий входит в ППК и, взаимодействуя с почвенными компонентами, выпадает в осадок в виде труднорастворимых карбонатов и сульфатов. Затем фильтр с почвой переносят в колбу, приливают строго отмеренный объем 0,02 н. *водно-ацетонового* раствора Na_2SO_4, в котором не растворяются сульфаты и карбонаты бария, а обменный Ba^{2+} нацело вытесняется из ППК, образуя труднорастворимый сульфат. В растворе определяют избыток сульфат-ионов любым подходящим для этой цели методом. По количеству сульфат-иона, связанного с барием, рассчитывают количество обменного бария и величину ЕКО. Р.Х. Айдинян рекомендует проводить определение SO_4^{2-} методом осадительного титрования с индикатором нитхромазо. Метод не нашел широкого применения из-за необходимости использования ацетона — токсичного и легковоспламеняющегося вещества.

10.3.2.3. Методика определения $ЕКО_{ст}$ по Бобко—Аскинази в модификации Алешина

Навеску почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, массой 2,5—10 г помещают в химический стакан вместимостью 100—150 мл. Если почва содержит карбонаты и гипс, навеску несколько раз обрабатывают 0,05 М раствором HCl, перемешивая содержимое стакана стеклянной палочкой и декантируя надосадочную жидкость на фильтр по палочке. Обработку повторяют до потери реакции фильтрата на кальций. С этой целью несколько миллилитров фильтрата собирают в пробирку, добавляют гидроксиламин, диэтилдитиокарбамат натрия (на кончике шпателя или ланцета), хлоридно-аммиачный буферный раствор и эриохром черный. Содержимое пробирки перемешивают и, если раствор в пробирке приобретает сине-голубую окраску, обработку навески кислотой прекращают, если окраска становится розовой или фиолетовой — обработку навески HCl продолжают. В тех случаях, когда анализируют почвы с высоким содержанием карбонатов, навеску почвы предварительно до прекращения вскипания обрабатывают 0,2 М HCl.

После удаления карбонатов и гипса, а при анализе почв, не содержащих карбонатов и гипса, к навеске почвы добавляют 20—25 мл буферного раствора, содержащего хлорид и ацетат бария, содержимое стакана перемешивают и по стеклянной палочке переносят на фильтр методом декантации. Обработку почвы повторяют многократно, приливая в стакан такой объем раствора, который полностью можно перенести на фильтр. На фильтр каждую последующую порцию раствора переносят после того, как полностью профильтруется предыдущая. Обработку почвы раствором бариевых солей проводят до полного вытеснения из ППК обменных катионов. Обычно на эту процедуру требуется 300—400 мл раствора. При анализе почв, не насыщенных основаниями, обработку навески почвы повторяют до тех пор, пока pH фильтрата не перестанет отличаться от pH исходного раствора бариевых солей (6,5).

По окончании насыщения барием почва должна быть полностью перенесена на фильтр. Избыток бариевых солей, механически задержанных почвой, удаляют, тщательно промывая верхнюю часть воронки и навеску дистиллированной водой до потери реакции на хлорид-ион (проба с нитратом серебра). Если при промывании в трубке воронки фильтрат станет мутным от почвенных коллоидов, почву промывают 88—96%-ным спиртом.

Поглощенный почвой Ba^{2+} может быть вытеснен из ППК 0,05—1 н. раствором HCl и затем определен гравиметрическим или другим подходящим методом. Однако более удобно

вытеснять барий из ППК раствором серной кислоты (вариант метода ЦИНАО).

Фильтр на воронке оставляют на ночь для подсушивания, затем его помещают в 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 круговыми движениями взбалтывают и фильтруют через плотный фильтр.

Аликвоту (25 мл) фильтрата переносят в коническую колбу вместимостью 100—150 мл и титруют 0,05 н. раствором NaOH. Параллельно проводят контрольное титрование 25 мл 0,05 н. раствора H_2SO_4, используемого для вытеснения из почвы Ba^{2+}. Расчет стандартной емкости катионного обмена проводят по уравнению:

$$\text{ЕКО}_{\text{ст}}\ \text{ммоль(+)/100 г почвы} = \frac{(V_1 - V_2)\,\text{н.}\,V_0\ 100}{V_{ал}\ m\ K_W},$$

где $V_{ал}$ — аликвота анализируемого раствора, мл; V_2 и V_1 — объем раствора NaOH, пошедший соответственно на титрование аликвоты анализируемого раствора и равного ей объема исходного 0,05 н. раствора H_2SO_4, мл; н. — молярная концентрация эквивалентов NaOH, ммоль/мл; V_0 — общий объем добавленной к почве 0,05 н. H_2SO_4; m — масса навески почвы, г; K_w — множитель для выражения результата анализа на высушенную почву.

Реагенты:

Забуференный 0,1 н. раствор $BaCl_2$ и $Ba(CH_3COO)_2$ с pH 6,5. Навески 6,1 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и 6,4 г $Ba(CH_3COO)_2$ помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и растворяют в дистиллированной воде. Объем жидкости в колбе доводят дистиллированной водой до метки. Полученный раствор должен иметь pH 6,5.

Форма записи результатов

№ пробы	Навеска почвы, г	Объем H_2SO_4		Объем NaOH, пошедший		$\text{ЕКО}_{\text{ст}}$ ммоль(+)/ 100 г почвы
		добавленный к почве	взятый для титрования	на титрование H_2SO_4	на титрование аликвоты фильтрата	
17	5	100	25	25,0	19,0	24,0

10.3.3. Определение суммы обменных оснований по Каппену—Гильковицу

Для быстрой оценки 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 фильтра-

та титруют 0,1 н. раствором NaOH. Сумму обменных оснований находят по разности между количеством H^+ в исходном растворе HCl и количеством H^+, оставшемся в растворе после взаимодействия с почвой. Расчет суммы обменных оснований проводят по уравнению, приведенному в разделе 10.3.2.3.

Применение метода основано на допущениях, что при однократной обработке почвы 0,1 М раствором соляной кислоты ионы H^+ вытесняют из ППК все обменные основания и не разрушают ППК. Метод не используют, когда необходима точная оценка суммы обменных оснований.

10.4. Методы определения состава обменных оснований

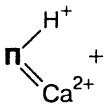
Величина емкости катионного обмена не дает полного представления о катионообменных свойствах почв. Свойства почв будут разными в зависимости от доли, которую составляет тот или иной обменный катион от ЕКО или от суммы обменных оснований. Поэтому значительно чаще, чем ЕКО, определяют состав обменных оснований. Обменные катионы вытесняют из ППК растворами солей так же, как и при определении ЕКО. Чаще других используют хлориды и ацетаты. Концентрация солей в растворах, используемых для вытеснения обменных оснований, как правило, составляет 0,1—1 моль/л. Легкорастворимые соли, гипс, карбонаты мешают определению обменных оснований. Разработаны варианты методов для определения обменных оснований в незасоленных, засоленных, карбонатных и гипссодержащих почвах. Даже для анализа незасоленных почв предложены разные варианты методов определения обменных оснований в почвах, не насыщенных и насыщенных основаниями.

10.4.1. Методы определения обменных оснований в некарбонатных незасоленных почвах

При анализе некарбонатных незасоленных почв обменные основания вытесняют из ППК, обрабатывая навеску почвы растворами солей — хлоридов или ацетатов. Чаще других используют аммонийные соли, но применяют и растворы натриевых солей.

В частности, для вытеснения обменных оснований раствор NH_4Cl рекомендуется использовать при анализе почв, насыщенных основаниями, а раствор ацетата аммония — для анализа любых почв, не содержащих легкорастворимых солей, карбонатов и гипса. Это связано с тем, что одним из продуктов взаимодействия не насыщенных основаниями почв с NH_4Cl является

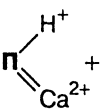
кислота (HCl), которая способствует растворению почвенных компонентов и тем самым приводит к завышению результатов определения обменных оснований:



$$+ 3\ NH_4Cl = П{\equiv}3NH_4^+ + Ca^{2+} + H^+ + 3Cl^-.$$

При анализе почв, насыщенных основаниями, содержащими, например, обменные Ca^{2+} и Na^+, в составе продуктов реакции обмена будут хлориды кальция и натрия, а компоненты, проявляющие свойства кислот, будут отсутствовать.

