МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА СССР

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ХИМИЗАЦИИ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА МСХ СССР

Центральный институт агрохимического обслуживания сельского хозяйства (ЦИНАО)

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по проведению анализов почв в зональных агрохимических лабораториях

Москва — 1977

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА СССР

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ХИМИЗАЦИИ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА МСХ СССР

Центральный институт агрохимического обслуживания сельского хозяйства (ЦИНАО)

Утверждаю:
Начальник Главного управления химизации сельского хозяйства МСХ СССР
А. М. Артюшин
19 декабря 1975 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по проведению анализов почв в зональных агрохимических лабораториях

Москва — 1977

Методические указания предназначены для специалистов Государственной агрохимической службы СССР.

В них изложены методы и организация работ по проведению анализов почв, выполняемых при почвенно-агрохимических обследованиях сельскохозяйственных угодий колхозов и совхозов.

Методические указания подготовлены сотрудниками Центрального института агрохимического обслуживания сельского хозяйства МСХ СССР: канд. с.-х. наук С. Г. Самохваловым, А. Н. Орловой, канд. с.-х. наук Прижуковой В. Г., канд. с.-х.. наук В. Н. Сухаревой, канд. с.-х. наук А. А. Шаймухаметовой, Ю. В. Соколовой, Р. А. Соколовой, А. Л. Ериновым, С. Я. Приваленковой, И. В. Панниковой, Н. В. Соколовой, М. И. Федотовой и канд. биологич. наук Н. А. Чеботаревой.

Одобрены Главным управлением химизации сельского хозяйства МСХ СССР.

Редакционная коллегия:

Л. М. Державин (главный редактор), *И. К. Рябченко* (зам. главного редактора), *В. А. Едемский, Ю. М. Логинов, Д. И. Марнов, Н. Н. Михайлов, Г. А. Пивоваров, С. Г. Самохвалов, А. Ф. Хлыстова, В. В. Токарев, М. А. Флоринский, И. С. Шумилин, О. В. Шумова.*

© Центральный институт агрохимического обслуживания сельского хозяйства МСХ СССР (ЦИНАО), 1977 г.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ почвы является важным звеном в системе агрохимического обслуживания сельского хозяйства. Результаты почвенных анализов служат основой для разработки правильных рекомендаций по применению удобрений и химических мелиорантов в колхозах и совхозах, рационального размещения средств химизации по природно-экономическим зонам страны.

Перечень агрохимических анализов почв, которые должны проводить зональные агрохимические лаборатории в конкретных зонах страны, и объем аналитических работ определены «Программой работ Государственной агрохимической службы СССР на 1976—1980 гг.».

Большой объем аналитических работ, выполняемых в системе агрохимической службы при обследовании почв, требует применения высокопроизводительных поточных методов анализов и правильной организации труда. Для обеспечения сопоставимости результатов агрохимических анализов, выполняемых различными лабораториями, и возможности обобщения материалов агрохимической службы необходимо использование единых методов.

Методы анализов почв, которые должны использовать зональные агрохимические лаборатории, были стандартизированы «Межреспубликанскими техническими условиями на проведение агрохимических анализов почв», утвержденными Министерством сельского хозяйства СССР в 1967 и 1969 гг.

К настоящему времени разработан ряд новых модификаций агрохимических методов, обеспечивающих повышение производительности аналитических работ и достаточно высокую точность определений. Наиболее перспективные и апробированные новые методы анализов включены в настоящие методические указания взамен старых.

В полном соответствии с МРТУ даны определение pH, механического состава, извлечение подвижных форм фосфора и калия из почв, анализ водной вытяжки и состава грунтовых вод.

Для определения фосфора в большинстве вытяжек вместо применявшегося ранее варианта получения молибдено-

вой сини с использованием двухлористого олова в качестве восстановителя рекомендуется более простой и надежный метод с применением аскорбиновой кислоты и сурьмы (11). Вместо 1 н. NaCl-вытяжки для извлечения обменных оснований кальция и магния из почв рекомендуется использование 1 н. KCl-вытяжки. Это позволило совместить определение pH, обменной кислотности и подвижного алюминия, определяемых обычно в 1 н. KCl-вытяжке, с определением обменных кальция и магния. При этом трилонометрическое определение магния по разности заменено прямым фотоколориметрическим определением с титановым желтым (22), обеспечивающим большую производительность и точность анализа. По данным ЦИНАО вытяжки с использованием 1 н. раствора NaCl и 1 н. раствора KCl дают достаточно близкие и тесно коррелирующие результаты ($r \geqslant 0{,}98$), что обеспечивает полную преемственность получаемых данных.

При определении гидролитической кислотности исключена необходимость фильтрования и титрования ацетатной вытяжки, благодаря применению pH-метрического варианта (19).

Значительно упрощена методика определения емкости поглощения почв (25), введено фотоколориметрическое определение гумуса (20) и подвижного алюминия (18).

ПОДГОТОВКА ПОЧВЕННЫХ ОБРАЗЦОВ К АНАЛИЗУ (СУШКА, РАЗМОЛ, ПРОСЕИВАНИЕ)

Сушка. Поступающие в зональные агрохимические лаборатории почвенные образцы сразу же доводят до воздушно-сухого состояния. Высушивание почвы необходимо для обеспечения возможности механизации последующих операций по размолу и просеиванию. Кроме того, сушка служит средством фиксации образцов. Она прекращает деятельность микроорганизмов, вызывающих значительные изменения агрохимических свойств почвы, которые могут происходить при хранении ее во влажном состоянии.

Сушку почвенных образцов проводят в специальных сушильных помещениях или камерах, оборудованных стеллажами. Во время сушки образцы должны находиться в открытых коробках для доступа воздуха к почве. Для ускорения процесса сушку проводят при усиленной принудительной приточно-отточной вентиляции и подогрева приточного воздуха до 40°С с помощью калориферных устройств. В воздухе сушильных помещений должны отсутствовать пары аммиака и кислот.

Размол и просеивание. Размол необходим для усреднения почвенного образца и обеспечения возможности взятия представительной навески для анализа. Большая часть агро-

химических анализов требует измельчения почвы до частиц размером не более 2 мм. Поэтому высушенные образцы полностью измельчаются и одновременно просеиваются через сито с отверстиями диаметром 2 мм на размольных машинах типа «Брудер Эмлих» (ГДР) или ИПП (ЦОКБ). Эти машины практически не дробят зерен минералов, отделяют скелетную часть почвы и основную массу корней от размалываемого образца.

Из размолотого образца отбирают пробы для анализов, требующих более тонкого помола почвы. Методом квартования или специальными усреднительными устройствами отбирают пробы почв весом около 5 г для определения гумуса и около 50 г для определения механического состава, емкости поглощения и содержания гипса.

Пробу почвы для определения гумуса целиком измельчают в фарфоровой или агатовой ступке и просеивают через плетеное проволочное сито с ячейками размером 0,25 мм.

Пробу для определения механического состава и других анализов, требующих размола почвы до частиц размером 1 мм, измельчают в фарфоровой ступке резиновым пестиком и просеивают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1 мм.

Подготовленные для анализов почвенные образцы должны быть помещены в картонные или пластмассовые коробки и пронумерованы.

Для рационализации работ по подготовке почвенных образцов к анализу целесообразно отбирать почвенные образцы в поле в маркированные коробки, в которых почва доставляется затем в лабораторию, в них же сушится, возвращается в те же коробки после размола и в них же складируется. Это исключает операции по пересыпке образцов из одной тары в другую и необходимость дополнительной ее маркировки, что не только требует значительных затрат рабочего времени, но и часто служит источником ошибок. Для удобства работы коробки целесообразно помещать на лотки по 10 штук, на которых образцы сушатся, складируются и транспортируются внутри лабораторных помещений.

СОВМЕЩЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH, ОБМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ, ПОДВИЖНОГО АЛЮМИНИЯ, ОБМЕННЫХ ОСНОВАНИЙ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ОДНОЙ НАВЕСКЕ ПОЧВЫ

Принцип метода. Метод основан на измерении pH суспензии почвы в 1 н. растворе KCl стеклянным электродом,

последующем фильтровании вытяжки и определении в ней обменной кислотности потенциометрическим титрованием едким натром, фотоколориметрическом определении алюминия и магния и комплексонометрическом определении кальция.

Отношение почвы к раствору при получении вытяжки 1 : 2,5. При определении pH торфянистых и торфяных почв отношение — 1 : 25.

ПОЛУЧЕНИЕ 1 н. KCl-ВЫТЯЖКИ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH И ОБМЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ

Приборы и оборудование поточной линии

Весы технические квадрантные ВТК-500 (ВЛКТ-500 *г*) для взятия навесок почв (если ограничиваются только измерением pH, можно отбирать пробы для анализа меркой, вмещающей 30 г почвы).

Банки бытовые емкостью 200 мл, ГОСТ 5717—70.

Кассеты под бытовые банки.

Дозатор десятипозиционный для прибавления к навескам почвы по 75 мл 1 н. раствора KCl. Точность дозирования не ниже 2%.

Мешалка лабораторная электромеханическая пропеллерная со скоростью вращения лопастей 700—800 об/мин (*МЛ-20*) *для перемешивания почвы с раствором.*

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Шприц-дозатор емкостью 25 мл для отбора проб вытяжек. Точность дозирования не ниже 1%.

Десятипозиционный pH-метр ПЛП-64.

pH-метр ЛПМ-60М или pH-340 с блоком автоматического титрования БАТ-12ЛМ.

Реактивы

Калий хлористый, ГОСТ 4234—69, ч. д. а.

Натрия гидроокись, ГОСТ 4328-66, ч. д. а.

Фиксаналы для приготовления буферных растворов или перекристаллизованные соли для приготовления буферных растворов (см. приложение 1).

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

Бумажные фильтры.

Приготовление растворов

1. Калий хлористый, 1 н. раствор: 75 г KCl растворяют в дистиллированной воде и доводят объем полученного раствора до 1 литра. Раствор должен иметь pH 5,6—6,0. Если

pH ниже 5,6, требуемое значение pH устанавливают прибавлением к раствору по каплям 1%-ного раствора KOH, а при pH выше 6,0 к раствору прибавляют 1%-ный раствор HCl. Контроль pH проводят с помощью pH-метра.

2. Натр едкий, 0,1 н. титрованный раствор: готовят по методике, приведенной в приложении 2.

3. Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор: 1 г реактива растворяют в 100 мл 96%-ного этилового спирта.

Приготовление образцовых буферных растворов для настройки pH-метра

Настройку pH-метра при измерении pH 1 н. KCl-вытяжек из почв проводят по буферным растворам с pH 4,01; 6,86 и 9,18. Состав буферных растворов приведен в таблице 1.

Для приготовления образцовых буферных растворов используют соответствующие фиксаналы, буферные таблетки, реактивы квалификации «для pH-метрии» или перекристаллизованные соли. Методика перекристаллизации солей дана в приложении 1.

Таблица 1

Состав образцовых буферных растворов

Исходные вещества	ГОСТ	Навеска соли в граммах на литр раствора	Номинальное значение pH при 25° C
Калий фталевокислый кислый ($C_8H_5O_4K$) 0,05М	ГОСТ 5858—68, «для pH-метрии» или перекристаллизованная соль	10,21±0,02	4,01
Смесь калия фосфорнокислого однозамещенного (KH_2PO_4) 0,025М	ГОСТ 4198—65, «для pH-метрии» или перекристаллизованная соль	3,40±0,01	6,86
и натрия фосфорнокислого *двухзамещенного* (Na_2HPO_4) 0,025М	ГОСТ 11773—66, «для *pH-метрии*» или перекристаллизованная соль	3,55±0,01	
Натрий тетраборнокислый ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) 0,01М	ГОСТ 4199—66, «для pH-метрии» или перекристаллизованная соль	3,81±0,01	9,18

Содержимое ампулы фиксанала, буферную таблетку или навеску реактива растворяют в дистиллированной воде и

доводят до соответствующего объема в мерной колбе. При взятии навесок реактивы должны быть высушены до постоянного веса в условиях, указанных в приложении 1. Для ускорения растворения можно брать горячую дистиллированную воду, но перед доведением до метки раствор должен быть охлажден до комнатной температуры.

Буферные растворы с pH 6,86 и 9,18 готовят на свежепрокипяченной дистиллированной воде, выкипевшей на $^1/_4$ первоначального объема и охлажденной в сосуде, защищенном от доступа углекислоты воздуха пробкой с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью.

При использовании фиксаналов предварительно удаляют этикетки с ампул и обмывают наружную поверхность дистиллированной водой. В воронку над литровой мерной колбой помещают стеклянный боек, прилагаемый к фиксаналам. Слегка ударяя об острие бойка углублением ампулы, пробивают стекло; не меняя положения ампулы, пробивают верхнее ее углубление вторым бойком и дают высыпаться содержимому в воронку. Не меняя положения ампулы, промывают ее дистиллированной водой, полностью смывая содержимое в мерную колбу и заполняя ее объем на $^3/_4$. После растворения фиксанала объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Буферные таблетки растворяют в дистиллированной воде с последующим доведением полученного раствора до 100 мл в мерной колбе.

Буферные растворы не фильтруют. Большие количества растворов хранят в сосудах, защищенных от доступа углекислоты воздуха. Для настройки pH-метров раствор отбирают сифоном подобно тому, как это делают на титровальных установках. Срок хранения буферных растворов не более двух месяцев.

Полученные по настоящим прописям буферные растворы имеют значения pH, указанные в таблице 2, в соответствии с температурой.

Ход анализа

На весах ВТК-500 отвешивают по 30 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром 2 мм, и помещают навески в бытовые банки, вставленные в десятипозиционную кассету. Кассету помещают под дозатор и одновременно в 10 банок дозируют по 75 мл 1 н. раствора KCl с pH 5,6—6,0. Затем кассеты помещают в электромеханическую мешалку, перемешивают почву с раствором в течение 1 мин и измеряют pH суспензии десятипозиционным pH-метром.

Таблица 2

Значение pH образцовых буферных растворов при различных температурах

Температура, °С	pH раствора		
	калий фталево-кислый кислый	фосфатная буферная смесь	натрий тетраборнокислый
15	4,00	6,90	9,27
20	4,00	6,88	9,22
25	4,01	6,86	9,18
30	4,01	6,85	9,14
35	4,02	6,84	9,10

Если суспензии используют для определения кальция, магния и т. д., то после измерения pH, суспензии оставляют до следующего дня. Затем суспензии дополнительно перемешивают на мешалке 1 мин и отфильтровывают на десятипозиционных фильтровальных установках.

Измерение pH на десятипозиционном pH-метре

Перед работой pH-метр проверяют и настраивают по буферным растворам.

Все десять пар электродов погружают в буферный раствор с pH 4,01. Через 3 мин после погружения электродов в раствор последовательно подключают каждую пару электродов к измерительному блоку и записывают показания прибора. Если показания электродной пары отличаются от теоретического значения буферного раствора более чем на 0,05 pH, необходимо произвести регулировку, т. е. установить стрелку измерительного прибора на значение буферного раствора. Настройку проводят с помощью установочных потенциометров, расположенных на измерительном блоке. Для доступа к потенциометрам нужно снять планку с номерами ключей, отвинтив два винта. Регулировка проводится вращением отверткой осей потенциометров, находящихся против соответствующих ключей до максимального совпадения показания прибора с номинальным значением буферного раствора.

Затем все электроды вынимают из буферного раствора со значением pH 4,01, обязательно обмывают их дистиллированной водой и помещают в буферный раствор с pH 9,18. Через 3 мин записывают показания каждой электродной пары pH-метра. Если электроды исправны и прибор настроен правильно, то показания по второму буферному ра-

створу должны укладываться в пределы от 9,1 до 9,3 pH, т. е. не выходить за пределы основной погрешности прибора ±0,1 pH. В этом случае прибор можно считать готовым к работе.

При отклонении показаний всех электродных пар более чем на 0,1 pH одновременно в большую или меньшую сторону, прибор настраивают корректором «Размах шкалы», расположенным на левой боковой панели измерительного блока. Для этого берут одну электродную пару, погружают в буферный раствор с pH 9,18 и корректором «Размах шкалы» устанавливают стрелку прибора на значение буферного раствора. Затем электродную пару вынимают из буферного раствора, обязательно обмывают дистиллированной водой и помещают в буферный раствор с pH 4,01. Корректором «Начало шкалы», расположенным также на левой боковой панели, стрелку прибора устанавливают на значение буферного раствора. После этого повторно проверяют показания прибора по буферному раствору с pH 9,18.

После того, как будут найдены такие положения переменных сопротивлений «Начало шкалы» и «Размах шкалы», при которых ошибки измерения в буферных растворах 4,01 и 9,18 pH не превышают 0,1 pH, нужно снова проверить показания всех электродных пар по буферному раствору с pH 4,01 и, если нужно, довести стрелку измерительного прибора до значения буферного раствора установочными потенциометрами для каждой электродной пары.

Иногда случается так, что один или несколько стеклянных электродов в результате длительной работы меняют градиент водородной функции. В результате этого после настройки по первому буферному раствору (pH 4,01) при измерении pH второго буферного раствора (pH 9,18) эти электроды дают показания отличные от показаний всех остальных электродов более чем на 0,1 pH. Тогда для дополнительной проверки берут третий буферный раствор (pH 6,86) и помещают в него все десять пар электродов. Через 3 мин снимают показания измерительного прибора. Если замеченные электроды и в этом буферном растворе показывают отклонение от показаний остальных электродов, а величина и характер отклонения в кислую или щелочную сторону те же, что и в предыдущем буферном растворе, можно считать установленным, что у данных электродов изменился градиент водородной функции. Не следует пытаться настроить эти электродные пары по двум буферным растворам, так как после настройки их обнаруживается отклонение от теоретического значения второго буферного раствора (pH 9,18) для большинства электродных пар.

В подобных случаях следует заменить стеклянные электроды с изменившимися градиентами водородной функции,

подобрав экспериментально из числа запасных электродов такие, которые по своим показателям соответствуют большинству электродных пар, установленных на блоке датчиков.

Для измерения pH кассету с суспензиями почв устанавливают на подъемный столик pH-метра и, поднимая столик, погружают электроды в суспензии. После погружения в суспензии электроды выдерживают в них 1,5 мин и, подключая последовательно каждую пару электродов к измерительному блоку прибора соответствующим ключом, считывают со шкалы и записывают значение pH. При переносе электродов из одной кассеты с суспензиями в другую электроды дистиллированной водой не обмывают.

Титрование обменной кислотности

При использовании блока автоматического титрования БАТ-12ЛМ с pH-метром ЛПМ-60М или pH-340 предварительно настраивают приборы по буферным растворам.

Шприцем-дозатором отбирают 25 мл отфильтрованной вытяжки и помещают в стакан емкостью 100 мл. Стакан с вытяжкой устанавливают на магнитную мешалку, помещают в него «магнитник» (железный стержень, запаянный в стекло или пластмассу), погружают в раствор электродную пару и кончик дозирующей трубки бюретки.

Включают магнитную мешалку и заполняют бюретку 0,1 н. раствором NaOH. Значение pH эквивалентной точки на блоке автоматического титрования устанавливают на 8,2, а «время выдержки» — на 30 сек. Ручку «виды работ» ставят в положение «вверх», начиная тем самым титрование, в процессе которого значение pH раствора должно повышаться.

Титрование проходит автоматически, и, когда загорится сигнальная лампочка «конец титрования», определяют расход щелочи по бюретке, вновь заполняют ее титрантом и сменяют оттитрованную пробу новой. Оттитрованную пробу не выбрасывают, а используют для определения кальция трилонометрическим титрованием.

Результаты анализа при определении обменной кислотности рассчитывают по формуле: $x = a \cdot н \cdot 10$ мг-экв/100 г почвы,

где а — объем раствора щелочи, пошедший на титрование 25 мл вытяжки, мл;

н — нормальность раствора щелочи, мг-экв/мл;

10 — коэффициент пересчета на 100 г почвы.

При отсутствии в лаборатории установки для потенциометрического титрования обменную кислотность оттитровывают вручную по фенолфталеину. Для этого 25 мл вытяжки

помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, прибавляют 2 капли 1%-ного раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором NaOH до появления слаборозовой окраски раствора, не исчезающей в течение 1 мин. Величину обменной кислотности почвы рассчитывают по той же формуле, что и при потенциометрическом титровании.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОГО АЛЮМИНИЯ

Принцип метода

Метод основан на образовании окрашенного комплекса алюминия с хромазуролом S и фотоколориметрировании раствора. Влияние железа предотвращается восстановлением его до двухвалентного состояния аскорбиновой кислотой. Для создания слабокислой среды с pH 5,8 — оптимальной для развития окраски, используется ацетатный буферный раствор.

Приборы и оборудование

Шприц-дозатор емкостью 1 мл. Точность дозирования не ниже 1%.

Дозаторы емкость 25 мл для дозирования растворов реагентов. Точность дозирования не ниже 1%.

Бытовые банки емкостью 200 мл, ГОСТ 5717—70.

Кассеты десятипозиционные под бытовые банки.

Фотоэлектроколориметр.

Реактивы

Аскорбиновая кислота.

Уксусная кислота ледяная, ГОСТ 61—69, х. ч.

Натрий уксуснокислый кристаллический, ГОСТ 199—68, ч. д. а.

Хромазурол S, индикатор.

Алюминий металлический гранулированный, МРТУ 6-09-5931—69, ч. д. а.

Приготовление растворов

1. Аскорбиновая кислота, 0,02%-ный раствор готовят из расчета 0,2 г реактива на литр дистиллированной воды. Раствор готовят в день проведения анализа.

2. Окрашивающий раствор.

Реактив А: 326 г уксуснокислого натрия растворяют примерно в 800 мл дистиллированной воды, прибавляют 5 мл

ледяной уксусной кислоты и хорошо перемешивают. В полученной буферной смеси растворяют 1 г хромазурола S, доводят объем раствора до 1 литра дистиллированной водой, хорошо перемешивают и оставляют до следующего дня. Затем раствор отфильтровывают через бумажный фильтр (*белая лента*) и *хранят в склянке из темного стекла*. Раствор устойчив в течение месяца.

Реактив Б: 8 объемов реактива А разбавляют 92 объемами дистиллированной воды.

3. Стандартный раствор алюминия (запасной): 0,450 г металлического алюминия в гранулах или в виде проволоки помещают в мерную колбу емкостью 500 мл, приливают 10 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты, закрывают колбу клапаном Бунзена и после прекращения бурного выделения пузырьков водорода помещают колбу на водяную баню до полного растворения навески. После охлаждения доводят объем раствора до метки 1 н. раствором KCl и перемешивают. Полученный раствор содержит 0,100 мг-экв/мл алюминия.