При вытеснении обменных катионов из не насыщенных основаниями почв раствором ацетата аммония ион водорода взаимодействует с ацетат-ионом, образуя слабую уксусную кислоту:



$$+ 3\ CH_3COONH_4 = П{\equiv}3NH_4^+ + (CH_3COO)_2Ca + CH_3COOH.$$

Метод вытеснения обменных оснований раствором хлорида аммония был предложен К.К. Гедройцем, а метод их вытеснения раствором ацетата аммония — Шолленбергером.

В связи с тем, что при последующем комплексонометрическом определении кальция ион NH_4^+ препятствует увеличению pH до 12,5, обменные кальций и магний иногда вытесняют из почв 1 М раствором NaCl.

10.4.1.1. Методика определения обменных кальция и магния

Навеску почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 1–2 мм, массой 2–10,0 г помещают в химический стакан вместимостью 150 мл. В стакан приливают 1 М раствор NaCl, содержимое стакана перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на 10–15 мин. Суспезию вновь перемешивают и после оседания почвенных частиц фильтруют через рыхлый фильтр, перенося ее на фильтр по стеклянной палочке. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 500 мл. Обработку почвы раствором хлорида натрия осуществляют многократно. Каждую последующую порцию суспензии переносят на фильтр после того, как профильтруется предыдущая порция. В стакан каждый раз приливают такой объем раствора хлорида натрия, который помещается на воронке с фильтром. Полноту вытеснения из ППК

обменных кальция и магния оценивают после того, как объем фильтрата в колбе составит около 300 мл. С этой целью 1—2 мл фильтрата собирают в чистую пробирку, добавляют гидроксиламин, диэтилдитиокарбаминат натрия или каплю раствора сульфида натрия, 1 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, эриохром черный и содержимое пробирки перемешивают. Если раствор в пробирке приобретает сине-голубую окраску, обработку почвы 1 М NaCl прекращают, если окраска становится розовой или фиолетовой — обработку продолжают. После того, как из ППК будут вытеснены обменные кальций и магний, объем жидкости в мерной колбе доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Определение кальция. В коническую колбу вместимостью 250 мл помещают 50—100 мл фильтрата и приливают 100—50 мл дистиллированной воды. В колбу добавляют кристаллик гидроксиламина, диэтилдитиокарбаминат натрия на кончике шпателя или несколько капель раствора сульфида натрия. В колбу приливают 5 мл 10%-ного раствора NaOH, добавляют мурексид и титруют 0,01—0,02 М раствором комплексона III до сиренево-фиолетовой окраски. Титрование проводят со свидетелем (см. раздел 5.8.3.1).

Определение суммы кальция и магния. В коническую колбу вместимостью 250 мл помещают 25—50 мл фильтрата. Добавляют дистиллированную воду до объема 100—150 мл, гидроксиламин, диэтилдитиокарбаминат натрия или раствор сульфида натрия. В колбу приливают 5 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, добавляют эриохром черный и титруют раствором комплексона III до сине-голубой окраски. Реагенты, вычисление и форму записи результатов см. в разделе 5.8.3.1.

10.4.2. Определение обменных оснований в карбонатных почвах

При определении обменных оснований в карбонатных почвах предусматриваются приемы, позволяющие устранить или учесть влияние карбонатов кальция на результаты анализа. Предложено несколько вариантов методов определения, но ни один из них не является безупречным.

Высказывается мнение, что при анализе карбонатных почв следует ограничиваться определением емкости катионного обмена. Во-первых, потому что в этих почвах среди обменных оснований преобладает кальций и его количественное определение не столь важно, а во-вторых — отсутствуют надежные методы определения состава обменных оснований в карбонатных почвах.

10.4.2.1. Определение обменного кальция по Шмуку

Метод определения обменного кальция в карбонатных почвах, предложенный А.А. Шмуком (1928), основан на следующем соображении. Если навеску почвы обработать 1 М раствором NaCl при широком (1:100) отношении почвы к раствору и допустить, что из почвы извлечены все обменные катионы и раствор насыщен по отношению к $CaCO_3$, то при удвоении объема раствора, воздействующего на такую же навеску почвы, в него перейдет то же количество обменных катионов, а количество Ca^{2+}, перешедшего в раствор за счет растворения $CaCO_3$, удвоится.

При выполнении анализа по 1 г почвы помещают в мерные колбы вместимостью 100 и 200 мл. В каждую из колб добавляют 0,2 г $CaCO_3$, чтобы гарантировать насыщенность жидких фаз полученных суспензий к карбонату кальция, и приливают до метки 1 М раствор NaCl. После взбалтывания и настаивания суспензии содержимое колб фильтруют и фильтрат анализируют.

Если обозначить общее количество кальция в колбе вместимостью 100 мл через Ca_{100}, в колбе вместимостью 200 мл — через Ca_{200}, количество кальция, перешедшего в 100 мл раствора за счет растворения $CaCO_3$ — через y, а через x обозначить количество обменного кальция, то можно составить систему уравнений:

$$Ca_{100} = x + y,$$

$$Ca_{200} = x + 2y,$$

из которой находят количество обменного кальция в навеске почвы:

$$x = 2Ca_{100} - Ca_{200}.$$

По мнению К.К. Гедройца, основным источником ошибок в методе Шмука является разная концентрация Ca^{2+}, вытесненного из почвенного поглощающего комплекса, в колбах вместимостью 100 и 200 мл. Поэтому и растворимость $CaCO_3$ в этих колбах не будет одинаковой.

10.4.2.2. Определение обменных кальция и магния по Тюрину

И.В. Тюриным (1927) был предложен метод определения обменных кальция и магния в почвах, содержащих $CaCO_3$. Метод основан на вытеснении обменных оснований 1 М раствором NaCl и оценке количества кальция, перешедшего в фильтрат вследствие растворения карбоната кальция, по величине общей щелочности.

При этом допускают, что общая щелочность обусловлена исключительно карбонатными ионами и эквивалентна количеству Ca^{2+}, перешедшему в фильтрат вследствие растворения $CaCO_3$.

В фильтрате, полученном при обработке навески почвы 1 М раствором NaCl, определяют общее количество кальция, магний, вытесненный из ППК, и общую щелочность. Содержание обменного кальция находят по разности между общим количеством эквивалентов кальция, выраженных числом миллимолей, и общей щелочностью фильтрата.

Метод не используют при анализе почв, содержащих карбонат магния.

10.4.3. Определение обменного натрия

При оценке свойств степных, сухостепных и полупустынных почв большое значение имеют сведения о содержании обменного натрия. По содержанию обменного натрия оценивают степень солонцеватости почв и рассчитывают дозы мелиорантов для мелиорации солонцовых почв и солонцов. Предложено несколько методов определения обменного натрия в почвах.

Метод Гедройца основан на вытеснении обменного натрия ионом Ca^{2+}. При проведении анализа к навеске почвы добавляют $CaCO_3$, дистиллированную воду и суспензию интенсивно перемешивают потоком диоксида углерода. При высоком P_{CO_2} увеличивается растворимость карбоната кальция и происходит замещение обменного натрия на кальций. После 3-часового пропускания CO_2 суспензию фильтруют и в фильтрате определяют натрий.

Однако метод без соответствующих поправок неприменим к анализу почв, содержащих легкорастворимые соли и гипс.

Метод определения обменного натрия, предложенный *И.Н. Антиповым-Каратаевым* и *Л.Я. Мамаевой* (1955), также основан на вытеснении обменного натрия кальцием. Содержание обменного натрия оценивают по снижению концентрации кальция в титрованном растворе гипса после взаимодействия раствора с почвой. Этот метод также не совершенен, он неприменим для анализа почв, засоленных натриевыми солями, и почв, содержащих гипс. Кроме того, Ca^{2+} входит в ППК не только вследствие вытеснения Na^+, но и Mg^{2+} и K^+.

10.4.4. Методы определения обменных оснований в засоленных почвах

С особыми трудностями связано определение обменных оснований в засоленных почвах. При обработке навески почвы раствором, содержащим катион-вытеснитель, из почвы извлекаются не только обменные основания, но и легкорастворимые соли, гипс и карбонаты. При анализе таких почв необходимо использовать

приемы, позволяющие селективно оценить количество катионов, вытесненных из почвенного поглощающего комплекса. С этой целью используют 2 подхода: 1) определяют общее количество катионов, извлеченных из навески почвы при ее обработке раствором катиона-вытеснителя, и вносят поправку на содержание легкорастворимых солей; 2) перед обработкой навески почвы раствором катиона-вытеснителя из нее с помощью неводных растворителей удаляют легкорастворимые соли.

Определение обменных оснований с внесением поправки на содержание легкорастворимых солей правомерно проводить в тех случаях, когда количество солей оценивают по результатам анализа почвенных растворов или методом насыщенных водой почвенных паст. Как отмечалось в разделе 6.3.1, при работе методом насыщенных водой почвенных паст в минимальной степени нарушаются химические равновесия, в том числе и ионообменные, свойственные реальным почвам.

При выполнении анализа навеску почвы многократно обрабатывают раствором катиона-вытеснителя, например 1 М NH_4Cl, извлекая из почвы легкорастворимые соли и обменные основания. При вычислении содержания обменных оснований из общего количества извлеченных из почвы 1 М раствором NH_4Cl эквивалентов катионов вычитают количество эквивалентов катионов, которое было определено методом паст. Полученный результат отражает содержание эквивалентов обменных катионов в почве. В качестве единицы измерения количества эквивалентов обменных катионов используют ммоль или смоль, а результат анализа выражают числом миллимолей эквивалентов катионов в 100 г почвы [ммоль (+)/100 г почвы] или числом сантимолей в 1 кг почвы [смоль(+)/кг].

В тех случаях, когда легкорастворимые соли определяют методом водной вытяжки при соотношении почвы и воды 1:5, внесение поправки на содержание легкорастворимых солей в результаты определения обменных катионов неправомерно. Как отмечалось в главе 6, при получении водных вытяжек нарушаются химические (в том числе и ионообменные) равновесия, свойственные реальным почвам. В Руководстве по лабораторным методам исследования ионно-солевого состава нейтральных и щелочных минеральных почв (1990) приведены результаты определения обменных оснований, извлеченных из засоленных почв 1 М раствором NH_4Cl (табл. 22). Поправка на содержание в почвах легкорастворимых солей вводилась по результатам анализа почвенных растворов (1) и водных вытяжек из почв (2), полученных при соотношении почвы и воды, равном 1:5.

Приведенные в табл. 22 данные свидетельствуют, что способ введения поправки на содержание легкорастворимых солей при

Таблица 22

Обменные основания, рассчитанные с введением поправки на содержание легкорастворимых солей по результатам анализа почвенных растворов (1) и водных вытяжек (2)

№	ммоль(+)/100 г почвы						Обменный Na^+, % от суммы обменных оснований	
	$Ca^{2+} + Mg^{2+}$		Na^+		сумма обменных оснований			
	1	2	1	2	1	2	1	2
1	19,38	20,53	2,26	0,84	22,31	22,21	10	4
2	14,86	16,68	2,71	1,11	18,59	18,59	15	6
3	6,55	6,76	0,90	0,72	8,34	8,33	11	9
4	3,53	6,12	2,71	0,15	8,33	8,33	33	2
5	10,57	12,43	3,81	2,09	15,30	15,30	25	14

определении обменных оснований влияет на результаты исследований.

Введение поправки на содержание легкорастворимых солей, основанной на результатах анализа водных вытяжек, приводит к получению заниженных результатов определения обменного натрия. В разделе 6.3.1 отмечалось, что извлечение легкорастворимых солей при широком (1:5) отношении почвы и воды приводит к замене обменного натрия на кальций. Вытеснение обменного натрия из ППК и искусственное увеличение его количества в составе легкорастворимых солей приводит при вычислении содержания обменного натрия к получению заниженных результатов.

Данные, приведенные в табл. 22, показывают также, что введение поправки на содержание легкорастворимых солей, которое было определено методом водной вытяжки, приводит к неверной оценке степени солонцеватости почв. В этом случае получают заниженные величины относительной доли обменного натрия (%) от суммы обменных оснований.

В связи с тем, что в России легкорастворимые соли определяют методом водной вытяжки, по анализу которой некорректно вносить поправку в результаты определения обменных оснований в засоленных почвах, легкорастворимые соли предварительно удаляют. Соли нельзя удалять водой, так как при добавлении воды к засоленной почве получают раствор, катионы которого способны вытеснять обменные основания из ППК и тем самым способны привести к получению искаженных результатов. Легкорастворимые соли принято удалять с помощью органических растворителей. Наиболее широко используют водно-этанольные растворы, в частности 70%-ный (по объему) этиловый спирт. Спирт, кроме того, уменьшает растворимость $CaCO_3$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

10.4.4.1. Определение обменных оснований в засоленных почвах по методу Пфеффера в модификации Молодцова и Игнатовой

Метод применяют для анализа засоленных почв, емкость катионного обмена которых не превышает 30 ммоль(+)/100 г почвы. Карбонаты и гипс не влияют на результаты определения обменных Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}.

При проведении анализа к навеске почвы добавляют дистиллированную воду до влажности 20–40% в зависимости от гранулометрического состава почвы, переводя легкорастворимые соли из твердых фаз почвы в жидкую. Затем жидкую фазу, содержащую легкорастворимые соли, вытесняют 70%-ным этиловым спиртом.

После того, как будут удалены легкорастворимые соли, проводят вытеснение обменных оснований, обрабатывая навеску почвы 0,1 М раствором NH_4Cl в 70%-ном этиловом спирте. Затем в полученном растворе определяют концентрацию кальция, магния, натрия, калия.

Карбонаты и гипс имеют низкую растворимость в водноэтанольной среде и реально завышают результаты определения обменного кальция на 0,3 ммоль(+)/100 г почвы.

По данным Н.Б. Хитрова (Руководство по лабораторным методам..., 1990), результаты, получаемые рассматриваемым методом, хорошо воспроизводимы. Если содержание определяемого катиона превышает 4 ммоль(+)/100 г почвы, коэффициент варьирования результатов его определения составляет около 5%, среднее квадратическое отклонение около 0,2 ммоль(+)/100 г почвы.

10.4.4.1.1. Методика определения обменных оснований в засоленных почвах методом Пфеффера в модификации Молодцова и Игнатовой

Навеску почвы, пропущенную через сито с отверстиями диаметром 1–2 мм, массой 5 г помещают в центрифужную пробирку вместимостью 50–100 мл. Почву увлажняют дистиллированной водой, добавляя ее по каплям до полного смачивания навески, но с таким расчетом, чтобы на поверхности почвы не появилась свободная вода. Влажность почвы в зависимости от гранулометрического состава будет соответствовать 20–40%. Пробирку закрывают пробкой и оставляют на ночь. Затем в пробирку приливают 10 мл 70%-ного (по объему) этилового спирта и содержимое перемешивают стеклянной палочкой. Суспензию центрифугируют 10 мин при 2000 об/мин. Отмывание легкорастворимых солей спиртом повторяют несколько раз до полного удаления хлорид и

сульфат-ионов. Для слабозасоленных почв достаточно трех последовательных обработок почвы спиртом, для очень сильно засоленных почв требуется 6-кратная обработка (Руководство по лабораторным методам..., 1990). Качественную пробу на Cl^- проводят с $AgNO_3$ (раздел 6.3.5.1), на SO_4^{2-} — с $BaCl_2$ (раздел 6.3.6.4).

Если в процессе отмывания солей происходит пептизация коллоидов и помутнение раствора, то увеличивают время центрифугирования до 20—25 мин и его скорость до 6000—7000 об/мин. Чтобы предотвратить пептизацию колллоидов, рекомендуют отмывание солей прекратить, когда качественные пробы еще показывают крайне незначительные количества хлорид- и сульфатионов.