Ход анализа

Отбирают шприцем-дозатором по 1 мл 1 н. KCl-вытяжек из почв в бытовые банки, установленные в десятипозиционных кассетах, прибавляют к пробам дозатором по 25 мл 0,02%-ного раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают содержимое банок, прибавляют по 25 мл реактива Б и снова перемешивают.

Колориметрирование окрашенных растворов проводят в кювете с толщиной просвечиваемого слоя (базой) 1 см при 545 нм (зеленый светофильтр) не ранее, чем через 10 мин и не позднее, чем через 30 мин после прибавления реактива Б. Оптическую плотность растворов измеряют относительно раствора, содержащего все реактивы, кроме алюминия («нулевой раствор», см. приготовление шкалы образцовых растворов).

Содержание подвижного алюминия в анализируемой почве находят по калибровочному графику. Если оптическая плотность анализируемого раствора выходит за пределы калибровочного графика, определение повторяют, разбавив *5 мл 1 н. KCl-вытяжки до 50 мл дистиллированной водой* и взяв для окрашивания 1 мл разбавленного раствора. Найденное затем по калибровочному графику содержание подвижного алюминия в почве увеличивают в десять раз.

Построение калибровочного графика

Сначала готовят рабочий образцовый раствор алюминия, разбавляя 25 мл запасного стандартного раствора в мерной

колбе емкостью 250 мл 1 н. раствором KCl, доводя им объем до метки. Полученный раствор содержит 0,01 мг-экв/мл алюминия или 2,5 мг-экв/100 г почвы.

Таблица 3

№ колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем рабочего образцового раствора, мл	0	2	4	6	8	12	16	20	24
Содержание алюминия, мг-экв/100 г почвы	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60

Шкалу образцовых растворов готовят в мерных колбах емкостью 100 мл, отбирая в них количества рабочего образцового раствора, указанные в таблице 3. Объемы растворов доводят до меток 1 н. раствором KCl.

Для окрашивания растворов шкалы отбирают по 1 мл каждого образцового раствора тем же шприцем-дозатором, которым отбирали вытяжки, и точно так же их окрашивают и колориметрируют. По данным фотоколориметрирования строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс содержание подвижного алюминия, которому соответствует данный образцовый раствор, а на оси ординат — значение оптической плотности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО КАЛЬЦИЯ

Принцип метода. Метод основан на комплексонометрическом титровании кальция при pH 13 с использованием мурексида в качестве индикатора. Щелочную реакцию титруемого раствора создают добавлением едкого натра. Влияние марганца устраняют восстановлением его гидроксиламином, а медь связывают диэтилдитиокарбаматом.

Приборы и оборудование

Шприцы-дозаторы емкостью 10 и 25 мл для отбора проб вытяжки. Точность отбора проб не ниже 1%.

Дозатор емкостью 0,5 мл для раствора гидроксиламина.

Дозатор емкостью 2 мл для раствора едкого натра.

Бюретка емкостью 25 мл для раствора трилона Б.

Стаканы химические емкостью 150 мл.

Мешалка магнитная.

Реактивы

Трилон Б (этилендиаминтетрауксусная кислота динатриевая соль) двуводная, ГОСТ 10 652—73, ч. д. а.

Мурексид, МРТУ 6-09-1254—64, ч.д.а.
Гидроксиламин солянокислый, ГОСТ 5456—65, ч.д.а.
Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат, ГОСТ 8864—71, ч.
Кальций углекислый, ГОСТ 4530—66, ч.д.а.
Натрия гидроокись, ГОСТ 4328—66, ч.д.а.
Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

Приготовление раствора

1. Трилон Б, 0,05 н. раствор: 9,3 г трилона растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л. Титр трилона устанавливают по стандартному 0,05 н. раствору кальция.

2. Стандартный 0,05 н. раствор кальция для установки титра трилона Б: на аналитических весах отвешивают 2,502 г химически чистого углекислого кальция, высушенного до постоянного веса при 80—100°С и помещают в мерную колбу емкостью 1000 мл. Навеску в колбе растворяют в 5 мл концентрированной HCl и доводят объем дистиллированной водой до метки.

3. Гидроксиламин, 5%-ный раствор: 5 г реактива растворяют в дистиллированной воде и доводят до 100 мл. Хранят в хорошо закрытой склянке не более недели.

4. Натр едкий, 2 н. раствор: 80 г NaOH растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л. Хранят в хорошо закрытой полиэтиленовой бутыли.

5. Мурексид: 5 г индикатора растирают с 95 г хлористого калия в фарфоровой ступке до однородной окраски смеси. Хранят в склянке темного стекла.

Ход анализа

Пробу анализируемой вытяжки отбирают в химический стакан емкостью 150 мл. Объем пробы при анализе суглинистых почв — 10 мл, при анализе песчаных и супесчаных почв, а также сильнокислых почв, содержащих обычно мало обменного кальция — 25 мл. Для определения кальция можно использовать также и пробу вытяжки, в которой оттитрована потенциометрически обменная кислотность. Во всех случаях содержимое стакана разбавляют дистиллированной водой примерно до 100 мл, ставят стакан на магнитную мешалку и опускают в раствор «магнитик». Включают мешалку и при непрерывном перемешивании прибавляют к раствору 0,5 мл гидроксиламина, 2 мл 2 н. раствора NaOH, несколько кристалликов диэтилдитиокарбамата натрия, 10—15 мг мурексида, смешанного с KCl, и оттитровывают 0,05 н. раствором трилона Б до перехода пурпурной окраски в лиловую. Одновременно проводят титрование холостой пробы

и вычитают затем полученный расход трилона из результатов титрования анализируемых проб. Содержание обменного кальция рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{(a - a_0) \cdot н \cdot 250}{в} \text{ мг-экв/100г почвы,}$$

где x — содержание обменного кальция в почве, мг-экв/100 г почвы;
a — объем трилона Б, пошедший на титрование анализируемой пробы вытяжки, мл;
a_0 — объем трилона Б, пошедший на титрование холостой пробы, мл;
в — объем пробы 1 н. KCl-вытяжки, взятый для анализа, мл;
н — нормальность раствора трилона Б, мг-экв/мл;
250 — коэффициент пересчета на 100 г почвы.

Установка титра раствора трилона Б

10 мл стандартного 0,05 н. раствора кальция оттитровывают точно так же, как и пробы почвенных вытяжек, добавляя к аликвоте то же количество дистиллированной воды, раствора гидроксиламина, диэтилдитиокарбамата натрия, едкого натра и мурексида. Одновременно проводят холостое титрование без аликвоты стандартного раствора. Нормальность раствора трилона Б рассчитывают по формуле:

$$н = \frac{0{,}05 \cdot 10}{a - a_0} = \frac{0{,}5}{a - a_0} \text{ мг-экв/мл,}$$

где н — нормальность раствора, мг-экв/мл;
a — объем раствора трилона, пошедший на титрование 10 мл 0,05 н. раствора кальция, мл;
a_0 — объем раствора трилона, пошедший на холостое титрование, мл;
0,05 — нормальность стандартного раствора кальция, мг-экв/мл;
10 — объем 0,05 н. стандартного раствора кальция, мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО (ПОДВИЖНОГО) МАГНИЯ

Принцип метода. Метод основан на получении окрашенного соединения магния с титановым желтым в щелочной среде, создаваемой с помощью едкого натра, и фотоколориметрировании раствора. Для устранения влияния марганца, железа и алюминия в анализируемый раствор вводится гидроксиламин и триэтаноламин. Коагуляция окрашенного комплекса предотвращается с помощью поливинилового спирта, выполняющего роль защитного коллоида.

Приборы и оборудование

Шприцы-дозаторы емкостью 2 и 5 мл для отбора проб вытяжек для анализа. Точность дозирования не ниже 1%.

Дозаторы емкостью 2 мл и 50 мл для растворов реагентов. Точность дозирования не ниже 1%.

Бюретка емкостью 50 мл для раствора едкого натра.

Фотоэлектроколориметр.

Реактивы

Гидроксиламин солянокислый, ГОСТ 5456—65, ч.д.а.
Магния окись, ГОСТ 4526—67, ч.д.а.
Титановый желтый, МРТУ 6-09-4104—67, ч.
Триэтаноламин, СТУ 12-10-113—61, ч.
Поливиниловый спирт, МРТУ 6-09-4004—67, ч.
Натрия гидроокись, ГОСТ 4328—66, ч. д. а.
Кальций хлористый кристаллический, ГОСТ 4141—66, х.ч.
Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

Приготовление растворов

1. Титановый желтый, 0,05%-ный раствор: 0,5 г реактива растворяют в дистиллированной воде, доводя объем полученного раствора до 1 л, перемешивают, отфильтровывают через плотный бумажный фильтр (синяя лента) и хранят в склянке темного стекла.

2. Поливиниловый спирт, 2%-ный раствор: 20 г реактива помещают в коническую колбу, приливают 1 л дистиллированной воды, закрывают колбу резиновой пробкой с клапаном Бунзена и нагревают в кипящей водяной бане при периодическом перемешивании до полного растворения. Если раствор получается мутным, то его отфильтровывают. Полученный раствор может храниться в течение месяца. При появлении мути раствор отфильтровывают. При отсутствии поливинилового спирта используют желатин.

3. Кальций хлористый, 1 н. раствор: сначала готовят более концентрированный раствор из $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (х.ч.), устанавливают концентрацию по трилону Б титрованием, а затем разбавляют дистиллированной водой до требуемой концентрации.

4. Натр едкий, 2 н. раствор: используют тот же раствор, что и при определении кальция (см. выше).

5. Триэтаноламин (1 : 4): один объем реактива разбавляют четырьмя объемами дистиллированной воды.

6. Гидроксиламин, 5%-ный раствор: используют тот же раствор, что и при определении кальция (см. выше).

7. Реактив А: 5 мл 1 н. раствора хлористого кальция разбавляют примерно до 700 мл дистиллированной водой,

прибавляют 12 мл 5%-ного раствора гидроксиламина, 25 мл триэтаноламина (1 : 4), 50 мл 0,05%-ного титанового желтого и 5 мл 2%-ного поливинилового спирта, тщательно перемешивая смесь после прибавления каждого реактива. Затем доводят объем полученного раствора до 1 литра дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор используют только свежий, приготовленный в день анализа.

8. Запасной стандартный раствор магния: 0,663 г окиси магния, доведенной до постоянного веса прокаливанием при 600° С, помещают в мерную колбу емкостью 1000 мл, прибавляют 30 мл дистиллированной воды и 10 мл концентрированной HCl, растворяют навеску, разбавляют примерно до 600 мл дистиллированной водой, растворяют в полученной смеси 75 г хлористого калия и доводят объем полученного раствора дистиллированной водой до метки. Полученный раствор хранят в плотно закрытой склянке из химически устойчивого стекла. Раствор содержит 0,400 мг/мл магния.

9. Раствор желатина 0,5%-ный: 0,5 г желатина помещают в коническую колбу, приливают 100 мл дистиллированной воды и оставляют на ночь (16 часов). Затем помещают колбу с содержимым в водяную баню и нагревают в течение 2-х часов до полного растворения желатина. Раствор охлаждают и используют для приготовления реактива А (хранят не более 2-х суток).

10. Реактив А с желатином: к 5 мл 1 н. раствора хлористого кальция добавляют примерно 700 мл дистиллированной воды, 12 мл 5%-ного раствора гидроксиламина, 25 мл триэтаноламина (1 : 4), 50 мл 0,05%-ного раствора титанового желтого и 10 мл 0,5%-ного раствора желатина, тщательно перемешивая смесь после прибавления каждого реактива. Затем доводят объем полученного раствора до 1 л дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор используют только свежий, приготовленный в день анализа.

Ход анализа

Пробы анализируемых вытяжек отбирают в конические колбы емкостью 100 мл. Объем проб при анализе песчаных и супесчаных почв — 5 мл, суглинистых — 2 мл. К пробам приливают по 50 мл реактива А и перемешивают. Затем при непрерывном перемешивании раствора в колбе медленно приливают в нее из бюретки 5 мл 2 н. раствора NaOH (в течение 10—15 сек). Оптическую плотность полученного раствора измеряют не ранее, чем через 5 мин и не позднее, чем через 2 часа после прибавления NaOH. Раствором сравнения при измерении оптической плотности служит нулевой

раствор, не содержащий магния (см. приготовление шкалы стандартных растворов). Используют кюветы с толщиной просвечиваемого слоя 3 см и зеленый светофильтр (545 нм).

Если колориметрирование продолжается длительное время, нулевой раствор в кювете сравнения необходимо заменять свежеприготовленным не реже, чем через каждые 2 часа.

Содержание магния в анализируемых растворах находят по калибровочному графику непосредственно в мг-экв/100 г почвы или в мг/кг почвы, причем из полученных данных вычитают результат холостого опыта со всеми реактивами, но без навески почвы. Если содержание магния в анализируемой пробе вытяжки слишком велико и выходит за пределы шкалы, определение повторяют, предварительно разбавив вытяжку 1 н. раствором KCl. Найденное затем по калибровочному графику содержание магния в почве увеличивают во столько раз, во сколько была разбавлена вытяжка.

Необходимо отметить, что содержание магния в 1 н. KCl-вытяжке может использоваться для характеристики состояния поглощающего комплекса почвы как содержание «обменного» магния, а также и как содержание «подвижного» магния при определении потребности в магниевых удобрениях. В первом случае содержание магния, как и других обменных катионов выражают в мг-экв/100 г почвы. Во втором случае содержание магния выражают в мг/кг почвы, как это принято при определении подвижных, доступных для растений форм питательных веществ в почвах.

Построение калибровочного графика. В ряд мерных колб емкостью 100 мл берут пробы запасного стандартного раствора магния в количествах, указанных в таблице 4 и доводят объемы до меток 1 н. раствором KCl. Из полученных рабочих образцовых растворов берут пробы, равные по объему пробам анализируемых вытяжек, помещают их в конические колбы, окрашивают магний точно так же, как при анализе вытяжек из почвы, колориметрируют. По результатам колориметрирования строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс содержание магния в почве, соответствующее данному раствору, а на оси ординат — значение оптической плотности. Шкала рабочих образцовых растворов должна готовиться в день проведения анализов (табл. 4).

Организация работы на поточной линии

На поточной линии определения pH, обменной кислотности, обменных кальция и магния занято четыре аналитика.

Первый аналитик в первой половине дня берет навески почвы, дозирует к навескам 1 н. раствор KCl и перемеши-

Таблица 4

№ колбы	Объем колбы, мл	Объем запасного стандартного раствора Mg, мл		Содержание Mg в почве			
				проба вытяжки — 2 мл		проба вытяжки — 5 мл	
		проба вытяжки — 2 мл	проба вытяжки — 5 мл	мг/кг	мг-экв/100 г	мг/кг	мг-экв/100 г
1	100	0	0	0	0	0	0
2	100	2,5	1,0	25	0,206	10	0,082
3	100	5,0	2,0	50	0,412	20	0,165
4	100	7,5	3,0	75	0,618	30	0,247
5	100	10	4,0	100	0,824	40	0,329
6	100	12,5	5,0	125	1,03	50	0,412
7	100	15	6,0	150	1,23	60	0,494
8	100	20	8,0	200	1,65	80	0,658

вает суспензии на электромеханической мешалке. Во второй половине дня первый аналитик готовит растворы, необходимые для работы и фильтры.

Второй аналитик в первой половине дня проводит измерение pH суспензий на десятипозиционном pH-метре, отмечает пробы с pH 4,5 и ниже, и оставляет суспензии до следующего дня. В отмеченных пробах определяют обменную кислотность или алюминий. Во второй половине дня второй аналитик определяет обменную кислотность в отфильтрованных вытяжках.

Третий аналитик в первой половине дня дополнительно перемешивает приготовленные накануне суспензии на мешалке в течение 1 мин, отфильтровывает их и отбирает пробы вытяжек для титрования обменной кислотности и кальция. Во второй половине дня он титрует кальций трилонометрически.

Четвертый аналитик начинает работу с приготовления растворов, необходимых для анализа, затем отбирает пробы вытяжек для определения магния, окрашивает их и колориметрирует.

Если в лаборатории проводят определение подвижного алюминия, необходим пятый аналитик. Сначала он готовит растворы, необходимые для анализа, затем отбирает пробы вытяжек, окрашивает их и колориметрирует.

Оценка результатов анализа

Допустимые расхождения при определении pH почв в 1 н. растворе KCl при сравнении результатов, полученных в од-

ной лаборатории ±0,2 pH (внутрилабораторный контроль), в разных лабораториях ±0,3 pH (внешний контроль).

Допустимые расхождения между результатами двух определений обменной кислотности почвы, полученных в одной лаборатории, приводятся в таблице 5.

Допустимые расхождения между результатами двух определений обменного кальция от среднего значения — 10%, подвижного алюминия и магния — 10%.

Таблица 5

№ группы	Пределы значений обменной кислотности, мг-экв/100 г почвы	Допустимые отклонения от среднего значения при повторных определениях, %
1	0,1	50
2	0,2—0,5	20
3	0,5—1,0	15
4	1,0—3,0	10
5	больше 3,0	5

Определение гидролитической кислотности почв pH-метрическим методом

Принцип метода. Метод основан на определении гидролитической кислотности при обработке почвы 1 н. раствором уксуснокислого натрия по Каппену при отношении почвы к раствору 1 : 2,5 с последующим измерением pH суспензии.

Приборы и оборудование

Весы ВТК-500 (ВЛКТ-500 *г*) для взятия навески почвы.

Дозатор десятипозиционный для приливания 75 мл 1 н. раствора уксуснокислого натрия. Точность дозирования не ниже 2%.

Банки бытовые емкостью 200 мл, ГОСТ 5717—70.

Кассеты десятипозиционные под бытовые банки.

Мешалка лабораторная электромеханическая пропеллерная со скоростью вращения лопастей 700—800 об/мин (МЛ-20) для перемешивания почвы с раствором.

pH-метр ЛПУ-01, ЛПМ-60М или pH-340.

Реактивы

Натрий уксуснокислый кристаллический, ГОСТ 199—68, ч.д.а.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

Исходные вещества для приготовления буферных растворов при настройке pH-метра (приложение 1).

Приготовление растворов

1. Натрий уксуснокислый, 1,0 н. раствор: 136 г соли растворяют в дистиллированной воде и доводят объем полученного раствора до 1 л. Раствор должен иметь pH 8,3—8,4 при измерении стеклянным электродом.

Если раствор имеет pH менее 8,3, его подщелачивают 1%-ным раствором NaOH. Если же раствор имеет pH более 8,4, его подкисляют 1%-ным раствором CH_3COOH. Раствор быстро портится, его можно хранить не более 3—4-х дней.

2. Образцовые буферные растворы для настройки pH-метра (см. стр. 7—8).

Ход анализа

На весах ВТК-500 отвешивают по 30 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 2 мм и помещают в бытовые банки, установленные по 10 штук в кассетах. Кассеты помещают под дозатор и в 10 банок одновременно дозируют по 75 мл 1 н. раствора CH_3COONa (pH 8,3—8,4). Затем по две кассеты помещают в электромеханическую мешалку, перемешивают почву с раствором в течение одной минуты и суспензии оставляют до следующего дня. На следующий день снова перемешивают суспензии в течение одной минуты и измеряют pH стеклянным электродом. Показания pH-метра снимают с точностью до сотых долей.

Величину гидролитической кислотности почвы находят по полученным значениям pH (табл. 6).

Настройку pH-метра производят ежедневно в начале работы по трем буферным растворам с pH 4,01; 6,86; 9,18. Во время работы настройку прибора периодически контролируют по буферному раствору с pH 6,86. Стеклянный электрод при переносе из одной почвенной суспензии в другую дистиллированной водой не обмывают.

Оценка результатов анализа

При определении гидролитической кислотности почв допускаются отклонения от среднего значения двух или нескольких определений в одной лаборатории — 12% или ±0,05 pH (внутрилабораторный контроль), в разных лабораториях — 25% или ±0,1 pH (внешний контроль).

Таблица 6

Перевод pH ацетатной вытяжки в единицы гидролитической кислотности

pH	pH (сотые доли)									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
	Гидролитическая кислотность, мг-экв/100 г почвы									
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	4,82
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	1,52	1,50	1,46	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	0,65	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

Примечание. Расчет гидролитической кислотности при pH ацетатной вытяжки 8,0 и выше проводить нецелесообразно. В этих условиях величина pH, а также и титруемая кислотность 1 н. CH_3COONa-вытяжки может быть не связана с собственно гидролитической кислотностью, а вызывается поглощением углекислоты из водуха и замещением натрия экстрагирующего раствора кальцием и магнием почвы.

Организация и проведение анализа на поточной линии

В группе по массовому определению гидролитической кислотности почв должно быть два человека. Первый аналитик берет навески почв, приливает к навескам 1 н. раствор CH_3COONa, перемешивает суспензии на мешалке и оставляет их до следующего дня.

Второй аналитик перемешивает суспензии, приготовленные накануне первым аналитиком, на мешалке и после этого определяет в них значение pH.

При определении pH ацетатной вытяжки на pH-метре следует выдерживать электроды в суспензии перед записью показаний pH-метра в течение 1,5—2,0 мин. Поэтому при работе на pH-метре с одной парой электродов можно выполнить за 7-часовой рабочий день около 200 измерений. Для увеличения производительности работы целесообразно при измерении pH одному аналитику работать одновременно на двух pH-метрах. Для учета времени выдержки электродов в суспензии следует использовать песочные часы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ В ПОЧВАХ ПО МЕТОДУ КИРСАНОВА

Принцип метода. Метод основан на извлечении подвижных форм фосфора и калия из почвы 0,2 н. раствором HCl при отношении почвы к раствору 1 : 5, времени перемешивания суспензии 1 мин и отстаивании в течение 15 мин. Определение фосфора в вытяжке фотоколориметрическое по интенсивности окраски молибденовой сини. В качестве восстановителя молибдена используется аскорбиновая кислота в присутствии сурьмы, выполняющей роль катализатора. Калий в вытяжке определяют на пламенном фотометре.

Приборы и оборудование поточной линии

Весы ВТК-500 (ВЛКТ-500 *г*) для взятия навесок почвы.

Дозатор десятипозиционный для приливания к навескам почвы по 50 мл 0,2 н. раствора HCl. Точность дозирования не ниже 2%.

Бытовые банки емкостью 200 мл, ГОСТ 5717—70.

Кассеты десятипозиционные для бытовых банок.