После удаления солей из ППК вытесняют обменные катионы реактивом Пфеффера. В центрифужную пробирку приливают 25 мл 0,1 М NH_4Cl в 70%-ном этиловом спирте, тщательно перемешивают содержимое стеклянной палочкой и оставляют на 1 час. Затем суспензию центрифугируют (5 мин, 2000 об/мин). Центрифугат сливают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане. Операцию повторяют еще 3 раза при 30-минутном настаивании почвы с раствором. Центрифугаты сливают в ту же чашку и выпаривают. Дно чашки вытирают фильтровальной бумагой. Чашку прокаливают в муфеле до прекращения дымления. В чашку с прокаленным остатком добавляют 2—3 капли концентрированной HCl и около 10 мл горячей дистиллированной воды. Затем добавляют еще дистиллированную воду и полученный раствор фильтруют по стеклянной палочке в мерную колбу вместимостью 200 мл. Чашку и фильтр промывают горячей дистиллированной водой, количественно перенося содержащиеся в чашке соли в фильтрат. Объем жидкости в колбе доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают, многократно переворачивая колбу вверх дном.

В полученном растворе любыми подходящими для этой цели методами определяют концентрацию кальция, магния, натрия и калия и вычисляют содержание каждого из обменных оснований.

Реагенты:

1. *70%-ный этиловый спирт (этанол).* К 730 мл 96%-ного этанола приливают 270 мл дистиллированной воды и перемешивают.

2. *Реактив Пфеффера* — 0,1 М NH_4Cl в 70%-ном этаноле с pH 7. 5,35 г NH_4Cl растворяют в 270 мл дистиллированной воды и к полученному раствору приливают 730 мл 96%-ного этанола. Значение pH раствора доводят до 7, добавляя по каплям концентрированный аммиак по индикатору бромтимоловому синему, при pH 7 окраска раствора становится зеленой.

10.5. Уровни показателей катионообменных свойств почв и расчет доз гипса

Почвы, в составе обменных оснований которых содержится Na^+ в количествах от 3–5 до 15–20% от емкости катионного обмена, относят к солонцеватым, а почвы с содержанием обменного натрия, превышающим 15% от ЕКО, — к солонцам. Солонцеватые почвы, и особенно солонцы, обладают неблагоприятными химическими и физическими свойствами и при сельскохозяйственном использовании необходима мелиорация этих почв.

Одним из наиболее эффективных приемов мелиорации солонцов и солонцеватых почв является замена обменного натрия на кальций. В качестве универсального мелиоранта солонцов и щелочных почв используют гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Дозы гипса для мелиорации почв рассчитывают по уровням содержания обменного натрия, емкости катионного обмена и общей щелочности. Расчет основан на эквивалентности обмена Na^+ на Ca^{2+} гипса.

При расчете доз гипса принимают, что общая щелочность, не превышающая 0,7–0,8 ммоль(−)/100 г, и обменный натрий, содержание которого не превышает 5% от ЕКО, не оказывают отрицательного влияния на свойства почв и развитие растений.

Для расчета доз гипса при мелиорации нейтральных почв используют уравнение:

$$\text{Доза гипса, т/га} = \frac{(\text{Na} - 0{,}05\,\text{ЕКО})\,h\,10^8\,\rho\,0{,}086}{100 \cdot 10^6},$$

где Na — содержание обменного Na^+, ммоль(+)/100 г почвы; 0,05 ЕКО — количество обменного Na^+, которое составляет 5% от ЕКО мелиорируемой почвы, ммоль(+)/100 г почвы; h — мощность мелиорируемого слоя, см; 10^8 — площадь гектара, выраженная в $см^2$; ρ — плотность сложения почвы, $г/см^3$; 0,086 — молярная масса эквивалента гипса (1/2 $CaSO_4\,2H_2O$), г/ммоль.

При мелиорации щелочных почв учитывают ту часть общей щелочности, которую необходимо «нейтрализовать» гипсом ($Na_2CO_3 + CaSO_4 = CaCO_3 + Na_2SO_4$):

$$CaSO_4\,2H_2O\ \text{т/га} = \frac{\left[(\text{Na} - 0{,}05\,\text{ЕКО}) + (\text{Щ}_{\text{общ}} - 0{,}7)\right] h\,10^8\,\rho\,0{,}086}{100 \cdot 10^6}.$$

ЛИТЕРАТУРА

Агрохимические методы исследования почв. М., 1975.

Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М., 1970.

Гедройц К. К. Избранные сочинения. Т. 2. М., 1955.

Зонн С. В. Железо в почвах (генетические и географические аспекты). М., 1982.

Орлов Д. С. Химия почв. М., 1992.

Основы аналитической химии. М., 1996.

Руководство по лабораторным методам исследования ионно-солевого состава нейтральных и щелочных минеральных почв. М., 1990.

Химический анализ почв. Спб., 1995.

Физико-химические методы исследования почв. М., 1980.

Methods of Soil Analysis. Part 2. USA. 1982 (Agronomy Monograph № 9. 2nd Edition).

Lindsay W. L. Chemical equilibria in soils. 1979.

Азота методы определения 58
Айдиняна методы 161, 244
Алюминий обменный 187, 188, 217, 218
Алюминия группы соединений 184
– методы определения 97,185
Анализаторы 43–45, 127
Анализ валовой (элементный) 39, 68
– вещественного состава 125
– водных вытяжек 135–142, 144
– группового (фракционного) состава соединений 174
– фильтратов из насыщенных водой почвенных паст 144
Антипова-Каратаева–Мамаевой метод 251
Атомная спектроскопия 18
– эмиссионная 17, 18
– абсорбционная 18
–– непламенная 18
–– пламенная 18

Баскомба метод 177, 183, 191
Бобко–Аскинази метод 243
Борная кислота 61, 66
Борат-ион 61, 62, 66
Буферность кислотно-основная 210
– свойств 8, 198

Валовой анализ 19
– минеральной части почв 68–70
– органической части почв 39
Вариабельность свойств почв 8
Величины интенсивные 198
– экстенсивные 198
Вода без CO_2 142, 214
– гигроскопическая 29–31
– химически связанная 32
Водная вытяжка 135, 136, 138–142, 197, 198
Водород обменный 217,218
Вытеснение обменных катионов 239–241, 245, 248
– оснований 247, 248
Вытяжки из почв водные 135, 136, 138–142, 197, 198
– солевые 197, 198, 200

Газоанализатор 43
Гедройца методы 216, 242, 251
Гетерополикислоты 120
– кремниевомолибденовые 120, 123, 124
– фосфоромолибденовые 120, 195
Гигроскопическая влага 29–31, 141
Гинзбург–Лебедевой метод 193
Гипотетические произведения растворимости 199
Гипс 13, 14, 130–133
Гроака индикатор 64, 66, 67
Групповой (фракционный) состав соединений 174–176
– алюминия 184
– железа 177, 183, 184
– фосфора 191, 193
Густавсона метод 40, 41

Динамика свойств 8
Дитизон 99–101
Дитионит натрия 178, 179
Дисперсность почв 7
Диэтилдитиокарбаминат натрия 108, 112, 113, 165, 166
Дозы гипса 256
– извести 224
Дольные единицы 21, 262
Дюшофура–Сушье метод 190

Единицы измерения 21, 37, 197, 210, 238
– количества вещества 22, 23, 197
– массы 21, 22, 197
– удельной электрической проводимости 144
Емкость анионного обмена 7, 24
Емкость катионного обмена 7, 24, 236
– стандартная 237, 240
– эффективная 237, 240

Желатиновый метод выделения кремния 94
Железа группы соединений 177
– методы определения 102

Зонна–Гахамани метод 188

Известковый потенциал 197, 210, 214
Йодльбауера метод 58
Ионообменная хроматография 162
Индикаторы 86, 122, 264
Интерпретация результатов анализа 12

Калийный потенциал 197, 205, 206
Калия подвижность соединений 8, 9, 205
– методы определения 167, 206, 207
– степень подвижности соединений 205, 206
Кальций обменный 248
Кальция методы определения 107
Каппена–Гильковица метод 246
Карбонаты 125–129
Карпинского–Замятиной метод 199, 202
Катионообменная способность почв 238

Кирсанова метод 197, 199–201, 204, 207
Кислотно-основные свойства почв 8, 208
– показатели 210
Кислотность актуальная 211, 212
– гидролитическая (pH-зависимая) 6, 210, 219–224
– обменная 210, 215, 216, 218, 223, 224
– потенциальная 209, 210, 215, 223
Кнопа–Сабанина метод 41, 42
Козловского метод 127
Коллоиды лиофильные 92
– лиофобные 93
– коагуляция 93, 94
– пептизация 242, 255
Комплексонометрическое титрование 81, 85, 87
Комплексон III 81
Комплексонаты 81
Комплексонометрическое определение алюминия 98
– железа 102
– кальция 108
– магния 108
– сульфат-ионов 158
Комплексоны 81
Константы устойчивости комплексонатов 82
– концентрационные 83
– эффективные 82–86
Коэффициент поглощения молярный 89, 98, 105
– селективности 176
– сопутствующих реакций 83
Коэффициенты пересчета 265
Кремния методы определения 89, 91, 119, 120
Кривые комплексонометрического титрования 85
Кьельдаля метод 58–60

Легкорастворимые соли 133–137, 140, 143, 251–254

Магний обменный 248
Магния методы определения 107, 108, 164
Марганца методы определения 115, 116
Мачигина метод 13, 14, 201, 207
Международная система единиц 21
Мера–Джексона метод 177, 179, 183, 190
Металлохромные индикаторы 86
Методы измерения (анализа) 15, 19, 21
– амперометрического титрования 17
– атомной эмиссионной спектроскопии 18
– атомно-абсорбционной спектроскопии 18
– атомно-флуоресцентной спектроскопии 18
– вольтамперометрические 17
– кондуктометрические 17
– кулонометрические 17, 45
– нефелометрические 18, 158
– рентгено-абсорбционной спектроскопии 18
– рентгено-флуоресцентной спектроскопии 18
– спектрофотометрии 18
– турбидиметрические 18, 157, 158
– эмиссионной фотометрии пламени 18
Моль 22
Мольная доля 83
Молярная масса 22
– эквивалента 23
Молярный коэффициент поглощения 89
Мора метод 152
Мерфи–Райли метод 121

Натрий обменный 251, 253, 256
Натрия методы определения 167, 251
Насыщенная водой почвенная паста 138–140, 143
Неоднородность свойств почв 8
Несслера метод 62, 63
Нитхромазо 161–163

Обменные катионы 237–239, 248
– основания 237, 247, 249, 251–255
Обменный алюминий 187, 188, 210, 217, 218
Обменный водород 210, 217
Озоление органического вещества 58
– мокрое 40–42
– сухое 40
Олсена метод 14, 201, 207
Ортофенантролин 105, 106
Основные единицы СИ 7, 24, 262
Отгонка аммиака 60, 61
Отношение C:N 67

Пасты почвенные, насыщенные водой 138–140, 143
Пемза прокаленная 48, 52
Плавни кислотные 74
– окислительные 74
– щелочные 74
Плотный остаток 145
Подвижность химических элементов 197, 198
– калия 205
– фосфора 199
Показатели химического состояния почв 10, 134
– вещественного состава 36, 37

– группового (фракционного) состава соединений химических элементов 36–38, 174, 175
– кислотно-основных свойств 11, 208, 210
– кислотности почв 208
– подвижности соединений химических элементов 197
– состава почв 11, 36
– химических почвенных процессов 11
– щелочности почв 210
– элементного состава почв 36, 37
Полихимизм 7
Полуторные оксиды 96, 97
Потенциал жидкостного соединения 212
– известковый 197, 210, 214
– калийный 197, 205, 206
– фосфатный 197, 202
Почвенная проба аналитическая 26, 27
– первичная 25, 26
– средняя лабораторная 25, 27
Почвы, насыщенные основаниями 237, 247, 248
– не насыщенные основаниями 237, 247, 248
Проверка точности результатов анализа водных вытяжек 170
Прокаленный остаток 145
Пфеффера метод 254

Разложение почв 70, 80
– кислотами 70, 71
– спеканием 70, 78
– сплавлением 70, 73
Расчет доз гипса 256
– извести 224
Реактив Несслера 62, 65

Системы показателей химического состояния почв 9–11
Смита метод 79, 80
Солянокислый метод выделения кремния 92
Сопутствующие процессы 12, 82, 136, 137
Стандартные образцы почвенных масс 20
Степень засоления почв 134, 144, 145
– насыщенности основаниями почв 6, 223
– подвижности химических элементов в почвах 201, 205, 206
Сумма обменных катионов 237
– оснований 6, 237, 246
– солей 172
– токсичных солей 171, 172
Суспензионный эффект 212–214
Сухой остаток 144–146

Тамма метод 177, 180, 183, 190
Титана методы определения 114
Титрование кислотно-основное 16
– комплексометрическое 16
– комплексонометрическое 81, 85
– окислительно-восстановительное 16
– осадительное 16
– потенциометрическое 150, 229, 230, 234
Токсичные соли 138, 171
Трилон Б 81
Труога метод 197, 201
Тюрина методы 46, 51, 250

Фактор емкости 197, 198, 201, 204, 210
– интенсивности 197, 198, 201, 205, 210
Фильтрат из насыщенной водой почвенной пасты 143
Фосфатный потенциал 202
Фосфора группы соединений 191
– методы определения 119, 193
Фракционирование соединений 174
Фракционный состав соединений 174, 175

Химизм засоления почв 138, 144, 171
Химическая характеристика почв 5
Химический состав почв 36
Химическое состояние почв 5, 6, 12, 13
Хлорид-иона методы определения 151, 153
Хромофоры 86, 88

Чанга–Джексона метод 193, 194
Чирикова метод 193, 197, 201, 207

Шмука метод 250
Шолленбергера метод 248

Щелочность почв 8, 146, 209, 224
– актуальная 209, 210, 225
– боратная 210, 232–234
– карбонатная 137, 210, 227–229, 231, 234, 235
– общая 137, 146, 149, 150, 210, 225, 229, 234, 235, 256
– органическая 210, 234
– сульфидная 232, 234

Эквивалент 22
Экспресс-методы 43
Элементный анализ 19, 68
Элементный состав 68

Атомные массы (Химическая энциклопедия, 1988) и содержание химических элементов в почвах (Lindsay, 1979)

Элемент	Символ	Атомная масса	Содержание химических элементов, мг/кг	
			среднее	обычные пределы содержаний
1	2	3	4	5
Азот	N	14,0067	1400	200–4000
Алюминий	Al	26,98154	71000	10000–300000
Барий	Ba	137,33	430	100–3000
Бериллий	Be	9,01218	6	0,1–40
Бор	B	10,811	10	2–100
Бром	Br	79,904	5	1–10
Ванадий	V	50,9415	100	20–500
Висмут	Bi	208,9804	—	—
Водород	H	1,00794	—	—
Вольфрам	W	183,85	—	—
Галлий	Ga	69,723	14	5–70
Германий	Ge	72,59	1	1–50
Жслезо	Fe	55,847	38000	7000–550000
Золото	Au	196,9665	—	—
Индий	In	114,82	—	—
Иод	I	126,9045	5	0,1–40
Иридий	Ir	192,22	—	—
Иттрий	Y	88,9059	50	25–250
Кадмий	Cd	112,41	0,06	0,01–0,70
Калий	K	39,0983	8300	400–30000
Кальций	Ca	40,078	13700	7000–500000
Кислород	O	15,9994	490000	—
Кобальт	Co	58,9332	8	1–40
Кремний	Si	28,0855	320000	230000–350000
Лантан	La	138,9055	30	1–5000
Литий	Li	6,941	20	5–200
Магний	Mg	24,305	5000	600–6000
Марганец	Mn	54,938	600	20–3000
Медь	Cu	63,546	30	2–100
Молибден	Mo	95,94	2	0,2–5
Мышьяк	As	74,9216	5	1–50
Натрий	Na	22,98977	6300	750–7500
Никель	Ni	58,69	40	5–500
Олово	Sn	118,71	10	2–200
Платина	Pt	195,08	—	—
Радий	Ra	226,0254	—	—
Ртуть	Hg	200,59	0,03	0,01–0,3
Рубидий	Rb	85,4678	100	50–500