Мешалка лабораторная электромеханическая пропеллерная со скоростью вращения лопастей 700—800 об/мин (МЛ-20) для перемешивания почвы с раствором.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Шприц-дозатор емкостью 5 мл или медицинский шприц для отбора порции фильтрата при определении фосфора. Точность дозирования не ниже 1%.

Дозатор десятипозиционный для добавления 95 мл окрашивающего реактива при определении фосфора. Точность дозирования не ниже 1%.

Фотоэлектроколориметр с проточной кюветой для определения фосфора.

Фотометр пламенный для определения калия. Допустимо использование пламени: пропан-бутан-воздух, сетевой газ-воздух, бензин-воздух. При использовании пламени ацетилен-воздух необходимо предварительно осаждать кальций или применять компенсационное устройство.

Реактивы

Соляная кислота, уд. вес 1,174—1,185, ГОСТ 3118—67, х.ч. или ч.д.а.

Аммоний молибденовокислый, ГОСТ 3765—72, х.ч. или ч.д.а.

Калий сурьмяновиннокислый, МРТУ 6-09-3790—67.

Аскорбиновая кислота.

Серная кислота, уд. вес 1,83—1,84, ГОСТ 4204—66, х.ч.

Калий фосфорнокислый однозамещенный, ГОСТ 4198—65, х.ч.

Калий хлористый, ГОСТ 4234—69, х.ч.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

Бумажные фильтры.

Приготовление растворов

1. 0,2 н. раствор HCl: 16,0 мл концентрированной HCl разбавляют дистиллированной водой и доводят объем до 1 л. Концентрацию приготовленной кислоты проверяют титрованием щелочью. Для этого отбирают пипеткой 25 мл приготовленного раствора HCl и помещают в коническую колбу емкостью 100 мл. Прибавляют к пробе 3 капли фенолфталеина (0,1%-ный раствор в 60%-ном этиловом спирте) и титруют 0,1 н. раствором NaOH с установленным титром до появления слаборозового окрашивания, не изчезающего в течение 1 мин. По объему щелочи, пошедшему на титрование (а, мл), нормальности щелочи (в, н) и объему соляной кислоты, взятому на титрование (с, мл) рассчитывают концентрацию HCl в растворе (х) по формуле: $x=\frac{a \cdot в}{c}$. Допустимые отклонения ±0,01 н. (0,19—0,21 н.).

2. Окрашивающий раствор:

а) 6 г молибденовокислого аммония растворяют в 200 мл дистиллированной воды при нагревании;

б) 0,145 г сурьмяновиннокислого калия растворяют при нагревании в 100 мл дистиллированной воды;

в) 70 мл концентрированной H_2SO_4 постепенно приливают к 430 мл дистиллированной воды в термостойкой посуде.

Реактив А получают, смешав охлажденные до комнатной температуры растворы *а, б* и *в*. Объем реактива доводят до 1 л дистиллированной водой и перемешивают. Реактив готовят в запас и хранят в склянке из темного стекла.

Реактив Б: 0,887 г аскорбиновой кислоты растворяют в 168 мл реактива А и доводят объем дистиллированной водой до 1 л. Раствор готовят в день проведения анализов и используют для окрашивания почвенных вытяжек и шкалы образцовых растворов.

Приготовление образцовых растворов для определения P_2O_5: 0,1917 г химически чистого однозамещенного фосфата калия (KH_2PO_4) помещают в мерную колбу емкостью 1000 мл и растворяют в 0,2 н. растворе HCl, доводя объем раствора до метки той же кислотой. Полученный раствор содержит 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл и является исходным для приготовления запасной шкалы образцовых растворов. Для этого в мерные колбы емкостью 500 мл отбирают количества исходного раствора KH_2PO_4, указанные в таблице 7.

Таблица 7

№ образцового раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем исходного раствора KH_2PO_4, мл	5	15	25	50	75	100	125	150	200	250
Содержание P_2O_5, мг/кг почвы	5	15	25	50	75	100	125	150	200	250

Растворы в колбах доводят до меток 0,2 н. раствором HCl. Хранить образцовые растворы следует при комнатной температуре не более одного месяца.

Для приготовления образцовых растворов можно использовать колбы емкостью 250 мл, уменьшив соответственно вдвое количество исходного раствора фосфата.

Из образцовых растворов запасной шкалы каждый день в банки, установленные в кассетах, отбирают порции растворов по 5 мл шприцем-дозатором, который применяют при отборе почвенных вытяжек для определения P_2O_5. Окрашивание растворов рабочей шкалы проводят точно так же, как и при анализе вытяжек из почвы.

Приготовление образцовых растворов для определения K_2O: 0,7915 г химически чистого KCl помещают в мерную колбу емкостью 1000 мл и растворяют в 0,2 н. растворе HCl, доводя объем раствора до метки той же кислотой. Раствор содержит 0,5 мг K_2O в 1 мл и является исходным для приготовления шкалы образцовых растворов.

Для приготовления шкалы образцовых растворов в мерные колбы емкостью 250 мл отбирают количества исходного раствора KCl, указанные в таблице 8.

Таблица 8

№ образцового раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем исходного раствора KCl, мл	1	2	4	6	10	20	40	60	80
Содержание K_2O, мг/кг почвы	10	20	40	60	100	200	400	600	800

Растворы в колбах доводят до меток 0,2 н. раствором HCl и используют для построения калибровочной шкалы. Хранить образцовые растворы следует при комнатной температуре не более одного месяца.

Ход анализа

На весах ВТК-500 отвешивают по 10 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 2 мм и пересыпают в бытовые банки, установленные в десятипозиционных кассетах. Из десятипозиционного дозатора приливают к навескам по 50 мл 0,2 н. раствора HCl. Ввиду того, что извлечение фосфора из почвы 0,2 н. раствором HCl в значительной степени зависит от температуры, температура экстрагирующего раствора должна быть в пределах 18—20° С. Кассеты помещают в мешалку и в течение 1 мин перемешивают почву с раствором. После перемешивания суспензии отстаивают 15 мин, а затем фильтруют. Из фильтрата шприцем-дозатором отбирают по 5 мл вытяжки в бытовые банки, установленные в кассетах. Из дозатора приливают к вытяжке 95 мл реактива Б. Через 10 минут после добавления реактива Б приступают к колориметрированию растворов. Окраска растворов устойчива в течение суток. Фотоколориметрирование проводят при красном светофильтре.

В оставшемся фильтрате определяют калий на пламенном фотометре. В целях экономии реактивов при колориметрическом определении фосфора объем вытяжки, отбираемый для окрашивания, можно уменьшить до 2,5 мл, а объем реактива Б — до 47,5 мл. Образцовые растворы шкалы отбирают и окрашивают точно так же, как и почвенные вытяжки.

Организация и проведение анализа на поточной линии

На потоке по определению подвижного фосфора и калия из одной вытяжки по методу Кирсанова работают 5 аналитиков.

Первый аналитик берет навески почв по 10 г на весах ВТК-500, пересыпает их в банки, установленные в десятипозиционные кассеты и записывает номера образцов в ведомость.

Второй аналитик из десятипозиционного дозатора приливает к навескам почвы по 50 мл 0,2 н. раствора HCl одновременно в 10 банок, помещает кассеты в мешалку и в течение 1 мин перемешивает суспензии.

Третий аналитик через 15 мин встряхивает кассеты от руки и фильтрует вытяжки на фильтровальных установках. Из фильтрата шприцем-дозатором или медицинским шприцем отбирает по 5 мл вытяжки в банки, установленные в кассеты, для последующего окрашивания. В оставшемся фильтрате определяют калий.

Второй аналитик из дозатора добавляет к отобранным 5 мл фильтрата 95 мл окрашивающей смеси (реактив Б).

Четвертый аналитик определяет содержание в пробах фосфора на фотоэлектроколориметре с проточной кюветой.

Пятый аналитик определяет в фильтрате калий на пламенном фотометре.

Все растворы, необходимые для работы по методу Кирсанова, готовят четвертый и пятый аналитики.

Холостое определение проводят параллельно с испытуемыми вытяжками и вычитают его значение из результатов анализа.

Оценка результатов

Допустимые расхождения между результатами определения подвижного фосфора по методу Кирсанова приведены в таблице 9.

Таблица 9

Контроль	Содержание P_2O_5, мг/кг почвы					
	0—30	30—60	60—100	100—150	150—250	>250
	допустимые расхождения между результатами, %					
Внутрилабораторный	20	15	15	15	15	15
Внешний	35	25	20	20	20	20

Допустимые расхождения между результатами определения подвижного калия в почве по методу Кирсанова приведены в таблице 10.

Таблица 10

Контроль	Содержание K_2O, мг/кг почвы				
	0—40	40—80	80—120	120—170	>170
	допустимые расхождения между результатами, %				
Внутрилабораторный	15	15	15	10	10
Внешний	20	20	15	15	15

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ В ПОЧВАХ ПО МЕТОДУ ЧИРИКОВА

Принцип метода. Метод основан на извлечении подвижных форм фосфора и калия из почвы 0,5 н. раствором CH_3COOH при отношении почвы к раствору 1 : 25, времени встряхивания 1 час и отстаивании в течение 18—20 часов. Определение фосфора в вытяжке фотоколориметрическое по интенсивности окраски молибденовой сини. В качестве восстановителя молибдена используется аскорбиновая кислота в присутствии сурьмы, выполняющей роль катализатора. Калий в вытяжке определяют на пламенном фотометре.

Приборы и оборудование поточной линии

Весы ВТК-500 (*ВЛКТ-500 г*) для взятия навесок почв.

Дозатор десятипозиционный для приливания к навескам почвы по 100 мл 0,5 н. раствора уксусной кислоты. Точность дозирования не ниже 2%.

Бытовые банки емкостью 200 мл, ГОСТ 5717—70 или градуированные бутылки емкостью 200 мл, ГОСТ 10117—62.

Кассеты десятипозиционные для бытовых банок (или бутылок).

Ротатор (Р-120) для взбалтывания почвенной суспензии, с оборотом емкостей на 360°, с числом оборотов ротора 30—40 об/мин или встряхиватель с возвратно-поступательным движением, с частотой колебаний при встряхивании — 75 циклов в минуту.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Шприц-дозатор емкостью 10 мл или медицинский шприц для отбора порции фильтрата при определении фосфора. Точность дозирования не ниже 1%.

Дозатор десятипозиционный для добавления 90 мл окрашивающего реактива при определении фосфора. Точность дозирования не ниже 1%.

Фотоэлектроколориметр с проточной кюветой для определения фосфора.

Фотометр пламенный для определения калия. Допустимо использование пламени: пропан-бутан-воздух, сетевой газ-воздух, бензин-воздух. При использовании пламени ацетилен-воздух необходимо предварительно осаждать кальций или применять компенсационное устройство.

Реактивы

Уксусная кислота, ГОСТ 61—69, ледяная, х.ч.

Серная кислота, уд. вес 1,83—1,84, ГОСТ 4204—66, х.ч.

Аммоний молибденовокислый, ГОСТ 3765—72, х.ч. или ч.д.а.

Калий фосфорнокислый однозамещенный, ГОСТ 4198—65, х.ч.

Калий хлористый, ГОСТ 4234—69, х.ч.

Калий сурьмяновиннокислый, МРТУ 6-09-3790—67.

Аскорбиновая кислота.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

Бумажные фильтры.

Приготовление растворов

1. 0,5 н. раствор CH_3COOH: 30 мл ледяной уксусной кислоты доводят до 1 л дистиллированной водой. 10 мл приготовленного раствора кислоты помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 3 капли фенолфталеина (0,1%-ный раствор в 60%-ном этиловом спирте) и титруют 0,1 н. раствором NaOH с установленным титром до появления слаборозового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. По объему щелочи, пошедшему на титрование (а, мл), нормальности щелочи (в, н.) и объему CH_3COOH, взятому на титрование (с, мл), рассчитывают концентрацию CH_3COOH в растворе (х) по формуле $x=\frac{a \cdot в}{c}$. Допустимые отклонения $\pm 0{,}01$ н. (0,51—0,49 н.).

2. Окрашивающий раствор:

а) 6 г молибденовокислого аммония растворяют в 200 мл дистиллированной воды при нагревании;

б) 0,145 г сурьмяновиннокислого калия растворяют при нагревании в 100 мл дистиллированной воды;

в) 70 мл концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,835 при 20° С) постепенно приливают к 430 мл дистиллированной воды в термостойкой посуде.

Реактив А получают, смешав охлажденные до комнатной температуры растворы *а, б* и *в*. Объем реактива доводят до 1 л дистиллированной водой и перемешивают. Реактив готовят в запас и хранят в склянке из темного стекла.

Реактив Б: 0,948 г аскорбиновой кислоты растворяют в 178 мл реактива А и доводят объем дистиллированной водой до 1 л. Раствор готовят в день проведения анализов и используют для окрашивания почвенных вытяжек и шкалы образцовых растворов.

Приготовление образцовых растворов для определения P_2O_5: 0,1917 г химически чистого однозамещенного фосфата калия (KH_2PO_4) помещают в мерную колбу емкостью 1000 мл и растворяют в 0,5 н. растворе CH_3COOH, доводя объем раствора до метки той же кислотой. Полученный раствор содержит 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл и является исходным для приготовления запасной шкалы образцовых растворов. Для приготовления запасной шкалы образцовых растворов в мерные колбы емкостью 500 мл отбирают количества исходного раствора KH_2PO_4, указанные в таблице 11.

Таблица 11

№ образцового раствора	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем исходного раствора KH_2PO_4, мл	4	10	15	20	30	40	50	60
Содержание P_2O_5, мг/кг почвы	20	50	75	100	150	200	250	300

Объемы растворов доводят до меток 0,5 н. раствором CH_3COOH. Хранят образцовые растворы при комнатной температуре не более одного месяца.

Из образцовых растворов запасной шкалы каждый день в банки, установленные в кассетах, отбирают порции по 10 мл шприцем-дозатором, которым пользуются при отборе почвенных вытяжек для окрашивания. Окрашивают рабочие образцовые растворы шкалы так же, как и вытяжки из почвы.

Приготовление образцовых растворов для определения K_2O: 0,7915 г химически чистого KCl помещают в мерную колбу емкостью 1000 мл и растворяют в 0,5 н. растворе CH_3COOH, доводя объем раствора до метки той же кислотой. Полученный раствор содержит 0,5 мг K_2O в 1 мл и является исходным для приготовления запасной шкалы образцовых растворов.

Для приготовления шкалы образцовых растворов в мерные колбы емкостью 250 мл отбирают количества исходного раствора KCl, указанные в таблице 12. Растворы доводят до метки 0,5 н. раствором CH_3COOH.

Таблица 12

№ образцового раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного раствора KCl, мл	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0	12,0	16,0
Содержание K_2O, мг/кг почвы	25	50	100	200	400	600	800

Ход анализа

На весах ВТК-500 отвешивают по 4 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 2 мм и пересыпают в бытовые банки или бутылки емкостью 200 мл, установленные в кассетах по 10 штук. К пробам приливают из десятипозиционного дозатора по 100 мл 0,5 н. раствора CH_3COOH, загружают кассеты в ротатор или встряхиватель для перемешивания почвы с раствором в течение 1 часа. После этого ротатор или встряхиватель разгружают и кассеты с содержимым оставляют на ночь (18—20 часов). Емкости с почвенными суспензиями при отстое должны быть в вертикальном положении.

На следующий день суспензии кратковременно взбалтывают от руки и фильтруют. Из фильтрата шприцем-дозатором отбирают по 10 мл и переносят в чистые банки, установленные в кассетах. К отобранным пробам из дозатора прибавляют по 90 мл реактива Б и взбалтывают от руки. Через 10 мин приступают к фотоколориметрированию. Окраска растворов устойчива в течение суток. Колориметрирование проводят с красным светофильтром.

В оставшемся фильтрате определяют калий на пламенном фотометре. В целях экономии реактивов при колориметрическом определении фосфора объем вытяжки для окрашивания можно уменьшить до 5 мл, а объем реактива Б — до 45 мл. Образцовые растворы шкалы отбирают и окрашивают точно так же, как и почвенные вытяжки.

Организация и проведение работ на поточной линии

На потоке по определению подвижного фосфора и калия по методу Чирикова работают 5 аналитиков.

Первый аналитик берет навески почвы по 4 г на весах ВТК-500, пересыпает их в банки, установленные в десятипозиционные кассеты, и записывает номера образцов в ведомость.

Второй аналитик из десятипозиционного дозатора приливает к навескам почвы одновременно в 10 банок по 100 мл 0,5 н. раствора CH_3COOH. Он же загружает кассеты в ротатор, где проводится перемешивание почвы с раствором в течение 1 часа, а после перемешивания разгружает ротатор. Суспензии отстаиваются 18—20 часов (до следующего дня).

Если используется встряхиватель с возвратно-поступательным движением, взбалтывание производится в молочных бутылках емкостью 200 мл в горизонтальном положении с последующим 18—20-часовым отстаиванием при вертикальном положении бутылок.

Третий аналитик на следующий день проводит фильтрование на фильтровальных установках. Он же шприцем-дозатором или медицинским шприцем отбирает по 10 мл вытяжки в чистые банки для последующего окрашивания. Оставшийся фильтрат используют для определения калия.

Второй аналитик окрашивает вытяжки, приливая дозатором 90 мл реактива Б.

Четвертый аналитик через 10 мин (время, необходимое для стабилизации окраски) определяет фосфор на фотоэлектроколориметре с проточной кюветой.

Пятый аналитик определяет калий в вытяжках на пламенном фотометре.

Все растворы, необходимые для работы по методу Чирикова, готовят четвертый и пятый аналитики.

Холостое определение проводят параллельно с испытуемыми вытяжками и вычитают его значение из результатов анализа.

Оценка результатов анализа

Допустимые расхождения между результатами определения подвижного фосфора в почве по методу Чирикова приведены в таблице 13.

Таблица 13

Контроль	Содержание P_2O_5, мг/кг почвы				
	0—50	50—100	100—150	150—200	>200
	допустимые расхождения между результатами, %				
Внутрилабораторный	20	15	15	15	15
Внешний	20	20	20	20	20

Допустимые расхождения между результатами определения подвижного калия в почве по методу Чирикова приведены в таблице 14.

Таблица 14

Контроль	Содержание K_2O, мг/кг почвы				
	0—50	50—100	100—150	150—200	>200
	допустимые расхождения между результатами, %				
Внутрилабораторный	15	15	10	10	10
Внешний	20	20	15	15	15

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ В ПОЧВАХ ПО МЕТОДУ МАЧИГИНА

Принцип метода. Метод основан на извлечении подвижных форм фосфора и калия из почвы раствором 1%-ного углекислого аммония при отношении почвы к раствору 1:20, времени встряхивания 5 мин и отстаивании в течение 18—20 часов. Извлечение фосфора и калия из почвы проводят при температуре 25±2° С. Определение фосфора в вытяжке фотоколориметрическое по интенсивности окраски молибденовой сини. В качестве восстановителя молибдена используется аскорбиновая кислота в присутствии сурьмы, выполняющей роль катализатора. Вытяжки, окрашенные органическим веществом, обесцвечивают, окисляя перманганатом. Калий в вытяжке определяют на пламенном фотометре.

Приборы и оборудование поточной линии

Весы ВТК-500 (ВЛКТ-500 *г*) для взятия навесок почвы.

Дозатор десятипозиционный для приливания к навескам почвы по 100 мл 1%-ного раствора углекислого аммония. Точность дозирования не ниже 2%.

Бытовые банки емкостью 200 мл, ГОСТ 5717—51 или бутылки градуированные емкостью 200 мл, ГОСТ 10117—62.

Кассеты десятипозиционные для бытовых банок (или бутылок).

Ротатор (Р-120) для взбалтывания почвенной суспензии, с оборотом емкостей на 360°, с числом оборотов ротора 30—40 об/мин или встряхиватель с возвратно-поступательным движением, с частотой колебаний при встряхивании — 75 циклов в минуту.

Термостат с автоматической регулировкой температуры для выдерживания почвенной суспензии при 25±2° С.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Шприц-дозатор емкостью 15 мл или шприц медицинский для отбора порции фильтрата при определении фосфора. Точность дозирования не ниже 1%.

Дозатор емкостью 2 мл для смеси серной кислоты и перманганата. Точность дозирования не ниже 1%.

Кассеты десятипозиционные из нержавеющей стали с коническими колбами емкостью 100—150 мл.

Установка для нагревания колб в кассетах.

Дозатор десятипозиционный для добавления 36 мл окрашивающего реактива при определении фосфора. Точность дозирования не ниже 1%.

Фотоэлектроколориметр с проточной кюветой для определения фосфора.

Пламенный фотометр для определения калия. Допустимо использование пламени: пропан-бутан-воздух, сетевой газ-воздух, бензин-воздух, ацетилен-воздух.

Реактивы

Аммоний углекислый, ГОСТ 3770—64, х.ч.

Калий марганцевокислый, ГОСТ 4527—65, х.ч. или ч.д.а.

Серная кислота, уд. вес 1,83—1,84, ГОСТ 4204—66, х.ч.

Аммоний молибденовокислый, ГОСТ 3765—72, х.ч. или ч.д.а.

Калий сурьмяновиннокислый, МРТУ 6-09-3790—67.

Аскорбиновая кислота.

Калий фосфорнокислый однозамещенный, ГОСТ 4198—65, х.ч.

Калий хлористый, ГОСТ 4234—69, х.ч.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

Метиловый оранжевый, индикатор, ГОСТ 10816—64.

Бумажные фильтры.

Приготовление растворов

1. 1%-ный раствор $(NH_4)_2CO_3$: 10 г соли растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л. Перед взятием навески соль измельчают и хорошо перемешивают, чтобы она была однородна по составу. Измеряют pH приготовленного раствора потенциометрически.

1) pH 9,0: 10 мл полученного раствора титруют 0,1—0,2 н. раствором HCl по метилоранжу. Если нормальность меньше 0,188 н. (0,90%), прибавляют $(NH_4)_2CO_3$, доводя концентрацию до 0,208 н. (1%). Допустимы колебания концентраций в пределах 0,95—1,05%.

2) pH меньше 9,0: раствор доводят крепким аммиаком до pH 9,0 и далее поступают, как в пункте 1).