1	2	3	4	5
Свинец	Pb	207,2	10	2–200
Селен	Se	78,96	0,3	0,1–2
Сера	S	32,066	700	30–10000
Серебро	Ag	107,8682	0,05	0,01–5
Скандий	Sc	44,95591	7	5–50
Стронций	Sr	87,62	200	50–1000
Сурьма	Sb	121,75	—	—
Таллий	Tl	204,383	—	—
Титан	Ti	47,88	4000	1000–10000
Углерод	C	12,011	20000	—
Уран	U	238,0289	—	—
Фосфор	P	30,97376	600	200–5000
Фтор	F	18,9984	200	10–4000
Хлор	Cl	35,453	100	20–900
Хром	Cr	51,9961	100	1–1000
Цезий	Cs	132,9054	6	0,3–25
Цинк	Zn	65,39	50	10–300
Цирконий	Zr	91,224	300	60–2000

Приложение 2

Основные единицы СИ (Международной системы единиц)

Величина	Единица измерения	Сокращенное обозначение	
		международное	русское
Длина	метр	m	м
Масса	килограмм	kg	кг
Время	секунда	s	с
Сила электрического тока	ампер	A	А
Термодинамическая температура	кельвин	K	К
Сила света	кандела	cd	кд
Количество вещества	моль	mol	моль

Приложение 3

Приставки для образования дольных единиц, принятые в системе единиц СИ

Дольность	Приставка	Сокращенное обозначение	
		международное	русское
10^{-1}	деци	d	*д*
10^{-2}	санти	c	*с*
10^{-3}	милли	m	*м*
10^{-6}	микро	μ	*мк*
10^{-9}	нано	n	*н*
10^{-12}	пико	p	*п*

Произведения растворимости малорастворимых соединений (по Лурье, 1989 и Lindsay, 1979)

Соединение	pK_s
1	2
AgCl	9,75
Ag_2CrO_4	11,95
$Al(OH)_3$	33,5
γ-AlOOH бемит	33,87
γ-$Al(OH)_3$ гиббсит	33,96
α-AlOOH диаспор	34,08
$AlPO_4$	18,24
$BaCO_3$	9,40
$BaCrO_4$	9,93
$Ba(OH)_2$	2,30
$BaSO_4$	9,97
$CaCO_3$	8,42
CaC_2O_4	8,64
CaF_2	10,40
$CaHPO_4$	6,57
$Ca_3(PO_4)_2$	28,70
$Ca_5(PO_4)_3OH$	57,8
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ гипс	4,64
$Cd(OH)_2$ свежеосажденный	13,66
$Co(OH)_2$ свежеосажденный	14,80
$Cr(OH)_2$	17,0
$Cr(OH)_3$	30,20
$Cu(OH)_2$	19,08
$FeCO_3$	10,46
FeC_2O_4	6,70
$Fe(OH)_2$	15,15
$Fe(OH)_3$ свежеосажденный	37,2
$Fe(OH)_3$ после старения	39,50
$Fe(OH)_3$ аморфный	38,46
γ-FeOOH лепидокрокит	40,61
α-FeOOH гетит	42,02
$FePO_4$	21,89
MgF_2	8,19
$Mg(OH)_2$ свежеосажденный	9,20
$Mg(OH)_2$ после старения	11,15
$Mg_3(PO_4)_2$	13,0
$MnCO_3$	10,74
$Mn(OH)_2$	12,72
$Mn(OH)_3$	36
$Mn(OH)_4$	56
$MnHPO_4$	12,94
$Ni(OH)_2$ свежеосажденный	14,89
$Ni(OH)_2$ после старения	17,20

1	2
$PbCO_3$	13,13
$Pb(OH)_2$ желтый	15,1
$Pb(OH)_2$ красный	15,28
$Pb_3(PO_4)_2$	42,10
$PbSO_4$	7,80
α-SiO_2 кварц ($SiO_2 + 2H_2O \rightleftarrows H_4SiO_4^0$)	4,00
α-SiO_2 кристобалит ($SiO_2 + 2H_2O \rightleftarrows H_4SiO_4^0$)	3,94
SiO_2 аморфный ($SiO_2 + 2H_2O \rightleftarrows H_4SiO_4^0$)	2,74
$SrCO_3$	9,96
$Sr(OH)_2$	3,50
$SrSO_4$	6,49
$Ti(OH)_4$	51,2
$ZnCO_3$	10,84
$Zn(OH)_2$	16,86
$Zn_3(PO_4)_2$	32,04

Приложение 5

Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Концентрация, %	Растворитель	Интервал pH изменения окраски	Окраска индикатора
1	2	3	4	5
Пикриновая кислота	1,0	вода	0,0–1,3	бесцветная—желтая
Малахитовый зеленый	насыщ. раствор	этанол	0,0–2,0 11,5–14,0	желтая—зеленая зеленая—бесцветная
Метиловый зеленый	0,05	вода	0,1–2,0	желтая—зелено-голубая
Крезоловый красный	0,04	50%-ный этанол	0,2–1,8 7,2–8,8	красная—желтая желтая—пурпурно-красная
Тимоловый синий	0,1	20%-ный этанол	1,2–2,8 8,0–9,6	красная—желтая желтая—синяя
β-Динитрофенол	0,1–0,04	вода	1,7–4,4	бесцветная—желтая
Метиловый оранжевый	0,1	вода	3,0–4,4	красная—оранжево-желтая
Конго красный (конго-рот)	0,1	вода	3,0–5,2	сине-фиолетовая—красная
Бромкрезоловый зеленый (синий)	0,1	20%-ный этанол	3,8–5,4	желтая—синяя
Метиловый красный (метилрот)	0,1	60%-ный этанол	4,4–6,2	красная—желтая
Бромтимоловый синий (бромтимолбляу)	0,05–0,1	20%-ный этанол	6,0–7,6	желтая—синяя

Продолжение приложения 5

1	2	3	4	5
Феноловый красный (фенолрот)	0,1	20%-й этанол	6,4–8,0	желтая—красная
Фенолфталеин	0,1	95%-й этанол	8,2–10,0	бесцветная—пурпурная
Тимолфталеин	0,1	90%-й этанол	9,4–10,6	бесцветная—синяя
Нитрамин	0,1	70%-й этанол	11,0–12,5	бесцветная—красно-коричневая

Приложение 6

Коэффициенты пересчета

Азот			
4,427	NO_3	N	0,226
1,216	NH_3	N	0,822
3,819	NH_4Cl	N	0,262
Алюминий			
1,890	Al_2O_3	Al	0,529
Железо			
1,430	Fe_2O_3	Fe	0,699
Калий			
1,205	K_2O	K	0,830
1,907	KCl	K	0,524
Кальций			
1,399	CaO	Ca	0,715
2,497	$CaCO_3$	Ca	0,400
4,296	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Ca	0,233
Кремний			
2,140	SiO_2	Si	0,467
Магний			
1,658	MgO	Mg	0,603
Марганец			
1,291	MnO	Mn	0,774
1,583	MnO_2	Mn	0,632
Натрий			
1,348	Na_2O	Na	0,742
Сера			
2,497	SO_3	S	0,400
7,281	$BaSO_4$	S	0,137
Титан			
1,668	TiO_2	Ti	0,599
Углерод			
3,664	CO_2	C	0,273
Фосфор			
2,291	P_2O_5	P	0,436

Приложение 7

Объем или масса вещества для приготовления 1 л растворов с разной концентрацией (по Аринушкиной, 1970)

Исходное вещество			Молярная концентрация эквивалентов						
формула	молярная масса, г/моль		1	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
	вещества	эквивалента							
H_2SO_4 (1,84)	98,08	49,04	28 мл	14 мл	5,6 мл	2,8 мл	1,4 мл	0,56 мл	0,28 мл
HCl (1,19)	36,46	36,46	82 мл	41 мл	16,4 мл	8,2 мл	4,1 мл	1,64 мл	0,82 мл
$KMnO_4$ в кислой среде	158,03	31,61	—	—	—	3,16 г	1,58 г	0,63 г	0,32 г
NaOH	40,00	40,00	40,00 г	20,00 г	8,00 г	4,00 г	2,00 г	0,80 г	0,40 г
$AgNO_3$	169,89	169,89	—	—	—	17,00 г	8,50 г	3,40 г	1,70 г
$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (соль Мора)	392,16	392,16	—	—	78,40 г	39,20 г	19,60 г	7,84 г	3,92 г
$K_2Cr_2O_7$	294,22	49,04	—	—	9,81 г	4,90 г	2,45 г	0,98 г	0,49 г
Комплексон III (ЭДТА)	372,25	372,25	—	—	—	37,22 г	18,61 г	7,44 г	3,72 г

Приложение 8

Объемы кислот и аммиака, необходимые для приготовления 1 л растворов с разной массовой концентрацией (по Аринушкиной, 1970)

Исходное вещество			Массовая концентрация, %					
формула	плотность при 15°С, г/см^3	концентрация, %	25	20	10	5	2	1
HCl	1,19	37,23	634,8	496,8	236,4	115,2	45,5	22,6
H_2SO_4	1,84	95,6	167,7	129,9	60,6	29,3	11,5	5,6
HNO_3	1,40	65,6	313,0	243,6	115,0	56,0	22,0	10,8
CH_3COOH	1,05	99,5	247,8	196,7	97,1	48,2	19,2	9,0
NH_4OH	0,91	25,0	1000	814,0	422,0	215,4	87,2	43,7

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Глава 1. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЧВ. ПОНЯТИЯ И ПОКАЗАТЕЛИ 5

1.1. Понятия и термины 5
1.2. Особенности почвы как объекта химического исследования и показатели химического состояния почв 6
1.3. Системы показателей химического состояния почв 9
1.4. Принципы определения и интерпретации уровней показателей 11
1.5. Методы измерения 15
1.6. Единицы измерения уровней показателей и способы выражения результатов анализа почв 21

Глава 2. ПОДГОТОВКА ПОЧВЕННЫХ ПРОБ К АНАЛИЗУ И СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗОВ 25

2.1. Представительность почвенных проб 26
2.1.1. Отбор и подготовка к анализу средней лабораторной и аналитических почвенных проб 27
2.2. Гигроскопическая влага и выражение результатов анализа на высушенную почву 29
2.2.1. Методика определения гигроскопической влаги 31
2.3. Потеря от прокаливания и выражение результатов анализа на прокаленную почву 32
2.3.1. Методика определения потери от прокаливания 34
2.4. Вычисления в химическом анализе почв 34

Глава 3. ПОКАЗАТЕЛИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВ 36

Глава 4. МЕТОДЫ ВАЛОВОГО АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ ПОЧВЫ 39

4.1. Углерод в почвах и методы определения углерода органических соединений 39
4.1.1. Методы, основанные на отгонке диоксида углерода 40
4.1.2. Косвенные методы определения углерода органических соединений 46
4.1.2.1. Титриметрический метод И.В. Тюрина 46
4.1.2.1.1. Методика определения углерода органических соединений по Тюрину 51
4.1.2.2. Фотометрический метод определения углерода органических соединений 54
4.1.2.2.1. Методика фотометрического определения углерода органических соединений 55
4.1.3. Вычисление массовой доли (%) гумуса в почве 56
4.2. Азот в почвах и методы определения его общего содержания 57
4.2.1. Определение азота методом Кьельдаля 58
4.2.1.1. Озоление органического вещества 58
4.2.1.2. Количественное определение азота 60
4.2.1.2.1. Методика определения общего содержания азота по Кьельдалю 64
4.3. Отношение C:N 67

Глава 5. ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ПОЧВ (валовой анализ) 68

5.1. Определяемые элементы и способы выражения результатов валового анализа почв 69
5.2. Способы разложения почв 70
5.2.1. Разложение почв кислотами 71
5.2.1.1. Методика разложения почвы HF 73
5.2.2. Разложение почв сплавлением 73
5.2.2.1. Методика сплавления почвы с (Na_2CO_3 + K_2CO_3) и растворение плава 76
5.2.3. Разложение почв спеканием 78
5.3. Методы количественного анализа продуктов разложения почв 80
5.3.1. Комплексонометрическое титрование 81
5.3.2. Фотометрические методы в анализе почв 87
5.4. Кремний в почвах, методы определения валового содержания 89
5.4.1. Состояние кремния в растворах 90
5.4.2. Гравиметрические методы определения валового содержания кремния 91
5.4.2.1. Солянокислый метод выделения кремниевой кислоты 92
5.4.2.1.1. Методика определения валового содержания кремния в почвах солянокислым методом 93
5.4.2.2. Желатиновый метод выделения кремниевой кислоты 94
5.4.2.2.1. Методика определения валового содержания кремния желатиновым методом 94
5.5. Полуторные оксиды, гравиметрическое определение в почвах 96
5.6. Алюминий в почвах, методы определения 97
5.6.1. Комплексонометрическое определение алюминия 98
5.6.1.1. Методика комплексонометрического определения валового содержания алюминия в почвах 100
5.7. Железо в почвах, методы определения 102
5.7.1. Комплексонометрическое определение железа в почвах 102
5.7.1.1. Методика комплексонометрического определения валового содержания железа в почвах 103
5.7.2. Фотометрические методы определения железа 104
5.7.2.1. Методика определения общего содержания железа сульфосалицинатным методом 106
5.8. Кальций и магний в почвах, методы определения 107
5.8.1. Отделение мешающих элементов 107
5.8.2. Гравиметрические методы определения кальция и магния 108
5.8.3. Комплексонометрическое определение общего содержания кальция и магния 110
5.8.3.1. Методика комплексонометрического определения валового содержания кальция и магния в почвах 112
5.9. Титан в почвах, методы определения 114
5.9.1. Пероксидный метод определения титана 114
5.9.1.1. Методика определения валового содержания титана в почвах пероксидным методом 114
5.10. Марганец в почвах и методы его определения 115
5.10.1. Фотометрические методы определения марганца 116
5.10.1.1. Перманганатный метод определения марганца 117
5.10.1.1.1. Методика определения марганца периодатным вариантом метода 118
5.11. Фосфор в почвах и методы его определения 119
5.11.1. Фотометрические методы определения фосфора и кремния 119
5.11.1.1. Фотометрическое определение фосфора 121
5.11.1.1.1. Методика определения валового содержания фосфора фотометрическим методом 122
5.11.1.2. Фотометрическое определение кремния 123

Глава 6. ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ПОЧВ 125

6.1. Карбонаты щелочно-земельных металлов и методы их определения 125
6.1.1. Методы определения карбонатов 126
6.1.1.1. Методика алкалиметрического определения карбонатов по Козловскому 129
6.2. Гипс в почвах и методы его определения 130
6.2.1. Методы определения гипса 131
6.3. Легкорастворимые соли, методы определения и показатели засоления почв 133
6.3.1. Методы извлечения легкорастворимых солей из почв 135
6.3.1.1. Извлечение легкорастворимых солей методом водной вытяжки 140
6.3.1.1.1. Методика получения водных вытяжек 142
6.3.1.2. Извлечение легкорастворимых солей методом насыщенных водой почвенных паст 143
6.3.1.2.1. Методика получения фильтратов из насыщенных водой почвенных паст 143
6.3.2. Приемы оценки засоления почв 144
6.3.3. Плотный, или сухой, остаток водной вытяжки; метод определения 145
6.3.3.1. Методика определения сухого, или плотного, остатка водной вытяжки 145
6.3.4. Общая и другие виды щелочности почв, методы определения 146
6.3.4.1. Методы определения щелочности, обусловленной CO_3^{2-} 147
6.3.4.2. Общая щелочность, методы определения 149
6.3.4.3. Методика определения щелочности, обусловленной CO_3^{2-}, общей щелочности 150
6.3.5. Методы определения хлорид-ионов 151
6.3.5.1. Аргентометрический метод определения хлорид-ионов по Мору 152
6.3.5.1.1. Методика аргентометрического определения хлорид-ионов по Мору 154
6.3.6. Сульфаты в почвах и методы их определения 154
6.3.6.1. Гравиметрический метод определения сульфат-ионов 155
6.3.6.2. Фотометрический метод определения сульфат-ионов 156
6.3.6.2.1. Методика фотометрического определения сульфат-ионов 157
6.3.6.3. Турбидиметрический метод определения сульфат-ионов 157
6.3.6.4. Комплексонометрический метод определения сульфат-ионов 158
6.3.6.4.1. Методика комплексонометрического определения сульфат-ионов 160
6.3.6.5. Определение сульфат-ионов методом осадительного титрования 161
6.3.6.5.1. Методика определения SO_4^{2-} осадительным титрованием 163
6.3.7. Определение кальция и магния в водных вытяжках 163
6.3.7.1. Комплексонометрическое определение кальция и магния 164
6.3.7.1.1. Методика последовательного комплексонометрического определения Ca^{2+} и Mg^{2+} в одной аликвоте вытяжки 165
6.3.7.1.2. Методика комплексонометрического определения суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} 166
6.3.8. Определение натрия и калия в водных вытяжках 167
6.3.8.1. Определение натрия и калия методом эмиссионной фотометрии пламени 167
6.3.8.1.1. Методика пламенно-фотометрического определения натрия и калия 168
6.3.9. Проверка точности результатов анализа водных вытяжек 170
6.3.10. Расчет содержания токсичных солей и способы представления результатов анализа водных вытяжек 171