Доведение раствора до требуемой концентрации. Если при растворении 10 г $(NH_4)_2CO_3$ в 1 л дистиллированной воды получают раствор, имеющий pH 8,0 и концентрацию

0,121 н. (0,58%), то поступают следующим образом: доводят pH раствора крепким аммиаком до 9,0 и оттитровывают 0,1 *н.* или 0,2 *н.* раствором HCl. Допустим, концентрация раствора 0,178 н. (0,85%). Для того чтобы довести концентрацию до 0,208 н., необходимо ее увеличить на (0,208—0,178) 0,030 н. Так как 10 г исходной соли создает в 1 л концентрацию 0,121 н., то следует добавить еще x г соли, чтобы получить раствор 0,030 н.

$$x = \frac{0{,}030 \cdot 10}{0{,}121} = 2{,}48 \text{ г.}$$

Следовательно к 1 л раствора нужно добавить 2,48 г соли. Полученную концентрацию проверяют повторным титрованием.

2. 30%-ный раствор H_2SO_4: 165 мл концентрированной H_2SO_4 постепенно приливают к 835 мл дистиллированной воды. Раствор готовят в термостойкой посуде.

3. Раствор $KMnO_4$: 17,5 г соли растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до 1 л.

4. Смесь растворов H_2SO_4 и $KMnO_4$: растворы, приготовленные по пунктам 2 и 3, смешивают в соотношении 1 : 2,5. Раствор готовят в день проведения анализов.

5. Окрашивающий раствор:

а) 6 г молибденовокислого аммония растворяют в 200 мл дистиллированной воды при слабом нагревании;

б) 0,145 г сурьмяновиннокислого калия растворяют при слабом нагревании в 100 мл дистиллированной воды;

в) 70 мл концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,835 при 20° С) постепенно приливают к 430 мл дистиллированной воды. Раствор готовят в термостойкой посуде.

Реактив А получают, смешав охлажденные до комнатной температуры растворы *а, б* и *в*. Объем реактива доводят до 1 л дистиллированной водой и перемешивают. Реактив делают в запас и хранят в склянке из темного стекла.

Реактив Б: растворяют 2,33 г аскорбиновой кислоты в 222 мл реактива А и доводят объем дистиллированной водой до 1 л. Раствор готовят в день проведения анализов и используют для окрашивания почвенных вытяжек и шкалы *образцовых растворов*.

Приготовление образцовых растворов для определения P_2O_5: 0,1917 г химически чистого однозамещенного фосфата калия (KH_2PO_4) растворяют в 1%-ном растворе $(NH_4)_2CO_3$ в мерной колбе емкостью 1000 мл. Полученный стандартный раствор содержит 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл и является исходным для приготовления запасной шкалы образцовых растворов.

Для приготовления запасной образцовой шкалы в мерные колбы емкостью 500 мл отбирают количества исходного раствора KH_2PO_4, указанные в таблице 15.

Таблица 15

№ образцового раствора	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем исходного раствора KH_2PO_4, мл	2,5	5	7,5	10	12,5	15	20	25
Содержание P_2O_5, мг/кг почвы	10	20	30	40	50	60	80	100

Объемы растворов доводят до меток 1%-ным раствором $(NH_4)_2CO_3$.

Рабочую шкалу готовят ежедневно, отбирая в кассету с коническими колбами из запасной шкалы аликвоту такого же объема, как из испытуемых вытяжек. Окрашивают образцовые растворы шкалы так же, как и вытяжки из почвы.

Приготовление образцовых растворов для определения K_2O: 0,7915 г химически чистого KCl помещают в мерную колбу емкостью 1000 мл, растворяют в 1%-ном растворе $(NH_4)_2CO_3$, доводя объем раствора до 1 л. Раствор содержит 0,5 мг K_2O в 1 мл и является исходным для приготовления запасной шкалы образцовых растворов.

Для приготовления запасной шкалы в мерные колбы емкостью 500 мл отбирают количества исходного раствора KCl, указанные в таблице 16.

Таблица 16

№ образцового раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем исходного раствора KCl, мл	0,5	1	2	3	5	10	20	30	40
Содержание K_2O, мг/кг почвы	10	20	40	60	100	200	400	600	800

Объемы растворов доводят до меток отфильтрованным 1%-ным раствором $(NH_4)_2CO_3$.

Ход анализа

На весах ВТК-500 (ВЛКТ-500 *г*) отвешивают по 5 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 2 мм и пересыпают в бутылки емкостью 200 мл, установленные в десятипозиционных кассетах. Из десятипозиционного дозатора приливают к навескам по 100 мл 1%-ного раствора $(NH_4)_2CO_3$, закрывают бутылки пробками и взбалтывают 5 мин на встряхивателе. Кассеты с бутылками можно заменить кассетами с бытовыми банка-

ми, а встряхиватель — ротатором (Р-120). После взбалтывания вытяжек кассеты помещают в термостат и оставляют их при 25±2° С на 18—20 часов. На следующий день кассеты встряхивают от руки и фильтруют суспензии. Из фильтратов шприцем-дозатором отбирают пробы по 15 мл в конические термостойкие колбы, установленные в кассетах из нержавеющей стали. К пробам вытяжек прибавляют дозатором по 2 мл смеси H_2SO_4 и $KMnO_4$ и кипятят растворы на нагревательной установке в течение 2 мин. После охлаждения в колбы приливают по 36 мл окрашивающего реактива и перемешивают.

Фотоколориметрируют растворы при красном светофильтре не ранее, чем через 10 мин после окрашивания. В течение последующих 2,5 часов окраска практически не меняется.

В оставшемся фильтрате определяют калий на пламенном фотометре.

Организация и проведение анализа на поточной линии

На потоке по определению подвижных форм фосфора и калия работают семь человек.

Первый аналитик отвешивает 5 г воздушно-сухой почвы на весах ВТК-500, пересыпает их в бутылки и записывает номера образцов в ведомость.

Второй аналитик приливает к навескам почвы из десятипозиционного дозатора одновременно в 10 бутылок по 100 мл 1%-ного раствора $(NH_4)_2CO_3$, закрывает бутылки и помещает кассеты в ротатор или встряхиватель для взбалтывания почвы с раствором в течение 5 мин. Затем ставит кассеты в термостат.

Третий аналитик на следующий день вынимает кассеты из термостата, встряхивает их от руки и фильтрует суспензии на фильтровальных установках. Отбирает шприцем-дозатором по 15 мл вытяжки в конические термостойкие колбы емкостью 100 мл, установленные в кассетах из нержавеющей стали. Кассеты с оставшимся фильтратом отвозит на лабораторных тележках к пламенному фотометру.

Четвертый аналитик дозирует в вытяжки по 2 мл смеси H_2SO_4 и $KMnO_4$ и на специальных нагревательных установках проводит окисление органического вещества вытяжки при кипячении в течение 2 мин.

Пятый аналитик после охлаждения проб приливает в колбы по 36 мл окрашивающего реактива.

Шестой аналитик через 10 мин после прибавления окрашивающего реактива определяет содержание фосфора в пробах на фотоколориметре с проточной кюветой.

Седьмой аналитик определяет в фильтрате калий на пламенном фотометре.

Шестой и седьмой аналитики готовят все растворы, необходимые для анализа.

Холостое определение проводят параллельно с испытуемыми вытяжками и вычитают его значение из результатов анализа.

Вариант для бесцветных вытяжек

В бесцветных вытяжках определяют фосфор без окисления органического вещества. Количество кислоты, необходимое для нейтрализации углекислого аммония, добавляют в реактив А.

Окрашивающий раствор:

а) 6 г молибденовокислого аммония растворяют в 200 мл дистиллированной воды при слабом нагревании;

б) 0,145 г сурьмяновиннокислого калия растворяют при слабом нагревании в 100 мл дистиллированной воды;

в) 80 мл концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,835 при 20° С) постепенно приливают к 420 мл дистиллированной воды, раствор готовят в термостойкой посуде.

Реактив А получают при смешивании охлажденных до комнатной температуры растворов *а, б* и *в*. Объем реактива доводят до 1 л дистиллированной водой и перемешивают. Реактив готовят в запас и хранят в склянке из темного стекла.

Реактив Б: растворяют 1,17 г аскорбиновой кислоты в 222 мл реактива А и доводят объем дистиллированной водой до 1 л.

Ход анализа

Отбирают шприцем-дозатором по 15 мл фильтрата в бытовые банки, туда же приливают 35 мл окрашивающего реактива, хорошо перемешивают и через 10 мин фотоколориметрируют.

Оценка результатов анализа

Допустимые расхождения между результатами определения фосфора по методу Мачигина приведены в таблице 17.

Таблица 17

Контроль	Содержание P_2O_5, мг/кг почвы				
	<15	15—30	30—45	45—60	>60
	допустимые расхождения между результатами, %				
Внутрилабораторный	35	25	20	20	20
Внешний	40	30	20	20	20

Допустимые расхождения между результатами определения калия по методу Мачигина приведены в таблице 18.

Таблица 18

Контроль	Содержание K_2O, мг/кг почвы				
	0—100	100—200	200—300	300—400	>400
	допустимые расхождения между результатами, %				
Внутрилабораторный	10	10	10	10	10
Внешний	20	20	15	15	15

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ В ПОЧВАХ ПО МЕТОДУ ЭГНЕРА-РИМА (DL-МЕТОД)

Принцип метода. Метод основан на извлечении из почвы подвижных форм фосфора и калия 0,04М раствором молочнокислого кальция, забуференного до pH 3,5—3,7 соляной кислотой при отношении почвы к раствору 1 : 50, времени встряхивания в течение 18—20 час. Определение фосфора в вытяжке — фотоколориметрическое по интенсивности окраски молибденовой сини. Для окрашивания вытяжки используют смесь восстановителей, обеспечивающих получение стабильной окраски. Определение калия проводят на пламенном фотометре.

Приборы и оборудование

Весы ВТК (ВЛКТ-500 *г*) для взятия навесок почв.

Дозатор десятипозиционный для приливания к навескам почвы по 200 мл 0,04М молочнокислого кальция. Точность дозирования не ниже 2%.

Ротатор-взбалтыватель на 400 бутылок, с углом наклона в 45°, 30 об/мин.

Шприц-декантатор для отбора 15 мл вытяжки. Точность дозирования не ниже 1%.

Шприц-дозатор для добавления молибденово-метоловой смеси и хлористого олова. Точность дозирования не ниже 1%.

Шприц-дозатор для добавления щавелевокислого аммония для осаждения кальция. Точность дозирования не ниже 1%.

Фотоколориметр с проточной кюветой для определения фосфора в почвенной вытяжке.

Фотометр пламенный для определения калия в почвенной вытяжке.

Реактивы

Кальций молочнокислый, МРТУ 6-09-3380—67, х.ч.

Соляная кислота, уд. вес 1,174—1,185, ГОСТ 3118—67, х.ч. или ч.д.а.

Метол.

Натрий пиросернистокислый, ГОСТ 10575—63, ч.д.а.

Аммоний молибденовокислый, ГОСТ 3765—72, х.ч. или ч.д.а.

Олово двухлористое, ГОСТ 36—68, ч.д.а.

Олово металлическое гранулированное, МРТУ 6-09-481—63, ч.д.а.

Аммоний щавелевокислый, ГОСТ 5712—67, х.ч. или ч.д.а.

Аммиак водный, ГОСТ 3760—64, ч.д.а.

Калий фосфорнокислый однозамещенный, ГОСТ 4198—65, х.ч.

Калий хлористый, ГОСТ 4234—69, х.ч.

Хлороформ, ГОСТ 3160—51, х.ч.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

Приготовление растворов

1. Раствор 1а лактатный: 120 г химически чистого молочнокислого кальция растворяют при нагревании в 700—800 мл дистиллированной воды. Затем приливают 80 мл 5н. раствора HCl и после охлаждения доводят дистиллированной водой до 1 л (pH раствора 3,2). Раствор может храниться около недели. Для предохранения от разложения микроорганизмами к нему добавляют 1—2 капли хлороформа.

Рабочий раствор 1б служит для получения вытяжек, его готовят разбавлением раствора 1а в 20 раз. Для этого 50 мл раствора 1а разбавляют дистиллированной водой до 1 л, pH раствора 3,5—3,7.

2. Раствор 2а: для приготовления запасного раствора метола в мерной колбе емкостью 1000 мл растворяют в 300 мл дистиллированной воды при нагревании 2 г метола и 274 г $Na_2S_2O_5$. После охлаждения объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Раствор не фильтруют, так как муть быстро отстаивается. В плотно закрытой склянке коричневого стекла и в темном месте этот раствор может храниться около месяца. Рабочий раствор 2б готовят разбавлением одного объема раствора 2а тремя объемами дистиллированной воды.

3. Раствор 3а (молибденовый реактив): для приготовления запасного раствора 3а в литровой мерной колбе растворяют при нагревании (до 50° С) 50 г молибденовокислого аммония примерно в 800 мл дистиллированной воды. Раствор охлаждают и доводят дистиллированной водой до метки. В плотно закрытой склянке коричневого стекла раствор сохраняется длительное время. Раствор 3б: один объем запасного раствора 3а разбавляют 4 объемами дистиллированной воды.

4. Молибденово-метоловая смесь: смешивают 1 объем раствора 2б с одним объемом раствора 3б. В плотно закрытой склянке коричневого стекла полученный раствор сохраняется несколько недель. Появление слабого синеватого оттенка не мешает анализу.

5. Раствор хлористого олова: 3,7 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в литровой мерной колбе в 550 мл 10 н. раствора HCl. После охлаждения раствор доводят дистиллированной водой до метки. Для лучшего сохранения раствора в него бросают кусочек металлического олова и закрывают склянку пробкой.

6. Раствор щавелевокислого аммония: 120 г щавелевокислого аммония растворяют в трехлитровой колбе при подогревании примерно в 1200 мл дистиллированной воды, добавляют 135 мл концентрированного аммиака и взбалтывают. После охлаждения раствор в колбе доводят дистиллированной водой до метки.

7. Образцовый раствор для определения фосфора: 1,917 г химического чистого KH_2PO_4 растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой в мерной колбе. Раствор содержит 1 мг P_2O_5 в 1 мл.

Образцовый раствор фосфата 7а: 100 мл образцового раствора фосфата (7) доводят дистиллированной водой до 1 л. Раствор содержит 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл. Раствор хранят в темном месте в плотно закрытой склянке.

Рабочий раствор фосфата 7б: 100 мл образцового раствора (7а) доводят до 1 л дистиллированной водой в мерной колбе. Раствор содержит в 1 мл 0,01 мг P_2O_5. Образцовые растворы готовят в мерных колбах емкостью 500 мл (табл. 19).

Таблица 19

Содержание P_2O_5, мг/кг почвы	Раствор 1а, мл	Раствор 7б, мл	Раствор 7а, мл	Дистиллированная вода (доводят до метки), мл
0	25	—	—	475
50	25	50	—	425
100	25	100	—	375
200	25	200	—	275
300	25	—	30	445
400	25	—	40	435

Раствор 1а — концентрированный лактатный раствор; раствор 7а — образцовый раствор, содержащий 0,1 мг/мл P_2O_5; раствор 7б — образцовый раствор, содержащий 0,01 мг/мл P_2O_5.

Для приготовления рабочей шкалы из каждой колбы берут 45 мл образцового раствора, добавляют из бюретки 5 мл раствора молибденово-метоловой смеси и 3 мл раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (5).

8. Образцовый раствор для определения калия: на аналитических весах отвешивают 1,583 г химически чистого KCl, растворяют навеску в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1000 мл и доводят раствор до метки. Полученный раствор содержит 1 мг K_2O в 1 мл и служит исходным для последующего разбавления.

9. *Раствор KCl, содержащий молочнокислый кальций:* в мерную колбу емкостью 100 мл помещают 10 мл рабочего образцового раствора KCl (8), добавляют 5 мл концентрированного лактатного раствора (1а) и доводят объем дистиллированной водой до метки. Полученный раствор содержит 0,1 мг K_2O в 1 мл. Образцовые растворы готовят в химических стаканах емкостью 500 мл (табл. 20).

Растворы смешивают по порядку, приведенному в таблице 20 и оставляют на сутки. На следующий день прозрачные растворы декантируют в химические стаканы емкостью 250 мл и используют для калибровки пламенного фотометра.

Таблица 20

Содержание K_2O, мг/кг почвы	Раствор 1б, мл	Раствор 9, мл	Раствор 6, мл
0	200	—	40
50	198	2	40
100	196	4	40
200	192	8	40
300	188	12	40
400	184	16	40

Раствор 1б — раствор для экстрагирования; раствор 9 — *лактат, содержащий хлористый калий*; раствор 6 — раствор щавелевокислого аммония.

Ход анализа

На технических весах ВТК-500 отвешивают 4 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 2 мм и пересыпают в бутылки емкостью 250 мл, установленные в десятипозиционных кассетах. Приливают к навескам из десятипозиционного дозатора по

200 мл рабочего лактатного раствора и взбалтывают на ротаторе в течение 1,5 час.

Ротатор разгружают и вытяжки оставляют стоять на 18—20 часов. На следующий день из каждой суспензии отбирают шприцем-декантатором в два пенициллиновых флакона по 15 мл отстоявшейся вытяжки на определение фосфора и калия. В вытяжку, отобранную для определения фосфора, добавляют шприцем-дозатором 2 мл молибденовометоловой смеси и 1 мл хлористого олова. Фотоколориметрируют растворы при красном светофильтре не ранее, чем через 30 мин и не позднее, чем через 6 часов после добавления хлористого олова.

В вытяжки, отобранные для определения калия, прибавляют шприцем-дозатором по 3 мл раствора щавелевокислого аммония и оставляют вытяжки до следующего дня. На следующий день в прозрачном отстое определяют содержание калия на пламенном фотометре.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ В ПОЧВАХ ПО МЕТОДУ ЭГНЕРА-РИМА-ДОМИНГО (AL-МЕТОД)

Принцип метода. Метод основан на извлечении из почвы подвижных фосфора и калия смесью молочной и уксусной кислот, забуференной до pH 3,7 уксуснокислым аммонием при отношении почвы к раствору 1 : 20 и взбалтывании в течение 4 часов. Определение фосфора в вытяжке фотоколориметрическое по интенсивности окраски молибденовой сини. В качестве восстановителя молибдена используется смесь аскорбиновой кислоты и хлористого олова. Определение калия проводят на пламенном фотометре.

Приборы и оборудование

Весы технические квадрантные ВТК-500 (ВЛКТ-500 *г*) для взятия навесок почв.

Дозатор десятипозиционный для приливания к навескам почвы по 100 мл аммоний-лактат-уксуснокислого раствора. Точность дозирования не ниже 2%.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Шприцы-дозаторы для отбора почвенных вытяжек, добавления молибдатного и восстанавливающего растворов. Точность дозирования не ниже 1%.

Фотоколориметр с проточной кюветой для определения фосфора в почвенной вытяжке.

Фотометр пламенный для определения калия в почвенной вытяжке.

Реактивы

Соляная кислота, уд. вес 1,174—1,185, ГОСТ 3118—67, ч.д.а.

Аммоний молибденовокислый, ГОСТ 3765—72, х.ч. или ч.д.а.

Аскорбиновая кислота, ГОСТ 4815—49.

Олово двухлористое, 2-водное, ГОСТ 36—68, ч.д.а.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

Калий фосфорнокислый однозамещенный, ГОСТ 4198—65, х. ч.

Калий хлористый, ГОСТ 4234—69.

Приготовление растворов

1. Определение концентрации молочной кислоты: 5 мл 40%-ной молочной кислоты отбирают пипеткой в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Отбирают 5 мл полученного раствора в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 50 мл дистиллированной воды, 2 капли 1%-ного раствора фенолфталеина и оттитровывают 0,1 н. раствором гидроокиси натрия до слаборозового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Нормальность исходной 40%-ной молочной кислоты рассчитывают по формуле: $x = н \cdot В \cdot 4$,

где x — нормальность исходного 40%-ного раствора молочной кислоты, мг-экв/мл;

н — нормальность раствора гидроокиси натрия, мг-экв/мл;

В — объем гидроокиси натрия, пошедший на титрование, мл;

4 — коэффициент, учитывающий разбавление молочной кислоты, и объем разбавленного раствора, взятый на титрование.

2. Экстрагирующий раствор: 7,7 г уксуснокислого аммония растворяют в 500 мл дистиллированной воды, прибавляют к полученному раствору 17,4 мл ледяной уксусной кислоты и 100 мг-экв. молочной кислоты в виде 40%-ного раствора. Затем доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой и перемешивают. Погрешность измерения объема не более 2%. Объем 40%-ной молочной кислоты (в мл) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{100}{н},$$

где x — объем 40%-ной молочной кислоты, содержащий 100 мг-экв. данного вещества, мл;

100 — число мг-экв. молочной кислоты;

н — нормальность 40%-ной молочной кислоты, мг-экв/мл.

Полученный экстрагирующий раствор имеет концентрацию — 0,1 н. по молочной кислоте, 0,3 н. — по уксусной кислоте, 0,1 н. — по уксуснокислому аммонию. Раствор используют в день приготовления.

3. 5%-ный раствор молибденовокислого аммония: 50 г молибденовокислого аммония растворяют в 800 мл дистиллированной воды, нагретой до 80° С и после охлаждения до комнатной температуры доводят объем полученного раствора до 1 л. Хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла.

4. 0,33%-ный раствор молибденовокислого аммония: разбавляют 5%-ный раствор молибденовокислого аммония дистиллированной водой в отношении 1 : 14. Раствор готовят в день проведения анализа.

5. Окрашивающий раствор: 1,25 г аскорбиновой кислоты и 0,35 г хлористого олова растворяют в 50 мл концентрированной соляной кислоты и доводят объем полученного раствора до 100 мл дистиллированной водой. Раствор готовят в день проведения анализа.

6. Образцовые растворы для определения фосфора и калия:

а) исходный образцовый раствор: 0,192 г однозамещенного фосфата калия и 0,053 г хлористого калия растворяют в экстрагирующем рабочем растворе. Полученный исходный раствор содержит 0,1 мг/мл P_2O_5 и 0,1 мг/мл K_2O.

б) рабочая шкала образцовых растворов: в мерные колбы емкостью 1000 мл отбирают следующие количества исходного образцового раствора: 0, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 мл, что соответствует содержанию P_2O_5 или K_2O в мг на 1 кг почвы: 0, 20, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500.

Растворы в колбах доводят до метки экстрагирующим раствором и используют для калибровки фотоэлектроколориметра и пламенного фотометра.

В день анализа отбирают из рабочей шкалы образцовых растворов для калибровки фотоэлектроколориметра пробы такого же объема, как и для анализируемых почвенных вытяжек. Окрашивают образцовые растворы и фотоколориметрируют так же, как и вытяжки из почв.

Ход анализа

На весах ВТК-500 (ВЛКТ-500 *г*) отвешивают по 5 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 2 мм, приливают по 100 мл экстрагирующего раствора и взбалтывают в течение 4 час. при 20 ± 1° С. Суспензию фильтруют через двойной фильтр в сухие бутылки. Шприцем-дозатором отбирают по 10 мл вытяжки, приливают по 15 мл рабочего молибдатного раствора, затем по 1 мл восстанавливающего раствора и переме-

шивают. Через 10 мин фотоколориметрируют при красном светофильтре против окрашенного нулевого раствора (10 мл экстрагирующего раствора окрашивают точно так же как и испытуемый раствор). Окраска устойчива в течение 24-х часов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ В КРАСНОЗЕМАХ И ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВАХ ГРУЗИИ ПО МЕТОДУ ОНИАНИ

Принцип метода. Метод основан на извлечении подвижных форм фосфора и калия из почв 0,1 н. раствором H_2SO_4 при отношении почвы к раствору 1:25 и времени встряхивания 3 мин. Определение фосфора в вытяжке фотоколориметрическое по интенсивности окраски молибденовой сини. В качестве восстановителя молибдена используется аскорбиновая кислота в присутствии сурьмы, выполняющей роль катализатора. Калий в вытяжке определяют на пламенном фотометре.

Приборы и оборудование

Весы ВТК-500 (ВЛКТ-500 *г*) для взятия навесок почв.

Кассеты десятипозиционные для бытовых банок.

Бытовые банки емкостью 200 мл, ГОСТ 5717—70.

Дозатор десятипозиционный для приливания к навескам почвы по 100 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4. Точность дозирования не ниже 2%.

Мешалка лабораторная электромеханическая пропеллерная со скоростью вращения лопастей 700—800 об/мин (МЛ-20) для перемешивания почвы с раствором.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Шприц-дозатор для отбора 5 мл фильтрата для определения фосфора. Точность дозирования не ниже 1%.

Дозатор десятипозиционный для добавления 95 мл окрашивающего раствора. Точность дозирования не ниже 1%.

Фотоэлектроколориметр с проточной кюветой для определения фосфора.

Фотометр пламенный для определения калия в почвенной вытяжке.

Допустимо использование пламени: пропан-бутан-воздух, сетевой газ-воздух, бензин-воздух. При использовании пламени ацетилен-воздух необходимо предварительно осаждать кальций или применять компенсационное устройство.

Реактивы

Серная кислота, уд. вес 1,83—1,84, ГОСТ 4204—66, х.ч.

Аммоний молибденовокислый, ГОСТ 3765—72, х.ч. или ч.д.а.

Калий сурьмяновиннокислый, МРТУ 6-09-3790—67.

Аскорбиновая кислота.

Калий фосфорнокислый однозамещенный, ГОСТ 4198—65. х.ч.

Калий хлористый, ГОСТ 4234—69, х.ч.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

Бумажные фильтры.

Приготовление растворов

1. 0,1 н. раствор H_2SO_4: 2,8 мл H_2SO_4 (уд. вес 1,835 при 20° С) осторожно вливают в дистиллированную воду. Раствор осторожно перемешивают, охлаждают и затем доводят дистиллированной водой до 1 л. Готовят раствор в термостойкой посуде.

2. Окрашивающий раствор:

а) 6 г молибденовокислого аммония растворяют в 200 мл дистиллированной воды при нагревании;

б) 0,145 г сурьмяновиннокислого калия растворяют при нагревании в 100 мл дистиллированной воды;

в) 70 мл H_2SO_4 (уд. вес 1,835 при 20° С) постепенно приливают к 430 мл дистиллированной воды. Раствор готовят в термостойкой посуде.

Реактив А получают, смешав охлажденные до комнатной температуры растворы *а, б* и *в*. Объем реактива доводят до 1 л дистиллированной водой и перемешивают. Реактив готовят в запас и хранят в склянке из темного стекла.

Реактив Б: 0,887 г аскорбиновой кислоты растворяют в 168 мл реактива А и доводят объем дистиллированной водой до 1 л. Раствор готовят в день проведения анализов и используют для окрашивания почвенных вытяжек и шкалы образцовых растворов.

Приготовление образцовых растворов для определения P_2O_5: 0,1917 г химически чистого KH_2PO_4 растворяют в 0,1 н. растворе H_2SO_4 доводя объем раствора до 1 л. Полученный раствор содержит 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл и является исходным для приготовления запасной шкалы образцовых растворов. В мерные колбы емкостью 250 мл отбирают количества исходного раствора KH_2PO_4, указанные в таблице 21.

Таблица 21

№ образцового раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем исходного раствора KH_2PO_4, мл	2	5	7,5	10	15	20	25	30	40
Содержание P_2O_5, мг/кг почвы	20	50	75	100	150	200	250	300	400

Растворы в колбах доводят до меток 0,1 н. раствором H_2SO_4.

Из полученных запасных образцовых растворов отбирают шприцем-дозатором пробы по 5 мл, помещают их в банки, установленные в десятипозиционных кассетах и проводят окрашивание фосфора точно так же, как и при анализе вытяжек из почв.

Приготовление образцовых растворов для определения KCl: 0,7915 г химически чистого KCl растворяют в 0,1 н. растворе H_2SO_4, доводя объем раствора до 1 л в мерной колбе. Полученный раствор содержит 0,5 мг K_2O в 1 мл и служит исходным для приготовления шкалы образцовых растворов. В мерные колбы на 250 мл отбирают количества исходного раствора KCl, указанные в таблице 22.

Таблица 22

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем исходного раствора KCl, мл	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0
Содержание K_2O, мг/кг почвы	25	50	100	150	200	400	600	800	1000

Растворы в колбах доводят до метки 0,1 н. раствором H_2SO_4.

Ход анализа

На весах ВТК (ВЛКТ-500 *г*) отвешивают по 4 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с диаметром отверстий 2 мм и пересыпают в банки, установленные в десятипозиционных кассетах. К навескам приливают по 100 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 из десятипозиционного дозатора и перемешивают в течение 3 мин на мешалке. После окончания перемешивания суспензии сразу же фильтруют.

Из фильтрата шприцем-дозатором отбирают по 5 мл вытяжки в бытовые банки и прибавляют к пробам дозатором по 95 мл окрашивающего реактива. К фотоколориметрированию растворов приступают через 10 мин после окрашивания. Фотоколориметрируют с красным светофильтром. В фильтрате, оставшемся после взятия порции вытяжки для определения фосфора, определяют калий на пламенном фотометре.

Организация и проведение работ на поточной линии

На потоке по определению подвижных форм фосфора и калия по методу Онианн работают 5 человек.

Первый аналитик на весах ВТК-500 берет навески по 4 г воздушно-сухой почвы, записывает номера образцов в ведомость, пересыпает почву в банки емкостью 200 мл, установленные в специальных кассетах.

Второй аналитик из десятипозиционного дозатора приливает к навескам почвы по 100 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 одновременно в 10 банок, помещает кассеты с банками в мешалку, где проводится перемешивание почвы с раствором в течение 3 мин, он же разгружает мешалку.

Третий аналитик фильтрует вытяжки на специальных фильтровальных установках. Шприцем-дозатором отбирает по 5 мл пробы для последующего определения фосфора на фотоэлектроколориметре.

В оставшемся фильтрате определяют калий на пламенном фотометре.

Второй аналитик десятипозиционным дозатором добавляет в вытяжки по 95 мл окрашивающего реактива.

Четвертый аналитик проводит определение подвижного фосфора на фотоколориметре с проточной кюветой.

Пятый аналитик определяет содержание подвижного калия на пламенном фотометре.

Растворы, необходимые для определения фосфора и калия по методу Ониани, готовят четвертый и пятый аналитики.

ОПРЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА В НЕКАРБОНАТНЫХ ПОЧВАХ ПО МЕТОДУ АРРЕНИУСА

Принцип метода. Метод основан на извлечении подвижных форм фосфора из почвы 1%-ным раствором лимонной кислоты при отношении почвы к раствору 1 : 10, времени встряхивания 4 часа и выдерживании в термостате при 25± ±2°С в течение 18—20 часов. Определение фосфора в вытяжке фотоколориметрическое по интенсивности окраски молибденовой сини. Для окраски вытяжки используется комплексный восстановитель.

Приборы и оборудование

Весы технические квадрантные ВТК-500 (ВЛКТ-500 *г*) для взятия навесок почвы.

Дозатор десятипозиционный для приливания к навескам по 50 мл 1%-ного раствора лимонной кислоты. Точность дозирования не ниже 2%.

Встряхиватель с возвратно-поступательным движением для перемешивания почвенных суспензий.

Термостат с автоматической регулировкой температуры в пределах 25±2° С для выдерживания почвенных суспензий при извлечении P_2O_5.

Фильтровальные десятипозиционные установки.

Шприц-дозатор для отбора фильтрата. Точность дозирования не ниже 1%.

Дозатор десятипозиционный для добавления 24 мл окрашивающего реактива. Точность дозирования не ниже 1%.

Кассеты десятипозиционные с молочными бутылками емкостью 200 мл.

Кассеты десятипозиционные со стаканами емкостью 50 мл.

Термостат с автоматической регулировкой температуры в пределах 55±2° С для выдерживания растворов после добавления окрашивающей смеси.

Фотоколориметр для определения концентрации фосфора в почвенной вытяжке.

В анализе используются градуированные бутылки емкостью 200 мл (ГОСТ 10117—62) химические стаканы емкостью 50—100 мл (ГОСТ 10394—63) и конические колбы емкостью 50—100 мл (ГОСТ 10394—63).

Реактивы

Лимонная кислота, ГОСТ 3652—69, ч.д.а. или х.ч.

Молибденовокислый аммоний ГОСТ 3765—72, х.ч.

Серная кислота, уд. вес 1,83—1,84, ГОСТ 4204—66, х.ч.

Натрий сернистокислый (кристаллический), ГОСТ 429—66, ч.д.а.

Гидрохинон, ГОСТ 2549—60.

Калий фосфорнокислый, однозамещенный, ГОСТ 4198—65, х.ч.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

Приготовление реактивов

1. 1%-ный раствор лимонной кислоты: 10 г кристаллической лимонной кислоты растворяют в 1 л дистиллированной воды.

2. Сульфатмолибденовый реактив: 25 г молибденовокислого аммония растворяют в 825 мл горячей дистиллированной воды, после охлаждения в раствор небольшими порциями прибавляют 175 мл H_2SO_4 (уд. вес 1,83—1,84). Реактив хранят в склянке из темного стекла.

3. Раствор гидрохинона: 0,25 г гидрохинона растворяют в 100 мл дистиллированной воды. В раствор прибавляют 1—2 капли H_2SO_4 (уд. вес. 1,83—1,84). Раствор готовят ежедневно.

4. Раствор сульфита натрия: 20 г сернистокислого натрия растворяют в 80 мл дистиллированной воды и фильтруют через фильтр, не содержащий фосфора.

5. Приготовление окрашивающего раствора: смешивают 300 мл сульфатмолибденового реактива, 18 мл раствора гидрохинона и 18 мл раствора сульфита натрия с 2064 мл дистиллированной воды. Реактив готовят в день проведения анализа.

Приготовление образцовых растворов для определения P_2O_5: 0,1917 г химически чистого однозамещенного фосфата калия (KH_2PO_4) растворяют в мерной колбе емкостью 1000 мл в 1%-ном растворе лимонной кислоты. Полученный стандартный раствор содержит 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл и является исходным для приготовления шкалы образцовых растворов. Хранят раствор в холодильнике не более недели.

Для приготовления шкалы в мерные колбы емкостью 250 мл отбирают количества исходного раствора KH_2PO_4, указанные в таблице 23.

Растворы в колбах доводят до метки 1%-ным раствором лимонной кислоты. Окрашивание шкалы образцовых растворов проводят точно так же, как и окрашивание вытяжки из почвы.

Таблица 23

№ образцового раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем исходного раствора KH_2PO_4, мл	2,5	5	7,5	10	15	20	25	30	40
Содержание P_2O_5, мг/кг почвы	10	20	30	40	60	80	100	120	160

Ход анализа

5 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 2 мм, отвешивают на весах ВТК (ВЛКТ-500 г), помещают в бутылки емкостью 200 мл, установленные в десятипозиционных кассетах. Десятипозиционным дозатором приливают к навескам по 50 мл 1%-ного раствора лимонной кислоты. Бутылки закрывают пробками и взбалтывают на ротаторе в течение 4 часов. После взбалтывания кассеты с суспензиями помещают в термостат на 18—20 часов, где выдерживают при постоянной, автоматически регулируемой температуре (25±2° С).

На следующий день кассеты с бутылками вынимают из термостата и фильтруют суспензии через фильтры, не содер-

жащие фосфора. Первые порции фильтрата отбрасывают, последние собирают в стаканы емкостью 50 мл, установленные в кассетах по 10 штук.

Из фильтрата шприцем-дозатором отбирают по 6 мл вытяжки в узкогорлые конические колбы емкостью 50 мл, установленные в кассетах. Десятипозиционным дозатором добавляют в каждую колбу по 24 мл окрашивающего раствора. Колбы закрывают пробками и ставят в термостат на 6 часов при температуре 55±2° С для развития окраски.

На следующий день окрашенные растворы фотоколориметрируют на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром.

Допустимые расхождения при параллельных определениях фосфора в одной лаборатории (внутрилабораторный контроль) — 15%, в разных лабораториях (внешний контроль) — 20%.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО КАЛИЯ В ПОЧВАХ ПО МЕТОДУ МАСЛОВОЙ

Принцип метода. Метод основан на извлечении подвижного калия из почвы 1 н. раствором CH_3COONH_4. Отношение почвы к раствору 1 : 10. Определение калия в вытяжке проводят на пламенном фотометре.

Приборы и оборудование

Весы ВТК-500 (ВЛКТ-500 *г*) для взятия навесок почвы.

Дозатор десятипозиционный для приливания к навескам по 50 мл 1 н. раствора CH_3COONH_4. Точность дозирования не ниже 2%.

Ротатор Р-120 для взбалтывания почвенных суспензий, с оборотом емкостей на 360°, с числом оборотов ротора 30—40 об/мин.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Фотометр пламенный для определения калия в почвенной вытяжке. Допустимо использование пламени: пропан-бутан-воздух, сетевой газ-воздух, бензин-воздух. При использовании пламени ацетилен-воздух необходимо предварительно осаждать кальций или применять компенсационное устройство.

Реактивы

Аммоний уксуснокислый, ГОСТ 3117—68, ч.д.а.
Калий хлористый, ГОСТ 4234—69, х.ч.
Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.
Бумажные фильтры.

1. Приготовление 1 н. раствора CH_3COONH_4: 77 г соли растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до 1 л. *Значение pH раствора CH_3COONH_4 должно быть равно 6,8—7,0* (доводят уксусной кислотой или аммиаком).

2. Приготовление образцовых растворов для определения K_2O: 0,7915 г химически чистого KCl растворяют в 1 н. растворе CH_3COONH_4, доводя объем до 1 л этим же раствором. Полученный раствор содержит 0,5 мг K_2O в 1 мл и является исходным для приготовления шкалы образцовых растворов.

Для приготовления шкалы в мерные колбы емкостью 250 мл отбирают количества исходного раствора KCl, указанные в таблице 24.

Таблица 24

№ образцового раствора	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем исходного раствора KCl, мл	0,5	1,0	1,5	2,5	5,0	10,0	15,0	20,0
Содержание K_2O, мг/кг почвы	10	20	30	50	100	200	300	400

Объемы растворов доводят до меток 1 н. раствором CH_3COONH_4.

Ход анализа

На весах ВТК-500 (ВЛКТ-500 *г*) берут навески по 5 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 2 мм и пересыпают в бытовые банки, установленные в десятипозиционных кассетах. Одновременно в 10 банок из десятипозиционного дозатора приливают по 50 мл 1 н. раствора CH_3COONH_4, загружают кассеты в ротатор и взбалтывают суспензии в течение 1 часа. Затем вытяжки фильтруют на десятипозиционных установках и определяют в фильтрате подвижный калий на пламенном фотометре.

Организация и проведение анализа на поточной линии

На потоке по определению подвижного калия по методу Масловой работают три человека.

Первый аналитик берет навески по 5 г воздушно-сухой почвы, пересыпает их в банки, установленные в кассетах, записывает номера образцов в ведомость, из десятипозиционного дозатора приливает по 50 мл раствора 1 н. CH_3COONH_4 одновременно в 10 банок.

Второй аналитик загружает кассеты в ротатор, после перемешивания почвы с раствором в течение одного часа разгружает ротатор и фильтрует вытяжки.

Третий аналитик определяет подвижный калий на пламенном фотометре и готовит все растворы, используемые в анализе.

МОДИФИЦИРОВАННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМУСА В ПОЧВАХ ПО МЕТОДУ ТЮРИНА

Принцип метода. Метод основан на окислении гумуса почвы калием двухромовокислым в серной кислоте при нагревании в кипящей водяной бане и последующем определении образовавшегося при этом трехвалентного хрома на фотоэлектроколориметре.

Приборы и оборудование

Весы торзионные.
Фотоэлектроколориметр с проточной кюветой.
Водяная баня на 50—100 пробирок.
Штативы для пробирок.
Пробирки стеклянные емкостью 50 мл.
Стеклянные палочки.
Дозатор емкостью 10 мл для хромовой смеси. Точность дозирования не ниже 2%.
Дозатор емкостью 40 мл для дистиллированной воды. Точность дозирования не ниже 1%.
Переливное устройство для заполнения кюветы фотоколориметра.
Резиновая груша со стеклянной трубкой.
Термометр лабораторный.

Реактивы

Калий двухромовокислый, ГОСТ 4220—65, ч.д.а.
Серная кислота, уд. вес 1,83—1,84, ГОСТ 4204—66, ч.д.а.
Соль Мора, ГОСТ 4208—72, ч.д.а.
Калий марганцевокислый, ГОСТ 4527—65, ч.д.а.
Пирогаллол, ГОСТ 10451—63, ч.
Калия гидроокись, ГОСТ 4203—65, ч.
Щавелевая кислота, ГОСТ 5873—68, х.ч.

Приготовление растворов

1. 0,4 н. раствор $K_2Cr_2O_7$ в разбавленной (1 : 1) серной кислоте (хромовая смесь): 40 г тонко измельченного в фарфоровой ступке кристаллического $K_2Cr_2O_7$, растворяют в

600 мл дистиллированной воды и фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу емкостью 1000 мл. Раствор доводят до метки дистиллированной водой и переливают в колбу емкостью 3000 мл из термостойкого стекла. К этому раствору приливают под тягой небольшими порциями (примерно по 100 мл) 1000 мл H_2SO_4 (уд. вес 1,84) при осторожном и многократном помешивании. Раствор закрывают воронкой или стеклом, оставляют стоять для полного охлаждения до следующего дня, затем раствор переливают в бутыль или склянку с притертой пробкой. Хранят раствор в темном месте.

2. 0,2 н. раствор соли Мора: 80 г соли $(NH_4)_2SO_4FeSO_4 \cdot 6H_2O$ х.ч. или ч.д.а. растворяют в 700 мл 1 н. раствора H_2SO_4, фильтруют через складчатый фильтр с двойным вкладышем в мерную колбу емкостью 1000 мл, добавляют дистиллированную воду до метки и хорошо перемешивают. Раствор хранят в бутыли, к которой с помощью сифона присоединяют бюретку. Для защиты раствора от кислорода воздуха используют склянку Тищенко с щелочным раствором пирогаллола. Бутыль должна быть из темного стекла или покрыта черным лаком для защиты раствора от света. Щелочной раствор пирогаллола готовят смешиванием раствора пирогаллола (12 г пирогаллола в 50 мл дистиллированной воды) с раствором щелочи (180 г КОН в 300 мл дистиллированной воды).

Нормальность раствора соли Мора устанавливают и регулярно проверяют по 0,1 н. раствору $KMnO_4$.

Отмеряют бюреткой 10 мл раствора соли Мора в коническую колбу емкостью 250 мл. Пипеткой с грушей приливают 1 мл H_2SO_4 (уд. вес 1,84), прибавляют 50 мл дистиллированной воды и титруют 0,1 н. раствором $KMnO_4$ до слаборозовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Титрование проводят три раза и берут средний результат. Нормальность вычисляют по формуле:

$$н_1 = \frac{н_2 \cdot V_2}{V_1},$$

где $н_1$ — нормальность раствора соли Мора, взятой для титрования;

V_1 — объем раствора соли Мора, взятый для титрования, мл;

V_2 — объем раствора $KMnO_4$, пошедший на титрование, мл;

$н_2$ — нормальность раствора $KMnO_4$.

3. 0,1 н. раствор $KMnO_4$: на технических весах отвешивают 3,2 г $KMnO_4$ и помещают в химический стакан. Навеску растворяют в горячей прокипяченной дистиллированной воде, после охлаждения раствор доводят до объема 1000 мл про-

кипяченной дистиллированной водой. Можно готовить 0,1 н. раствор $KMnO_4$ из фиксанала.

Нормальность $KMnO_4$ устанавливают по 0,1 н. раствору щавелевой кислоты, приготовленному из фиксанала.

В коническую колбу емкостью 100 мл приливают 10 мл 0,1 н. раствора $H_2C_2O_4$, прибавляют 50 мл дистиллированной воды, 10 мл разбавленной (1 : 4) H_2SO_4, нагревают до 60—70°С и титруют горячий раствор марганцевокислым калием до стойкой слаборозовой окраски. Титрование повторяют три раза. Нормальность вычисляют по той же формуле, что и при установлении титра соли Мора.

Ход анализа

На торзионных весах берут навеску 0,05—0,4 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм. Величину навески определяют, исходя из предполагаемого содержания гумуса в почве (по ее окраске). Для почв с содержанием гумуса 10—15% берут навеску 0,05 г, 7—10% берут навеску около 0,1 г, с содержанием гумуса 4—7% — 0,2 г, с содержанием гумуса 2—4% — 0,3 г и с содержанием 1—2% гумуса — 0,4 г. Навески помещают в пробирки емкостью 50 мл, установленные в штативах. Приливают к навескам по 10 мл хромовой смеси, опускают в пробирки стеклянные палочки и перемешивают ими содержимое пробирок. Одновременно в 10 пустых пробирок приливают по 10 мл хромовой смеси для приготовления шкалы образцовых растворов. Штативы с пробирками, в том числе и с пробирками для шкалы, погружают в кипящую водяную баню на 1 час. Время учитывают с момента закипания воды после погружения в нее пробирок. Глубина погружения пробирок должна быть такой, чтобы уровень хромовой смеси в пробирках был примерно на 3 см ниже уровня воды в бане. Во время выдерживания прибирок в бане их содержимое два раза перемешивают стеклянными палочками. По истечении часа штативы с пробирками вынимают из бани и погружают в емкость с холодной водой. После охлаждения в пробирки с анализируемыми пробами дозируют по 40 мл дистиллированной воды, вынимают стеклянные палочки и тщательно *перемешивают суспензии пробулькиванием воздуха* с помощью резиновой груши через стеклянную трубку. Затем пробирки в вертикальном положении оставляют до следующего дня для оседания почвенных частиц и полного осветления растворов. Если через сутки растворы остаются мутными, их колориметрируют после двухсуточного отстаивания.