Глава 7. ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ГРУППОВОГО (ФРАКЦИОННОГО) СОСТАВА СОЕДИНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ ... 174

7.1. Показатели и методы определения группового состава соединений железа ... 177
7.1.1. Железо жидких фаз почв и обменные катионы железа ... 177
7.1.2. Определение железа несиликатных соединений ... 178
7.1.2.1. Методика определения железа несиликатных соединений по Мера–Джексону ... 179
7.1.3. Определение железа «аморфных» (оксалаторастворимых) соединений по Тамму ... 180
7.1.3.1. Методика определения железа «аморфных» соединений ... 181
7.1.3.2. Определение фракции железа, связанного с органическим веществом ... 183
7.1.4. Показатели группового состава соединений железа ... 183
7.2. Показатели и методы определения группового состава соединений алюминия ... 184
7.2.1. Алюминий в почвенных растворах и вытяжках из почв, методы оценки ... 185
7.2.1.1. Методы определения кинетически лабильных соединений алюминия ... 185
7.2.1.1.1. Методика определения общего содержания алюминия и кинетически лабильных его соединений в жидких фазах почвенных систем с помощью оксихинолина ... 186
7.2.2. Обменный и «экстрагируемый» алюминий, методы определения ... 187
7.2.2.1. Методика определения обменного алюминия по Зонну и Гахамани ... 188
7.2.2.2. Методика определения «экстрагируемого» алюминия ... 189
7.2.3. Соединения алюминия в твердых фазах. Показатели и приемы оценки их группового состава ... 189
7.2.3.1. Методы определения алюминия несиликатных соединений ... 190
7.2.3.1.1. Методика определения алюминия несиликатных соединений по Дюшофуру–Сушье (Зонн, Травлеев, 1992) ... 190
7.2.3.2. Определение алюминия «аморфных» соединений ... 191
7.2.3.3. Фракция алюминия, связанного с органическим веществом ... 191
7.3. Показатели и приемы оценки группового состава соединений фосфора в почвах ... 191
7.3.1. Методы определения группового состава соединений фосфора в почвах ... 193

Глава 8. ПОКАЗАТЕЛИ И СПОСОБЫ ОЦЕНКИ ПОДВИЖНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ ... 196

8.1. Понятия и показатели ... 196
8.2. Оценка подвижности почвенных фосфатов ... 199
8.2.1. Методы оценки степени подвижности фосфатов (фактора интенсивности) ... 201
8.2.1.1. Методика определения концентрации фосфатов в 0,03 н. K_2SO_4-вытяжках (по Карпинскому–Замятиной) ... 202
8.2.1.2. Методика определения концентрации фосфатов в 0,01 М $CaCl_2$-вытяжке ... 203
8.2.2. Оценка запасов подвижных фосфатов по методу Кирсанова ... 204
8.2.2.1. Методика определения фосфатов по Кирсанову ... 204
8.3. Оценка подвижности калия в почвах ... 205
8.3.1. Оценка степени подвижности калия ... 205
8.3.1.1. Методика определения степени подвижности калия ... 206
8.3.2. Определение обменного калия по методу Масловой ... 207

Глава 9. ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОЧВ 208
9.1. Понятия, термины, показатели 208
9.2. Актуальная кислотность почв. Способы оценки 211
9.2.1. Способы оценки актуальной кислотности 212
9.3. Потенциальная кислотность почв. Способы оценки 215
9.3.1. Методы определения обменной кислотности 216
9.3.1.1. Методика определения обменной кислотности 218
9.3.2. Методы определения гидролитической (pH-зависимой) кислотности 219
9.3.2.1. Методика определения гидролитической кислотности 222
9.4. Кислотность почв и оценка потребности в извести 223
9.5. Щелочность почв. Способы оценки 224
9.5.1. Актуальная щелочность и ее оценка 225
9.5.2. Карбонатные и карбонатно-кальциевые равновесия, их влияние на уровни показателей щелочности 226
9.5.3. Общая щелочность и ее структура 229
9.5.3.1. Определение различных видов щелочности 229
9.5.3.1.1. Методика определения различных видов щелочности 234
9.5.4. Соотношение pH и общей щелочности почв 234

Глава 10. ПОКАЗАТЕЛИ И СПОСОБЫ ОЦЕНКИ КАТИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ ПОЧВ 236
10.1. Понятия, термины, показатели 236
10.2. Приемы оценки катионообменных свойств 238
10.3. Методы оценки емкости катионного обмена 240
10.3.1. Оценка эффективной емкости катионного обмена 240
10.3.2. Приемы оценки стандартной емкости катионного обмена 240
10.3.2.1. Насыщение почвы катионом-вытеснителем 241
10.3.2.2. Количественное определение катиона-вытеснителя 242
10.3.2.3. Методика определения $ЕКО_{ст}$ по Бобко–Аскинази в модификации Алешина 245
10.3.3. Определение суммы обменных оснований по Каппену–Гильковицу 246
10.4. Методы определения состава обменных оснований 247
10.4.1. Методы определения обменных оснований в некарбонатных незасоленных почвах 247
10.4.1.1. Методика определения обменных кальция и магния 248
10.4.2. Определение обменных оснований в карбонатных почвах 249
10.4.2.1. Определение обменного кальция по Шмуку 250
10.4.2.2. Определение обменных кальция и магния по Тюрину 250
10.4.3. Определение обменного натрия 251
10.4.4. Методы определения обменных оснований в засоленных почвах 251
10.4.4.1. Определение обменных оснований в засоленных почвах по методу Пфеффера в модификации Молодцова и Игнатовой 254
10.4.4.1.1. Методика определения обменных оснований в засоленных почвах методом Пфеффера в модификации Молодцова и Игнатовой 254
10.5. Уровни показателей катионообменных свойств почв и расчет доз гипса 256

Литература 257
Предметный указатель 258
Приложение 1 261
Приложение 2 262
Приложение 3 262
Приложение 4 263
Приложение 5 264
Приложение 6 265
Приложение 7 266
Приложение 8 266

Учебное издание

Воробьева Людмила Андреевна

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

Зав. редакцией *И.И. Щехура*

Редактор *Л.М. Батыгина*

Художественный редактор *Ю.М. Добрянская*

Переплет художника *Б.С. Казакова*

Технические редакторы *Г.Д. Колоскова* и *Н.И. Матюшина*

Корректоры *В.А. Ветров, Л.С. Клочкова*

Изд. лиц. № 040414 от 18.04.97 г.
Подписано в печать 8.10.98 г. Формат 60×90 1/16.
Бумага офс. № 1. Гарнитура Ньютон. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 17,00. Уч.-изд. л. 17,76.
Тираж 1000 экз. Изд. № 6600.

Ордена «Знак Почета» издательство Московского университета.
103009, Москва, ул. Б. Никитская, 5/7.
Типография ордена «Знак Почета» изд-ва МГУ.
119899, Москва, Воробьевы горы.

Заказ 3916—98 г. Отпечатано в 12 ЦТ МО с оригинал-макета заказчика.