На следующий день в пробирки шкалы приливают следующие количества 0,2 н. раствора соли Мора: 0; 1; 3; 5; 6; 7; 9; 11; 13; 15 мл. Затем прибавляют в пробирки дистиллиро-

ванную воду до суммарного объема раствора 50 мл (добавляют соответственно: 40; 39; 37; 35; 34; 33; 31; 29; 27; 25 мл дистиллированной воды) и перемешивают пробулькиванием воздуха.

Испытуемые растворы и растворы шкалы фотоколориметрируют с оранжевым или красным светофильтром (Ланге VII), пользуясь переливным устройством для заполнения проточной кюветы, стараясь не взмутить осадка почвы на дне пробирок.

Для фотоколориметрирования удобен спектрофотоколориметр «Спекол» с проточной кюветой ЕКА. Стальной заборный капилляр кюветы следует заменить более длинным полиэтиленовым капилляром, который можно погружать прямо в пробирки. Фотоколориметрируют при 585 нм с фотоэлементом, чувствительным к синим лучам.

Содержание гумуса, соответствующее образцовым растворам рабочей шкалы, рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{a \cdot н \cdot 0{,}003 \cdot 1{,}724 \cdot 100}{B} = \frac{a \cdot н \cdot 0{,}52}{B},$$

где x — содержание гумуса в почве, соответствующее содержанию углерода в образцовом растворе рабочей шкалы, мл;

a — объем соли Мора в данной пробирке образцовой шкалы, мл;

н — нормальность соли Мора, мг-экв/мл;

B — навеска, почвы, г.

0,003 — коэффициент для перевода мг-экв в г углерода;

1,724 — коэффициент для пересчета углерода на гумус;

100 — коэффициент перевода в проценты.

Содержание гумуса в анализируемых почвах находят по калибровочному графику, построенному по оптической плотности (ось ординат) и рассчитанному процентному содержанию гумуса в шкале образцовых растворов (ось абсцисс).

Если, например, на определение гумуса брали навеску почвы 0,1 г, а нормальность соли Мора точно 0,2, то шкала образцовых растворов соответствует следующим содержаниям гумуса в почве:

Объем соли Мора, мл	0	1	3	5	6	7	9	11	13	15
Гумус, %	0	1,04	3,12	5,20	6,24	7,28	9,36	11,44	13,52	15,60

Организация и проведение анализа

Определение гумуса в почвах проводят два аналитика. Первый аналитик берет навески почвы и приливает к ним

хромовую смесь из дозатора, сначала приливает к взятым накануне навескам почвы в пробирках хромовую смесь, затем берет навески на следующий день.

Второй аналитик готовит шкалу, водяную баню и помещает в нее пробирки с навесками, залитыми хромовой смесью для окисления гумуса, и дважды перемешивает содержимое пробирок во время окисления. Охладив пробирки после окисления гумуса, он дозирует в них дистиллированную воду, перемешивает растворы и оставляет их до следующего дня. Закончив эту работу, он проводит фотоколориметрирование шкалы и проб, подготовленных накануне.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВ

Принцип метода. Сущность метода заключается в том, что из равномерно взмученной почвенной суспензии (объем 1000 мл) через определенные промежутки времени с глубины 10 см отбираются пипеткой пробы суспензии с почвенными частицами размером $<0{,}01$ мм. Количество почвенных частиц, находящихся во взвешенном состоянии в отобранной пробе суспензии, вычисляется по разности веса суспензии и воды в одном и том же объеме пипетки, а также по принятому удельному весу минеральной части почвы.

Приборы и оборудование

Весы технические квадрантные ВТК-500 (ВЛКТ-500 *г*) для взятия навесок почв и взвешивания проб суспензии.

Фарфоровые чашки для почвенных проб, диаметром 10—12 см.

Ступка фарфоровая диаметром 14—15 см и пестик с резиновым наконечником для растирания почвенных проб.

Цилиндры мерные емкостью 1000 мл для суспензий.

Сито диаметром 8 см с отверстиями 0,25 мм.

Пипетка для взятия проб суспензии.

Мешалка для взбалтывания суспензии (резиновый круг с отверстиями, насаженный на стеклянную палку).

Секундомер.

Термометр лабораторный.

Стаканы стеклянные емкостью 120—150 мл для проб суспензии и воды.

Реактивы

Натрий пирофосфорнокислый, ГОСТ 8827—74, ч.д.а.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

Приготовление 4%-ного раствора натрия пирофосфорнокислого: 40 г соли растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до 1 л.

Подготовка образцов почв к механическому анализу

30 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, помещают в фарфоровую чашку. Отмеряют 4%-ный раствор натрия пирофосфорнокислого ($Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$) в стаканчик из расчета на каждые 10 г почвы: для засоленных и загипсованных — 20 мл, для карбонатных — 10 мл, для незасоленных и некарбонатных — 5 мл. Раствором натрия пирофосфорнокислого смачивают (по каплям) почву до тестообразного состояния и осторожно растирают ее в течение 10 мин пестиком с резиновым наконечником без нажима, только весом пестика. Затем приливают в чашку с почвой остаток раствора натрия пирофосфорнокислого, добавляют воду и, размешивая (тем же пестиком), доводят содержимое чашки до состояния жидкой суспензии, которую сливают через сито в цилиндр емкостью 1000 мл для анализа. После этого объем суспензии в цилиндре доводят до 1 л и анализируют суспензию, отбирая пробы пипеткой.

При механическом анализе засоленных и загипсованных почв иногда наступает полная или частичная коагуляция суспензии. Первая из них легко обнаруживается по полному осветлению всего столба жидкости и выпадению всей твердой фазы в рыхлый осадок. Если даже слабая коагуляция обнаруживается до взятия пробы пипеткой, то пробу эту вообще не берут, а оставляют суспензию на одни—двое суток до полного осветления жидкости. Эту жидкость со всеми слоями, вызвавшими коагуляцию, по возможности полностью (не менее 800—950 мл) сливают. В цилиндр к осадку приливают 20 мл 4%-ного раствора натрия пирофосфорнокислого, содержимое тщательно перемешивают, доводят объем до 1 л и анализируют суспензию, отбирая пробы пипеткой.

При наличии в почве значительных количеств $CaCl_2$ почву необходимо промыть дистиллированной водой, так как при взаимодействии натрия пирофосфорнокислого с этой солью образуется значительное количество нерастворимого кальция пирофосфорнокислого. Пересчет содержания механических фракций засоленных почв производят на бессолевую навеску почвы (навеску без легкорастворимых солей).

Сроки отбора суспензии (частицы $<0{,}01$ мм) с глубины 10 см в зависимости от температуры и удельного веса почвенных частиц приведены в таблице 25. Отсчет времени ведется с момента окончания взмучивания суспензии.

Анализ следует проводить в помещении с малоизменяющейся температурой. Цилиндры с суспензией при отстаивании желательно накрывать картонными цилиндрическими колпаками, которые будут предохранять суспензию от случайных нагреваний и возникающих при этом тепловых конвек-

ционных токов жидкости. Температуру суспензии определяют термометром, помещенным в цилиндр такой же емкости, наполненный дистиллированной водой, выдержанной в одинаковых с суспензией температурных условиях. Перед началом опытов производят измерение температуры воды и суспензии, которая должна быть одинаковой для всех цилиндров с суспензией и водой.

Таблица 25

Интервалы времени для взятия почвенной суспензии (частицы <0,01 мм) с глубины 10 см в зависимости от ее температуры и удельного веса почвенных частиц (для образцов из слоя почвы — 0—20 см)

Почва	Удельный вес, г/см³	Температура суспензии, °С				
		10	15	20	25	30
Песчаные и супесчаные						
Все типы почв	2,65	24′07″	21′06″	18′39″	15′90″	14′50″
Суглинистые и глинистые						
Подзолитые и серые лесные	2,60	24′52″	21′45″	19′14″	17′06″	15′17″
Черноземы обыкновенные и тучные	2,45	27′26″	24′00″	21′13″	18′53″	16′52″
Черноземы южные	2,55	25′40″	22′27″	19′51″	17′39″	15′47″
Каштановые	2,60	24′52″	21′45″	19′14″	17′06″	15′17″
Бурые и сероземы	2,65	24′07″	21′06″	18′39″	15′39″	14′50″
Красноземы	2,60	24′52″	21′45″	19′14″	17′06″	15′17″

Используемая в работе пипетка состоит из: 1) ствола длиной 150—160 мм и диаметром 6 мм. Ствол с нижней стороны запаян и в этом месте по окружности имеется 4—6 отверстий диаметром 1 мм, через которые вода или суспензия заполняет пипетку; 2) основного резервуара пипетки, емкость которого вместе с емкостью ствола до крана составляет около 100 мл; 3) трехходового крана со сливной трубкой; 4) шаровидного резервуара, расположенного над краном (резервуар служит приемником для избытка воды или суспензии); 5) верхней трубки диаметром 6 мм, к которой шлангом присоединяется резиновая груша объемом не менее 200 мл для засасывания воды или суспензии в пипетку (рис. 1, 2).

Учитывая, что заполнение пипетки требует некоторого времени, необходимо перед началом испытаний точно определить время заполнения используемой в работе пипетки суспензией (t_1, сек.). Техника заполнения пипетки водой или

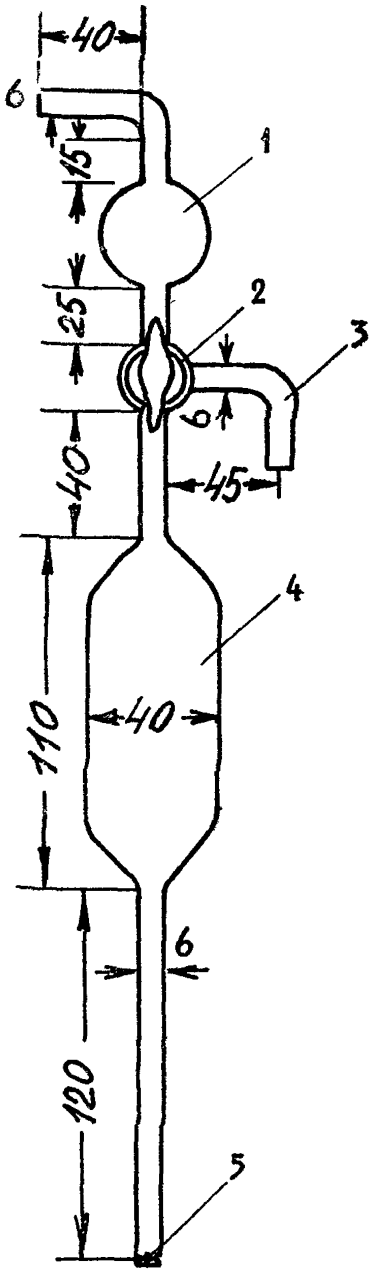

Рис. 1.

Пипетка:

1 — шарик емкостью 5—8 мл; 2 — трехходовой кран; 3 — сливная трубка; 4 — емкость пипетки до крана — 100 мл; 5 — боковые отверстия (4—6) диаметром 1 мм.

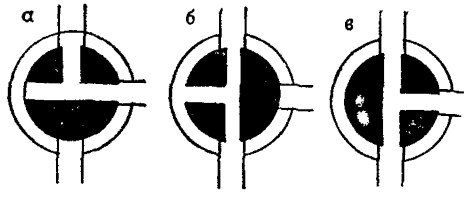

Рис. 2.

Различные положения трехходового крана пипетки:

а — кран закрыт; б — положение крана при засасывании суспензии; в — положении крана при спуске суспензии.

суспензией состоит в следующем: устанавливают кран в положение *а* (см. рис. 2) и, нажимая на резиновую грушу, продувают верхнюю часть пипетки, освобождая ее от воды или суспензии. При этом положении крана пипетку заблаговременно (до наступления срока взятия пробы) погружают в суспензию на заданную глубину (h). После этого сжимают резиновую грушу и точно в срок, найденный по таблице 25 и уменьшенный на половину длительности взятия пробы суспензии (t_2), повертывают кран пипетки в положение *б*, одновременно резко разжимая грушу. Заполнение пипетки производят до появления жидкости над краном, после чего кран перекрывают (положение среднее между *б* и *а*) и извлекают ствол пипетки из суспензии. Поворачивая кран в положение *а* и продувая пипетку, удаляют из верхней части пипетки через сливную трубку излишки воды или суспензии обратно в цилиндр. Затем погружают ствол пипетки в чистый, просушенный и взвешенный стаканчик емкостью 120—150 мл и сливают суспензию из пипетки в стаканчик, поворачивая кран в положение *в*. Для того чтобы смыть с наклонных стенок пипетки осевшие на них крупные почвенные частицы, в пипетку при помощи груши вновь забирают из стаканчика некоторое количество суспензии (из верхней ее части) и, постукивая пальцем по пипетке, вновь опускают ее в стаканчик. Стаканчик с водой и с суспензией взвешивают на весах с точностью до 0,01 г.

Предварительный отбор пипеткой проб воды производится три раза подряд, и если расхождения в весах параллельных проб не превышают 0,03 г, то для расчета принимается среднее значение веса воды в объеме пипетки.

Содержание фракций в процентах (x) вычисляют по формуле:

$$x = (Q - q) \cdot \frac{d_п}{d_п - d_в} \cdot \frac{V}{v \cdot M} \cdot 100,$$

где Q — вес суспензии в объеме пипетки, г;
q — вес воды, г;
$d_в$ — удельный вес воды, г/см^3;
$d_п$ — удельный вес почвы, г/см^3;
V — объем всей суспензии, см^3 (1000 мл);
v — объем суспензии в пипетке, см^3 (100 мл);
M — навеска воздушно-сухой почвы, г.

Пример вычисления

Воздушно-сухая навеска почвы — 30,0 г; удельный вес почвы — 2,65 г; вес стакана с водой — 153,68 г; вес стакана с суспензией — 154,13 г; вес суспензии — 0,45 г.

Процентное содержание фракции <0,01 мм:

$$x = 0{,}45 \cdot \frac{2{,}65}{2{,}65-1} \cdot \frac{1000 \cdot 100}{100 \cdot 30} = 0{,}45 \cdot 53{,}5 = 24{,}1\%.$$

Для почв с разным удельным весом рассчитывают коэффициент пересчета (К), при умножении которого на разность (Q—q) получают процентное содержание фракции <0,01 мм.

$$K = \frac{d_п}{d_п - d_в} \cdot \frac{V}{v \cdot M} \cdot 100,$$

Коэффициент пересчета (К) для навески почвы (М) — 30 г равен при удельном весе почвы 2,65—53,5
2,60—54,3
2,55—54,6
2,50—55,3
2,45—56,3

Таблица 26

Классификационная шкала почв по механическому составу (для всех типов)

Содержание физической глины (частицы <0,01 мм), %	Основное наименование разновидностей	Дополнительное наименование по преобладающей фракции
0— 5	Рыхлопесчаная	Песчаные и крупнопылеватые
5— 10	Связнопесчаная	
10— 20	Супесчаная	
20— 30	Легкосуглинистая	
30— 40	Среднесуглинистая	Песчаные, крупнопылеватые, пылеватые
40— 50	Тяжелосуглинистая	
50— 65	Легкоглинистая	
65— 80	Среднеглинистая	Пылеватые и иловатые
80—100	Тяжелоглинистая	

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК И ГРУНТОВЫХ ВОД ДЛЯ ЗАСОЛЕННЫХ ПОЧВ

Принцип метода. Метод основан на извлечении легкорастворимых солей из почвы водой при отношении почвы к воде 1 : 5 с последующим определением химического состава полученной вытяжки.

Приборы и оборудование

Весы технические квадрантные ВТК-500 (ВЛКТ-500 *г*) для взятия навесок почвы.

Дозатор десятипозиционный для дистиллированной воды. Точность дозирования не ниже 2%.

Мешалка лабораторная электромеханическая пропеллерная со скоростью вращения лопастей 700—800 об/мин (МЛ-20) для перемешивания почвы с водой.

Фильтровальная установка десятипозиционная.

Дозаторы для отбора порций фильтрата. Точность дозирования не ниже 1%.

Электроплитки.

Муфельная печь.

Водяная баня.

Десятипозиционные кассеты.

Банки бытовые емкостью 200 мл, ГОСТ 5717—70.

Тигли фарфоровые емкостью 5, 25 мл.

Колбы мерные.

Бюретки емкостью 5, 10, 50 мл.

Пипетки емкостью 5, 10, 50 мл.

Воронки диаметром 5 см.

Пробирки емкостью 10 мл.

Фильтры плотные беззольные диаметром 7—9 см.

Реактивы

Соляная кислота, уд. вес 1,174—1,185, ГОСТ 3118—67, ч.д.а.

Барий хлористый, ГОСТ 4108—72, ч.д.а.

Калий хромовокислый, ГОСТ 4459—65, ч. д. а.

Серебро азотнокислое, ГОСТ 1277—63, ч.д.а.

Азотная кислота, ГОСТ 4461—67, ч.д.а.

Серная кислота, уд. вес 1,83—1,84, ГОСТ 4204—66, ч.д.а.

Ртуть (II) азотнокислая, ГОСТ 4520—68, х.ч.

Натр едкий, ГОСТ 4328—66, ч.д.а.

Аммоний хлористый, ГОСТ 3773—72, х.ч.

Аммиак, ГОСТ 3760—64, ч. д. а.

Натрий хлористый, ГОСТ 4233—66, х.ч.

Магний сернокислый, ГОСТ 4523—67, х.ч.

Гидроксиламин солянокислый, ГОСТ 5456—65, ч.д.а.

Натрий сернистый, ГОСТ 2053—66, ч.д.а.

Этилендиаминтетрауксусная кислота динатриевая соль (трилон Б), ГОСТ 10652—73, ч.д.а.

Спирт этиловый 96%-ный, ГОСТ 5962—67.

Фенолфталеин, индикатор, ГОСТ 5850—72.

Дифенилкарбазон, индикатор, ТУ МХП, 2636—51, ч. д. а.

Бромфеноловый синий, индикатор, ТУ МГУХП 271—59, ч.д.а.

Метиловый красный, индикатор, ГОСТ 5853—51.

Мурексид, индикатор, МРТУ 6-09-1254—64 ч. д. а.

Хромоген черный, индикатор, ТУ МХП 3498—52.

Метиловый оранжевый, индикатор, ГОСТ 10816—64.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709—72.

Бумажные фильтры обеззоленные, МРТУ 6-09-2411—65, белая лента, диаметр 15 см.

Бумажные фильтры обеззоленные, МРТУ 6-09-2411—65, синяя лента, диаметр 9 см.

Приготовление растворов

1. Серебро азотнокислое, 0,02 н. титрованный раствор: 3,4 г соли растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до 1 л. Титр проверяют по 0,1 н. раствору NaCl, приготовленному из фиксанала, в тех же условиях, в каких определяют хлор-ион.

2. Серная кислота, 0,02 н. раствор готовят из фиксанала.

3. Азотнокислая ртуть, 0,02 н. титрованный раствор: получают при пятикратном разбавлении 0,1 н. раствора (16,68 г соли растворяют в 100 мл дистиллированной воды, содержащей 1,0—1,5 мл концентрированной HNO_3 и раствор доводят дистиллированной водой до 1 л). Титр устанавливают по 0,1 н. раствору NaCl.

4. Смешанный индикатор: растворяют 0,5 г кристаллического дифенилкарбазона и 0,05 г кристаллического бромфенолового синего в 100 мл 96%-ного спирта. Раствор устойчив в течение месяца при хранении его в темной склянке.

5. Азотная кислота, 0,05 н. раствор: 3,5 мл концентрированной HNO_3 разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

6. Трилон Б, 0,05 н. раствор: 9,3 г трилона растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Титр раствора трилона устанавливают по сернокислому магнию.

7. Магний сернокислый, 0,05 н. раствор: готовят из фиксанала или 6,16 г химически чистого высушенного до постоянного веса при 80—100° С $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем дистиллированной водой до 1 л.

8. Мурексид: 5 г индикатора растирают с 95 г NaCl до равномерной окраски. Хранят в склянке темного стекла.

9. Хромоген черный: 5 г индикатора растирают с 95 г NaCl до равномерной окраски. Хранят в склянке темного стекла с притертой пробкой.

10. Хлоридно-аммиачный буфер: 20 г NH_4Cl растворяют в 100 мл дистиллированной воды, приливают 100 мл 25%-ного раствора аммиака (свободного от карбонатов) и доводят дистиллированной водой до 1 л.

11. Натр едкий, 2,0 н. раствор: 80 г NaOH растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л.

12. Гидроксиламин, 5%-ный раствор: 5 г реактива растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 100 мл. Хранят в хорошо закрытой склянке не более недели.

13. Натрий сернистый, 2%-ный раствор: 2 г реактива растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до 100 мл.

14. Натрий хлористый, 0,1 н. раствор: 5,85 г реактива растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до 1 л в мерной колбе.

15. Барий хлористый, 10%-ный раствор: 100 г реактива растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л дистиллированной водой.

16. Калий хромовокислый, 10%-ный раствор: 100 г реактива растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л дистиллированной водой.

17. Соляная кислота, 10%-ный раствор: 236 мл концентрированной HCl (уд. вес 1,19) разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

18. Серная кислота, 10%-ный раствор: к 700—800 мл дистиллированной воды постепенно при перемешивании приливают 60,6 мл концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,83) и доводят до 1 л дистиллированной водой.

19. Метиловый оранжевый, 0,05%-ный раствор: 0,05 г индикатора растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

20. Фенолфталеин, 1%-ный спиртовый раствор: 1 г индикатора растворяют в 70 мл этилового спирта и добавляют 30 мл дистиллированной воды.

21. Метиловый красный, 0,2%-ный раствор: 0,2 г индикатора растворяют в 60 мл этилового спирта и добавляют 40 мл дистиллированной воды.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

30 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 2 мм, отвешивают на весах и пересыпают в бытовые банки, установленные по 10 штук в кассетах. Кассеты помещают под дозатор и одновременно в 10 банок дозируют по 150 мл свежеперегнанной дистиллированной воды.

Затем кассеты помещают в мешалку и в течение 3 мин перемешивают почву с раствором, после чего суспензию фильтруют через двойной складчатый фильтр. Из фильтрата шприцем-дозатором отбирают пробы в бытовые банки для определения в одной и той же пробе $CO_3^{''}$, $HCO_3^{'}$ и Cl (20 мл) и в отдельных пробах $Ca^{''}$ и $Mg^{''}$ (по 10 мл).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ

Определение CO_3''. В банки с 20 мл фильтрата прибавляют по 3 капли спиртового 1%-ного раствора фенолфталеина и титруют пробы 0,02 н. раствором H_2SO_4 до обесцвечивания раствора. Содержание CO_3'' в почве рассчитывают по формуле:

$$CO_3'' = \frac{0{,}02 \cdot a \cdot 100 \cdot 2}{C} \text{ мг-экв/100 г почвы,}$$

где a — объем 0,02 н. раствора H_2SO_4, пошедший на титрование, мл;
0,02 — нормальность раствора H_2SO_4, мг-экв/мл;
C — навеска почвы, соответствующая 20 мл вытяжки (4 г).

Определение HCO_3'. К пробам, в которых определяли ион CO_3'', прибавляют по 3 капли водного 0,05%-ного раствора метилового оранжевого и раствор титруют 0,02 н. раствором H_2SO_4 до перехода желтой окраски в оранжевую с розоватым оттенком. Величину общей щелочности вычисляют по суммарному объему кислоты, пошедшему на титрование по фенолфталеину и метиловому оранжевому. Содержание HCO_3' в почве рассчитывают по формуле:

$$HCO_3' = \frac{0{,}02 \cdot (a + в) \cdot 100}{C}, \text{ мг-экв/100 г почвы,}$$

где a — объем 0,02 н. раствора H_2SO_4, пошедший на титрование CO_3'', мл;
$в$ — объем 0,02 н. раствора H_2SO_4, пошедший на титрование HCO_3', мл;
0,02 — нормальность раствора H_2SO_4, мг-экв/мл;
C — навеска почвы, соответствующая 20 мл вытяжки (4 г).

При использовании точно 0,02 н. раствора H_2SO_4 и объема пробы 20 мл содержание HCO_3' рассчитывают по таблице 27.

Потенциометрическое определение CO_3'' и HCO_3'

В водных вытяжках, особенно темноокрашенных (например, в вытяжках из солонцов и солонцеватых почв, из торфов) титрование щелочности можно проводить потенциометрически с помощью потенциометра ЛПМ-60М или рН-340 с блоком автоматического титрования БАТ-12ЛМ.

В химический стакан емкостью 100 мл берут 20 мл вытяжки, помещают в нее «магнитник» и ставят стакан на магнитную мешалку. В раствор погружают стеклянный электрод и электрод сравнения рН-метра для определения рН

Таблица 27

Расчет содержания HCO_3'

Объем 0,02 н. раствора H_2SO_4, пошедший на титрование, мл	HCO_3' мг-экв/100 г почвы	HCO_3', % *	Объем 0,02 н. раствора H_2SO_4, пошедший на титрование, мл	HCO_3' мг-экв/100 г почвы	HCO_3', % *
0,1	0,05	0,003	1,6	0,80	0,049
0,2	0,10	0,006	1,7	0,85	0,052
0,3	0,15	0,009	1,8	0,90	0,055
0,4	0,20	0,012	1,9	0,95	0,058
0,5	0,25	0,015	2,0	1,00	0,061
0,6	0,30	0,018	2,1	1,05	0,064
0,7	0,35	0,021	2,2	1,10	0,067
0,8	0,40	0,024	2,3	1,15	0,070
0,9	0,45	0,027	2,4	1,20	0,073
1,0	0,50	0,031	2,5	1,25	0,076
1,1	0,50	0,034	2,6	1,30	0,079
1,2	0,60	0,037	2,7	1,35	0,082
1,3	0,65	0,040	2,8	1,40	0,085
1,4	0,70	0,043	2,9	1,45	0,088
1,5	0,75	0,046	3,0	1,50	0,091

$$* HCO_3' = \frac{\text{мг-экв/100 г почвы} \cdot 61}{1000}, \%$$

вытяжки, чтобы иметь представление о видах щелочности данной вытяжки. Если pH вытяжки меньше 8,3, нормальных карбонатов в растворе нет и определять можно только щелочность бикарбонатов, титруя вытяжку 0,02 н. раствором H_2SO_4 до pH 4,4. По объему кислоты, пошедшему на титрование, вычисляют щелочность вытяжки в мг-экв на 100 г почвы или в процентах HCO_3'.

В вытяжках с pH выше 8,3 определяют оба вида щелочности. В этом случае вытяжку сначала титруют 0,02 н. раствором H_2SO_4 до pH 8,3 и записывают расход кислоты, а затем продолжают титрование до pH 4,4.

Рассчитывают содержание карбонатов и бикарбонатов так же, как и при обычном титровании.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОР-ИОНОВ

Определение Cl′ меркуриметрическим методом

Принцип метода. Метод основан на титровании ионов хлора раствором азотно-кислой ртути (II) в присутствии смешанного индикатора (дифенилкарбазон+бромфеноловый синий или бромкрезоловый синий). Ионы ртути при титровании связываются с ионами хлора в малодиссоциированное соединение $HgCl_2$, а избыток их вступает в реакцию с дифенилкарбазоном, образуя комплекс сиренево-фиолетового цвета.

Ход анализа

В оттитрованные после определения общей щелочности пробы приливают по 10 капель смешанного индикатора и по 0,5 мл 0,05 н. раствора HNO_3 для установления pH раствора 3,0—3,5, затем пробы титруют 0,02 н. раствором азотнокислой ртути до перехода вишнево-розовой окраски в сиренево-фиолетовую.

Следует иметь в виду, что в процессе титрования образуется ядовитая соль $HgCl_2$ — сулема, поэтому при титровании нужно соблюдать предельную осторожность.

Содержание Cl′ в почве рассчитывают по формуле:

$$Cl' = \frac{0{,}02 \cdot a \cdot 100}{C} \text{ мг-экв/100 г почвы,}$$

где a — объем 0,02 н. раствора $Hg(NO_3)_2$, пошедший на титрование, мл;

0,02 — нормальность раствора $Hg(NO_3)_2$, мг-экв/100 г почвы;

C — навеска почвы, соответствующая 20 мл вытяжки (4 г).

При использовании точно 0,02 н. раствора азотнокислой ртути и объема пробы — 20 мл содержание Cl′ рассчитывают по таблице 28.

Определение Cl′ аргентометрическим методом по Мору

Пробы водной вытяжки, в которых оттитрована общая щелочность, после прибавления 1 мл 10%-ного раствора K_2CrO_4 титруют 0,02 н. раствором $AgNO_3$ до появления неисчезающей красно-бурой окраски. Расчет производится по той же формуле, что и в определении Cl′ меркуриметрическим методом.

Таблица 28

Расчет содержания Cl'

Объем 0,02 н. раствора $Hg(NO_3)_2$, пошедший на титрование, мл	Cl', мг-экв/100 г почвы	Cl', %*	Объем 0,02 н. раствора $Hg(NO_3)_2$, пошедший на титрование, мл	Cl', мг-экв/100 г почвы	Cl', %*	Объем 0,02 н. раствора $Hg(NO_3)_2$, пошедший на титрование, мл	Cl', мг-экв/100 г почвы	Cl', %*
0,1	0,05	0,002	3,1	1,55	0,055	6,1	3,05	0,108
0,2	0,10	0,004	3,2	1,60	0,057	6,2	3,10	0,110
0,3	0,15	0,005	3,3	1,65	0,059	6,3	3,15	0,112
0,4	0,20	0,007	3,4	1,70	0,060	6,4	3,20	0,113
0,5	0,25	0,009	3,5	1,75	0,062	6,5	3,25	0,115
0,6	0,30	0,011	3,6	1,80	0,064	6,6	3,30	0,117
0,7	0,35	0,012	3,7	1,85	0,066	6,7	3,35	0,119
0,8	0,40	0,014	3,8	1,90	0,067	6,8	3,40	0,121
0,9	0,45	0,016	3,9	1,95	0,069	6,9	3,45	0,122
1,0	0,50	0,018	4,0	2,00	0,071	7,0	3,50	0,124
1,1	0,55	0,019	4,1	2,05	0,073	7,1	3,55	0,126
1,2	0,60	0,021	4,2	2,10	0,074	7,2	3,60	0,128
1,3	0,65	0,023	4,3	2,15	0,076	7,3	3,65	0,129
1,4	0,70	0,025	4,4	2,20	0,078	7,4	3,70	0,131
1,5	0,75	0,027	4,5	2,25	0,080	7,5	3,75	0,133
1,6	0,80	0,028	4,6	2,30	0,082	7,6	3,80	0,135
1,7	0,85	0,031	4,7	2,35	0,083	7,7	3,85	0,137
1,8	0,90	0,032	4,8	2,40	0,085	7,8	3,90	0,138
1,9	0,95	0,034	4,9	2,45	0,087	7,9	3,95	0,140
2,0	1,00	0,035	5,0	2,50	0,089	8,0	4,00	0,141
2,1	1,05	0,037	5,1	2,55	0,090	8,1	4,05	0,144
2,2	1,10	0,039	5,2	2,60	0,092	8,2	4,10	0,145
2,3	1,15	0,041	5,3	2,65	0,094	8,3	4,15	0,147
2,4	1,20	0,043	5,4	2,70	0,096	8,4	4,20	0,149
2,5	1,25	0,044	5,5	2,75	0,098	8,5	4,25	0,151
2,6	1,30	0,046	5,6	2,80	0,099	8,6	4,30	0,152
2,7	1,35	0,048	5,7	2,85	0,100	8,7	4,35	0,154
2,8	1,40	0,050	5,8	2,90	0,103	8,8	4,40	0,156
2,9	1,45	0,051	5,9	2,95	0,105	8,9	4,45	0,158
3,0	1,50	0,053	6,0	3,00	0,106	9,0	4,50	0,160

$$* \text{ Cl}' = \frac{\text{мг-экв/100 г почвы} \cdot 35}{1000}, \%$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

В пробы с 10 мл фильтрата приливают по 50—70 мл дистиллированной воды и по 2 мл 2,0 н. раствора NaOH, затем по 0,5 мл 2%-ного раствора Na_2S и 0,5%-ного раствора гидроксиламина (для устранения влияния ионов меди, марганца, железа, алюминия). Добавляют 10—15 мг мурексида (до ярко-розовой окраски раствора) и титруют 0,05 н. раствором трилона Б при энергичном перемешивании до перехода окраски в лиловую.

Содержание $Ca^{\cdot\cdot}$ в почве рассчитывают по формуле:

$$Ca^{\cdot\cdot} = \frac{a \cdot 0{,}05 \cdot K \cdot 100}{C} \text{ мг-экв/100 г почвы,}$$

где a — объем раствора трилона Б, пошедший на титрование, мл;

0,05 — нормальность раствора трилона Б, мг-экв/мл;

K — поправка к титру раствора трилона Б;

C — навеска почвы, соответствующая 10 мл вытяжки (2 г);

100 — пересчет на 100 г почвы.

При использовании точно 0,05 н. раствора трилона Б и объема пробы 10 мл содержание $Ca^{\cdot\cdot}$ рассчитывают по таблице 29.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

В пробы с 10 мл фильтрата приливают при постоянном перемешивании раствора 5 мл хлоридно-аммиачного буфера, затем по 0,5 мл 2%-ного раствора Na_2S и 0,5 мл 5%-ного раствора гидроксиламина (для устранения влияния ионов меди, марганца, железа, алюминия). Добавляют 10—15 мг хромогена черного и титруют сумму $Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}$ 0,05 н. раствором трилона Б до перехода окраски из вишнево-красной в сине-голубую.

Содержание $Mg^{\cdot\cdot}$ в почве рассчитывают по формуле:

$$Mg^{\cdot\cdot} = \frac{(в - a) \cdot 0{,}05 \cdot K \cdot 100}{C} \text{ мг-экв/100 г почвы,}$$

где в — объем раствора трилона Б, пошедший на титрование суммы $Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}$, мл;

a — объем раствора трилона Б, пошедший на титрование $Ca^{\cdot\cdot}$ мл;

0,05 — нормальность трилона Б, мг-экв/мл;

K — поправка к титру трилона Б;

C — навеска почвы, соответствующая 10 мл вытяжки (2 г);

100 — пересчет на 100 г почвы.

Таблица 29

Расчет содержания $Ca^{\cdot\cdot}$

Объем 0,05 н. раствора трилона Б, пошедший на титрование, мл	$Ca^{\cdot\cdot}$, мг-экв/100 г почвы	$Ca^{\cdot\cdot}$, % *	Объем 0,05 н. раствора трилона Б, пошедший на титрование,	$Ca^{\cdot\cdot}$, мг-экв/100 г почвы	$Ca^{\cdot\cdot}$, % *	Объем 0,05 н. раствора трилона Б, пошедший на титрование,	$Ca^{\cdot\cdot}$, мг-экв/100 г почвы	$Ca^{\cdot\cdot}$, % *
0,1	0,25	0,005	3,1	7,75	0,155	6,1	15,25	0,305
0,2	0,50	0,010	3,2	8,0	0,160	6,2	15,50	0,310
0,3	0,75	0,015	3,3	8,25	0,165	6,3	15,75	0,315
0,4	1,00	0,020	3,4	8,50	0,170	6,4	16,00	0,320
0,5	1,25	0,025	3,5	8,75	0,175	6,5	16,25	0,325
0,6	1,50	0,030	3,6	9,00	0,180	6,6	16,50	0,330
0,7	1,75	0,035	3,7	9,25	0,185	6,7	16,75	0,335
0,8	2,00	0,040	3,8	9,50	0,190	6,8	17,00	0,340
0,9	2,25	0,045	3,9	9,75	0,195	6,9	17,25	0,345
1,0	2,50	0,050	4,0	10,00	0,200	7,0	17,50	0,350
1,1	2,75	0,055	4,1	10,25	0,205	7,1	17,75	0,355
1,2	3,00	0,060	4,2	10,50	0,210	7,2	18,00	0,360
1,3	3,25	0,065	4,3	10,75	0,215	7,3	18,25	0,365
1,4	3,50	0,070	4,4	11,00	0,220	7,4	18,50	0,370
1,5	3,75	0,075	4,5	11,25	0,225	7,5	18,75	0,375
1,6	4,00	0,080	4,6	11,50	0,230	7,6	19,00	0,380
1,7	4,25	0,085	4,7	11,75	0,235	7,7	19,25	0,385
1,8	4,50	0,090	4,8	12,00	0,240	7,8	19,50	0,390
1,9	4,75	0,095	4,9	12,25	0,245	7,9	19,75	0,395
2,0	5,00	0,100	5,0	12,50	0,250	8,0	20,00	0,400
2,1	5,25	0,105	5,1	12,75	0,255	8,1	20,25	0,405
2,2	5,50	0,110	5,2	13,00	0,260	8,2	20,50	0,410
2,3	5,75	0,115	5,3	13,25	0,265	8,3	20,75	0,415
2,4	6,00	0,120	5,4	13,50	0,270	8,4	21,00	0,420
2,5	6,25	0,125	5,5	13,75	0,275	8,5	21,25	0,425
2,6	6,50	0,130	5,6	14,00	0,280	8,6	21,50	0,430
2,7	6,75	0,135	5,7	14,25	0,285	8,7	21,75	0,435
2,8	7,00	0,140	5,8	14,50	0,290	8,8	22,00	0,440
2,9	7,25	1,145	5,9	14,75	0,295	8,9	22,25	0,445
3,0	7,50	0,150	6,0	15,00	0,300	9,0	22,50	0,450

$$* Ca^{\cdot\cdot} = \frac{\text{мг-экв/100 г почвы} \cdot 20}{1000}, \%$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ НА ПЛАМЕННОМ ФОТОМЕТРЕ

Анализируемые вытяжки предварительно разбавляют водой, ориентируясь на количество хлора, определенное ранее. При содержании хлора в почве от 1 до 10 мг-экв вытяжка разбавляется в 5 раз, от 10 до 20 мг-экв — в 10 раз, более 20 мг-экв — в 20 раз.

10—15 мл разбавленной вытяжки переносят в стаканчики емкостью 50 мл, установленные на лотке. Одновременно в такие же стаканчики наливают стандартные растворы *NaCl. Затем стандартные анализируемые растворы* фотометрируют.

Для приготовления шкалы стандартных растворов берут в мерные колбы емкостью 1000 мл следующие количества точно 0,1 н. водного раствора NaCl: 5; 10; 20; 30; 40; 60; 80 и 100 мл, доводя до метки дистиллированной водой.

Полученные стандартные растворы соответствуют: 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мг-экв Na на 100 г почвы, если вытяжку не разбавляют перед анализом.

После фотометрирования стандартных растворов на пламенном фотометре строят калибровочный график: на оси абсцисс откладывают содержания Na (мг-экв/100 г почвы), соответствующие растворам шкалы, а на оси ординат — их показания на гальванометре. Пользуясь этим графиком, находят содержания Na в испытуемых вытяжках (мг-экв/100 г почвы) по полученным для них на пламенном фотометре отсчетам. Если вытяжку перед анализом разбавляли, то найденное значение содержаний Na увеличивают во столько раз, во сколько была разбавлена вытяжка.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНОВ ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ

Содержание сульфат-ионов в вытяжке можно вычислять по разности между суммой катионов ($Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot} + Na^{\cdot}$) и суммой анионов ($CO_3^{\prime\prime} + HCO_3^{\prime} + Cl^{\prime}$). При необходимости проводят весовое определение $SO_4^{\prime\prime}$, которое основано на об*разовании осадка* $BaSO_4$.

В зависимости от содержания $SO^{\prime\prime}$ берут в химический стакан от 5 до 50 мл вытяжки. При большом содержании $SO_4^{\prime\prime}$ в засоленных сульфатами почвах из раствора предварительно выделяют полуторные окислы аммиачным способом. Затем фильтрат подкисляют соляной кислотой по метиловому красному до явно кислой реакции, приливают 1 мл 10%-ного раствора HCl и нагревают до кипения, затем прибавляют по каплям 2—5—10 мл (в зависимости от степени помутнения раствора) горячий 10%-ный раствор $BaCl_2$, тща-

тельно размешивая раствор палочкой после каждой капли осадителя. Покрывают стакан часовым стеклом и ставят на кипящую водяную баню на 2—3 часа для выкристаллизовывания и отстаивания осадка, после чего делают пробу на полноту осаждения SO_4''.

Если осадок едва заметен, время отстаивания увеличивают до 12—24 час. Отфильтровывают осадок через плотный беззольный фильтр диаметром 7—9 см. Осадок промывают горячей водой, подкисленной HCl, до прекращения реакции на барий при прибавлении к пробе нескольких капель 10%-ного раствора H_2SO_4. Фильтр с осадком подсушивают на воронке, затем помещают во взвешенный фарфоровый тигель и ставят в холодную муфельную печь. По мере нагревания происходит постепенное обугливание и озоление фильтра. Осадок прокаливают в течение 30 мин при температуре 700—750°С (выше 800°С осадок разлагается). Затем тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Для достижения постоянного веса осадок снова прокаливают при той же температуре 20 мин и после охлаждения взвешивают. Содержание SO_4'' рассчитывают по формуле:

$$SO_4'' = \frac{a \cdot 0{,}411 \cdot 100}{в} \%,$$

где а — вес осадка, г;

0,411 — коэффициент пересчета веса $BaSO_4$ на вес SO_4'';

100 — пересчет на 100 г почвы, %;

в — навеска, соответствующая объему взятого фильтрата, г.

Пример вычисления: вес осадка 0,0214 г. 20 мл фильтрата соответствует навеске 4 г.

$$SO_4'' = \frac{0{,}0214 \cdot 0{,}41 \cdot 100}{4} = 0{,}22\% SO_4'' = 0{,}22 \cdot 20{,}82 = 4{,}58 \text{мг-экв}$$

(20,82 — коэффициент для пересчета % в мг-экв/100 г почвы).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНОВ ОБЪЕМНЫМ МЕТОДОМ ПО АЙДИНЯНУ

Принцип метода. Метод основан на титровании сульфат-ионов раствором хлористого бария с образованием малорастворимого осадка сульфата бария. Конец титрования устанавливается по голубому окрашиванию раствора вследствие взаимодействия свободных ионов бария в среде 50%-ного водного раствора ацетона или этилового спирта при pH 1,7—2,0. Определению мешают большие количества кальция, калия, натрия, аммония.

Приборы и оборудование

Микробюретка емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл.

Стеклянные колонки для катионита (длиной 47 см и диаметром 1,5 см) или воронки Нуча № 1 и № 2 (высота 70 мм, диаметр 27 мм, объем 40 мл).

Колбы конические емкостью 100 мл.

Колбы мерные емкостью 100 и 1000 мл.

Пипетки емкостью 10 и 50 мл.

Цилиндр емкостью 25 мл.

Воронки диаметром 9 см.

Металлические штативы для воронок Нуча.

Капельница для индикатора.

Реактивы

Барий хлористый, ГОСТ 4108—72, ч.д.а.

Нитхромазо, индикатор МРТУ 6-09-6514—70 ч. д. а.

Катиониты КУ-2, КУ-2-8 и др.

Серебро азотнокислое, ГОСТ 1277—63, ч.д.а.

Универсальная индикаторная бумага, ТУ МХП ОРУ 76—56.

Серная кислота (фиксанал), ГОСТ 4204—66, х.ч.

Ацетон, ГОСТ 2603—71, ч.д.а.

Соляная кислота, уд. вес 1,19, ГОСТ 3118—67, х.ч.

Натрий хлористый, ГОСТ 4233—66, ч. д. а.

Спирт этиловый, 96%-ный, ГОСТ 5962—67.

Фильтры (красная лента).

Приготовление растворов

1. 0,02 н. раствор $BaCl_2$: 2,0807 г $BaCl_2$ или 2,4430 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 1 л дистиллированной воды. Титр проверяют по 0,02 н. раствору H_2SO_4, приготовленному из фиксанала.

2. Нитхромазо, 0,1%-ный раствор: 100 мг индикатора растворяют в 100 мл дистиллированной воды и переносят в капельницу.

3. Азотнокислое серебро, 1%-ный водный раствор: 1 г $AgNO_3$ растворяют в 60—70 мл дистиллированной воды и доводят объем до 100 мл дистиллированной водой.

4. Соляная кислота, 5%-ный раствор: к 500—600 мл дистиллированной воды добавляют 115 мл HCl (уд. вес 1,19) и доводят дистиллированной водой до 1 л.

5. Хлористый натрий, 0,5%-ный водный раствор: 5 г NaCl растворяют в 500—600 мл дистиллированной воды и доводят объем до 1 л.

6. Зарядка ионообменных колонок: 8—10 г Н-катионита (КУ-2 или КУ-2-8), предварительно очищенного от примесей обработкой 5%-ным раствором HCl с последующей отмывкой от ионов хлора дистиллированной водой, помещают в стеклянную колонку, состоящую из трубки и крана. Верхний конец колонки расширен в виде воронки, а нижний конец над краном сужен. В это суженное место закладывается стеклянная вата для удержания катионита, который засыпается сверху до основания воронки. Вместо стеклянных колонок можно использовать воронки со стеклянным фильтром (воронки Нуча № 1, № 2). На дно воронки кладется бумажный фильтр (красная лента). После каждого определения сульфат-ионов катионит в колонке необходимо заменять или регенерировать. Для регенерации через каждую колонку с катионитом пропускают примерно 150—200 мл 5%-ного раствора HCl, а затем отмывают смолу дистиллированной водой до pH 5,0 или до исчезновения реакции на хлор-ион (проба $AgNO_3$). В заряженных колонках катионит должен сохраняться во влажном состоянии.

Ход анализа

40—50 мл водной вытяжки пропускают через колонку с Н-катионитом. При сильном засолении почв 10—50 мл вытяжки предварительно разбавляют дистиллированной водой в 2—10 раз в мерной колбе емкостью 100 мл, а затем часть разбавленного раствора (40—50 мл) пропускают через катионитовую колонку. Первую порцию фильтрата отбрасывают (10—15 мл), 10 мл последующего фильтрата помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, приливают ацетон или спирт в количестве, равном объему титруемого раствора, туда же прибавляют одну каплю 0,1%-ного водного раствора нитхромазо и титруют 0,02 н. раствором $BaCl_2$ из микробюретки до перехода окраски раствора из фиолетовой в голубую. Титрование следует вначале проводить медленно, прибавляя раствор соли $BaCl_2$ по каплям и тщательно перемешивая. Появляющаяся в отдельных случаях голубая окраска раствора от первых капель $BaCl_2$ через 30—40 сек снова переходит в фиолетовую. Конец титрования отмечается четким переходом фиолетовой окраски в голубую, не изменяющуюся в течение 1—2 минут.

Содержание SO_4'' в почве рассчитывают по формуле:

$$SO_4'' = \frac{a \cdot K \cdot 0{,}96066 \cdot 100}{B} \text{ мг/100 г почвы,}$$

где a — объем 0,02 н. раствора $BaCl_2$, пошедший на титрование, мл;

K — поправка к титру 0,02 н. раствора $BaCl_2$;

0,96066 — мг SO_4'', эквивалентное 1 мл 0,02 н. раствора $BaCl_2$;

B — навеска почвы, соответствующая взятому объему фильтрата на анализ, г;

100 — для пересчета на 100 г почвы.

АНАЛИЗ ГРУНТОВЫХ ВОД

Грунтовую воду пресную или слабоминерализованную анализируют точно так же, как и водную вытяжку: для определения CO_3'', HCO_3' и Cl' отбирают по 20 мл, для определения $Ca^{\cdot\cdot}$ и суммы $Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}$ — по 10 мл.

Минерализованные грунтовые воды разбавляют согласно качественной реакции на хлор. В пробирку берут небольшое количество грунтовой воды, подкисляют 2—3 каплями HNO_3 и прибавляют 1%-ный раствор $AgNO_3$. При появлении быстро выпадающего хлопьевидного осадка пробу грунтовой воды разбавляют в 100 раз, при появлении медленно оседающего осадка — разбавляют в 50 раз, если появляется сильная муть, — разбавляют в 25 раз; при появлении опалесценции — разбавляют в 10 раз. После разбавления отбирают пробы по 50 мл для определения Cl', $Ca^{\cdot\cdot}$ и суммы $Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}$. Для определения CO_3'' и HCO_3' отбирают неразбавленные пробы по 20 мл.

Содержание ионов рассчитывают для неразбавленных проб по формулам:

$$HCO_3' = \frac{a_1 \cdot 0{,}02 \cdot 1000}{20} \text{ мг-экв/л;}$$

$$Cl' = \frac{a_2 \cdot 0{,}02 \cdot 1000}{20} \text{ мг-экв/л;}$$

$$Ca^{\cdot\cdot} = \frac{a_3 \cdot 0{,}05 \cdot 1000}{10} \text{ мг-экв/л;}$$

$$Mg^{\cdot\cdot} = \frac{(a_4 - a_3) \cdot 0{,}05 \cdot 1000}{10} \text{ мг-экв/л,}$$

где a_1 — объем 0,02 н. раствора H_2SO_4, пошедший на титрование HCO_3' в присутствии метилового оранжевого;

a_2 — объем 0,02 н. раствора $Hg(NO_3)_2$, пошедший на титрование Cl' в присутствии смешанного индикатора (дифенилкарбазона + бромфенолового синего);

a_3 — объем 0,05 н. раствора трилона Б, пошедший на титрование $Ca^{\cdot\cdot}$ в присутствии мурексида;

a_4 — объем 0,05 н. раствора трилона Б, пошедший на титрование суммы $Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}$, в присутствии хромогена черного.

Для разбавленных проб производится умножение на коэффициент разбавления.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕМКОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЧВ ПО МЕТОДУ БОБКО-АСКИНАЗИ В МОДИФИКАЦИИ АЛЕШИНА (УСКОРЕННЫЙ ВАРИАНТ)

Принцип метода. Метод основан на замещении обменных катионов почвы барием с последующим определением поглощенного бария, эквивалентного емкости поглощения, по реакции его с титрованным раствором серной кислоты.

Приборы и оборудование

Весы технические квадрантные ВТК-500 (ВЛКТ-500 *г*) для взятия навесок почвы.

Бутыли емкостью 10—20 л с тубусом и сифоном-дозатором емкостью 10 мл.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Банки бытовые емкостью 200 мл, ГОСТ 5717—70.

Кассеты десятипозиционные под бытовые банки.

Дозатор десятипозиционный для дозирования 100 мл 0,05 н. раствора H_2SO_4. Точность дозирования не ниже 1%.

Шприц-дозатор емкостью 20 мл для отбора проб фильтрата. Точность дозирования не ниже 1%.

Мешалка магнитная.

Ротатор (Р-120) для взбалтывания почвенных суспензий, с оборотом емкостей на 360°, с числом оборотов ротора 30—40 об/мин.

pH-метр ЛПМ-60М или pH-340 с блоком автоматического титрования БАТ-12ЛМ.

Стаканы химические емкостью 50 и 100 мл.

Реактивы

Барий хлористый, ГОСТ 4108—72.

Барий уксуснокислый, ГОСТ 5816—67.

Серная кислота, уд. вес 1,83—1,84, ГОСТ 4204—66, х.ч. или фиксаналы.

Соляная кислота, уд. вес 1,19, ГОСТ 3118—67.

Натр едкий, ГОСТ 4328—66.

Бромтимоловый синий ВТУ ГКХ 177—60.

Фенолфталеин ГОСТ 5850—72.

Дистиллированная вода, ГОСТ 6709—72.

Фильтры (белая лента).

Приготовление растворов

1. Забуференный раствор хлористого бария с pH-6,5: 61,0 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и 68 г $Ba(CH_3COO)_2$ растворяют в дистиллированной воде, доводя объем раствора до 1 л.

Если нет готовой соли $Ba(CH_3COO)_2$, то ее готовят: 78,37 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ помещают в фарфоровую чашку, нейтрализуют 70 мл 55%-ного раствора уксусной кислоты. Полученный раствор приливают к 1 л раствора, содержащего 61,0 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

2. Серная кислота, 0,05 н. раствор: готовят из фиксанала или разбавляют 1,4 мл концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,84) дистиллированной водой до 1 л.

3. Соляная кислота, 0,2 н. раствор: 16,4 мл концентрированной HCl (уд. вес 1,19) разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

4. Соляная кислота, 0,05 н. раствор: 4,1 мл концентрированной HCl (уд. вес 1,19) разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

5. Бромтимоловый синий: 0,1 г индикатора растирают в агатовой ступке с 3,2 мл 0,05 н. раствора NaOH до полного растворения порошка. Добавляют 10—15 мл воды, перемешивают, переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и доводят дистиллированной водой до метки.

Ход анализа

1. Некарбонатные почвы.

2,5 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, помещают в химические стаканы емкостью 50 мл, заливают 25—30 мл забуференного раствора $BaCl_2$ и тщательно перемешивают. Затем полученные суспензии переносят на воронки с бумажными фильтрами, тщательно смывая остатки почвы из стаканов на фильтры раствором $BaCl_2$. Над воронками с перенесенной почвой устанавливают бутыль с сифоном-дозатором, наполненную 1 н. забуференным раствором $BaCl_2$ (pH 6,5), насыщают почвы барием, приливая в них сифоном-дозатором по 10 мл раствора. Новую порцию следует приливать после того, как отфильтруется предыдущая.

Полноту насыщения определяют путем сравнения pH исходного раствора и фильтрата на pH-метре или визуально. При визуальном сравнении к 5—7 мл фильтрата и исходного раствора прибавляют по 5 капель индикатора бромтимолового синего.

Окраска пробы фильтрата от прибавленного индикатора при полном насыщении почвы ионами бария не должна отличаться от окраски пробы исходного раствора $BaCl_2$. Для полного вытеснения обменных катионов из взятой навески (2,5 г) расходуется следующее количество раствора: для

легких почв — 150—200 мл, средне- и тяжелосуглинистых — 200—225 мл.

После окончания насыщения фильтры с почвой промывают на воронках 1 раз дистиллированной водой для удаления основной части солей бария, механически задержанных почвой и фильтрами и затем оставляют на ночь. Высушенные на воздухе фильтры с почвой переносят в бытовые банки, установленные по 10 штук в кассетах, приливают в банки по 100 мл 0,05 н. раствора H_2SO_4 и закрывают кассету крышкой. Содержимое взбалтывают в течение 5 мин на ротаторе и отфильтровывают через плотные складчатые фильтры на десятипозиционных фильтровальных установках. В качестве приемников фильтра используют сухие бытовые банки, установленные в десятипозиционных кассетах. Отбирают шприцем-дозатором по 20 мл фильтрата в химические стаканы емкостью 50—100 мл и титруют 0,1 н. раствором NaOH визуально до слаборозовой окраски в присутствии фенолфталеина или используя блок автоматического титрования. Титрование проводится из бюретки емкостью 10 мл.

При использовании блока автоматического титрования предварительно настраивают приборы по буферным растворам. Автоматическое титрование проводят так же, как это описано в методике по определению обменной кислотности почв. Значение pH эквивалентной точки на блоке автоматического титрования устанавливают равным 8,3. Для расчетов необходимо провести контрольное титрование 20 мл исходного 0,05 н. раствора H_2SO_4.

2. Карбонатные почвы.

При определении емкости поглощения в карбонатных почвах необходимо предварительно разрушить карбонаты. Для этого навеску почвы помещают в химические стаканы емкостью 50 мл и обрабатывают декантацией 0,05 н. раствором HCl, сливая отстой на фильтр до исчезновения в фильтрате реакции на кальций. Для проведения качественной пробы на кальций 5—10 мл фильтрата помещают в пробирку и нейтрализуют 10%-ным раствором аммиака до появления запаха, затем подкисляют раствор несколькими каплями 10%-ной уксусной кислоты, прибавляют 5—10 капель насыщенного раствора щавелевокислого аммония и нагревают до кипения. Помутнение раствора указывает на присутствие кальция.

Если почва содержит гипс или большое количество карбонатов, навеску обрабатывают вначале 2—3 раза 0,2 н. раствором HCl до прекращения вскипания и выделения пузырьков углекислого газа, а затем отмывают 0,05 н. раствором HCl до отрицательной реакции на кальций.

После этого почву переносят на фильтр и анализируют как и некарбонатные почвы.

Емкость поглощения почвы (Е) рассчитывают по формуле:

$$E = \frac{(а-б)\cdot 0{,}1\cdot К\cdot 100\cdot 100}{20\cdot 2{,}5} = (а-б)\cdot К\cdot 20 \text{ мг-экв/100 г},$$

где а — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на контрольное титрование 20 мл 0,05 н. раствора H_2SO_4, мл;

б — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование 20 мл фильтрата (после взаимодействия 0,05 н. раствора H_2SO_4 с почвой, насыщенной барием), мл;

0,1 — нормальность NaOH, мг-экв/мл;

К — поправка к титру 0,1 н. раствора NaOH;

100 — объем 0,05 н. раствора H_2SO_4, взятый для вытеснения поглощенного почвой бария, мл;

100 — для пересчета результатов анализа на 100 г почвы;

2,5 — навеска воздушно-сухой почвы, г;

20 — объем фильтрата, взятый для титрования, мл.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО НАТРИЯ В СОЛОНЦОВЫХ И ЗАСОЛЕННЫХ ПОЧВАХ

Принцип метода. Метод основан на извлечении подвижного натрия из почвы 1 н. раствором уксуснокислого аммония при соотношении почва : раствор — 1 : 20. Последующее определение натрия в почвенной вытяжке проводят на пламенном фотометре.

Приборы и оборудование

Весы технические квадрантные ВТК-500 (ВЛКТ-500 *г*) для взятия навесок почвы.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Банки бытовые емкостью 200 мл, ГОСТ 5717—70.

Кассеты десятипозиционные под бытовые банки.

Дозатор десятипозиционный для дозирования 100 мл 1 н. раствора CH_3COONH_4. Точность дозирования не ниже 1%.

Ротатор (Р-120) для взбалтывания почвенных суспензий, с оборотом емкостей на 360° с числом оборотов ротора 30—40 об/мин, или встряхиватель с возвратно-поступательным движением с частотой колебаний 75 циклов/мин.

Пламенный фотометр для определения натрия в почвенной вытяжке.

Реактивы

Аммоний уксуснокислый, ГОСТ 3117—68, ч.д.а.

Натрий хлористый, ГОСТ 4233—66, х.ч.
Дистиллированная вода, ГОСТ 6709—72.

Приготовление реактивов

1. 1 н. раствор уксуснокислого аммония: 77,08 г CH_3COONH_4 растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 литра (pH 6,8—7,0).

2. Запасной стандартный раствор натрия: 2,922 г NaCl растворяют в 1 н. растворе CH_3COONH_4 и этим же раствором доводят до 1 литра в мерной колбе. Полученный 0,05 н. раствор NaCl соответствует 100 мг-экв. Na на 100 г почвы.

Ход анализа

На весах отвешивают по 5 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 2 мм, и помещают в бытовые банки, установленные в десятипозиционных кассетах. Помещают кассеты под дозатор и одновременно в 10 банок дозируют по 100 мл 1 н. раствора CH_3COONH_4. Затем помещают кассеты в ротатор и перемешивают в течение 1 часа. Перемешивание на ротаторе можно заменить настаиванием в течение 18—20 часов после предварительного 3-минутного взбалтывания почвы с 1 н. раствором CH_3COONH_4. Затем суспензию отфильтровывают на десятипозиционных фильтровальных установках. В фильтрате определяют сумму обменного и водорастворимого натрия на пламенном фотометре со светофильтром 589 нм. Содержание натрия в анализируемых растворах находят по калибровочному графику (мг-экв/100 г почвы).

Одновременно проводят определение Na на пламенном фотометре со светофильтром 589 нм в водной вытяжке, полученной при соотношении почвы к воде 1 : 5 и взбалтывании в течение 3-х мин.

Обменный натрий вычисляют по разности между количеством Na в вытяжке уксуснокислого аммония и водной вытяжке.

Для приготовления шкалы в мерные колбы емкостью 200 мл отбирают количества запасного стандартного раствора, указанные в таблице 30.

Таблица 30

№ образцового раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем запасного стандартного раствора NaCl, мл	2	4	6	8	10	20	30	40	50	60
Содержание Na, мг-экв/100 г почвы	1	2	3	4	5	10	15	20	25	30

Раствор в колбах доводят до метки 1 н. раствором CH_3COONH_4. Ноль на шкале пламенного фотометра настраивают по 1 н. раствору CH_3COONH_4. По результатам измерения строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс содержание натрия в почвах, соответствующее данному раствору в мг-экв/ 100 г почвы, а на оси ординат — показания прибора.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИПСА В ПОЧВАХ ПО МЕТОДУ АЙДИНЯНА

Принцип метода. Для определения в почвах гипса при одновременном наличии в них легкорастворимых сульфатов используют различную растворимость сульфатов в смеси ацетона с водой (1 : 3); в этой смеси гипс практически не растворяется.

Приборы и оборудование

Весы технические квадрантные ВТК-500 (ВЛТК-500 *г*) для взятия навесок почвы.

Микробюретка емкостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл.

Стеклянные колонки или воронки Нуча № 1 и № 2 для катионитов.

Колбы мерные емкостью 100, 250 мл.

Колбы конические емкостью 50, 100, 250 мл.

Стаканы емкостью 100 мл.

Пипетки емкостью 10,15 мл.

Цилиндры емкостью 10, 25 мл.

Воронки диаметром 8 см.

Металлические штативы для воронок Нуча.

Капельница.

Плитка электрическая.

Реактивы

Барий хлористый, ГОСТ 4108—72, ч.д.а.

Нитхромазо, индикатор, МРТУ 6—09—6514—70, ч.д.а.

Катионит КУ-2, КУ-2-8 или другие.

Серебро азотнокислое, *ГОСТ 1277—63*, ч.д.а.

Ацетон, ГОСТ 2603—71, ч.д.а.

Соляная кислота, уд. вес 1,19, ГОСТ 3118—67, х.ч. или фиксанал.

Серная кислота, уд. вес 1,83—1,84, ГОСТ 4204—66, х.ч. или фиксанал.

Аммоний фтористый, ГОСТ 4518—60, ч.д.а.

Универсальная индикаторная бумага, ТУ МХП ОРУ 76—56.

Дистиллированная вода, ГОСТ 6709—72.

Бумажные фильтры диаметром 9 см, синяя лента.

Приготовление реактивов

1. 0,2 н. раствор HCl: 16,4 мл концентрированной HCl (уд. вес 1,19) разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

2. Водно-ацетоновая смесь — соотношение воды и ацетона 3 : 1.

3. 0,02 н. раствор $BaCl_2$: 2,0807 г $BaCl_2$ или 2,4430 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Нормальность проверяют по 0,02 н. раствору HCl, приготовленному из фиксанала.

4. 0,1%-ный водный раствор нитхромазо: 100 мг индикатора растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

5. 1%-ный водный раствор серебра азотнокислого: 1 г $AgNO_3$ растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл.

6. 5%-ный раствор HCl: 115,2 мл концентрированной HCl (уд. вес 1,19) доводят дистиллированной водой до 1 л.

7. 5%-ный раствор фтористого аммония: 5 г NH_4F растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл.

Ход анализа

Одновременно готовят две вытяжки — солянокислую и водно-ацетоновую.

1. Солянокислая вытяжка (0,2 н. раствор HCl) для определения общего количества сульфатов и гипса в почвах.

Навеску почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм, берут в зависимости от содержания сульфатов: для почв, содержащих 1% и более гипса или засоленных легкорастворимыми сульфатами, она составляет 3—5 г (включения гипсовых конкреций — друзы не должны превышать 0,5 г). При малом содержании гипса или легкорастворимых сульфатов в почве навеску увеличивают до 10 г.

Навески помещают в конические колбы емкостью 250 мл. Предварительно на колбы наносят метки, соответствующие объему 250 мл. К навескам приливают по 200 мл 0,2 н. раствора HCl и периодически взбалтывают в течение 5 мин. Затем в колбы вставляют маленькие воронки и суспензии нагревают на электрической плитке. Содержимое колб доводят до кипения и кипятят 3 мин. Колбы с горячими суспензиями погружают в воду для быстрого охлаждения до комнатной температуры. Содержимое колб доводят до отметки указанного объема 0,2 н. раствором HCl и после 30-минутного отстаивания (с периодическим взбалтыванием) фильтруют через плотные фильтры (синяя лента). Не дожидаясь конца фильтрования, 10—25 мл прозрачного солянокислого

фильтрата разбавляют в 2—10 раз в мерной колбе дистиллированной водой. Разбавленный раствор пропускают через Н-катионит, выбрасывая первые 10—15 мл, пока не наберется около 30 мл (зарядка ионообменных колонок — см. стр. 77).

2. Водно-ацетоновая вытяжка — соотношение смеси воды и ацетона 75 : 25; для почв, содержащих растворимых сульфатов менее 0,8%, соотношение воды и ацетона 65 : 35.

Навеску почвы 3—5 г, в зависимости от предполагаемого содержания легкорастворимых сульфатов, помещают в коническую колбу емкостью 150 мл. Туда же приливают 100 мл водно-ацетоновой смеси и взбалтывают на ротаторе в течение одного часа. Содержимое колбы фильтруют через плотный фильтр (синяя лента), прикрывая воронки часовыми стеклами. Фильтрат пропускают через Н-катионит (выбрасывая первые 10—15 мл), пока не наберется около 30 мл жидкости.

При анализе сульфатно-хлоридных солончаков, содержащих свыше 1% легкорастворимых сульфатов, фильтрат следует разбавить в 2—4 раза в мерной колбе или уменьшить объем пробы для титрования до 5 мл.

Определение сульфатов в обеих почвенных вытяжках — солянокислой (общее) и водно-ацетоновой (легкорастворимые) — ведется объемным титриметрическим методом в присутствии индикатора нитхромазо.

В зависимости от предполагаемого содержания SO_4'' для титрования берут от 5 до 15 мл отдельно солянокислого и водно-ацетонового фильтратов, пропущенных через катионит. Если титруемый фильтрат составляет 5 мл, то его надо разбавить дистиллированной водой до 10—15 мл. Испытуемый раствор помещают в коническую колбу емкостью 50—100 мл. Туда же приливают ацетон в количестве, равном объему титруемого раствора (с учетом ацетона, перешедшего из водно-ацетоновой вытяжки, например: к 10 мл испытуемого фильтрата, приготовленного при соотношении воды к ацетону — 75 : 25, прибавляют 2,5 мл дистиллированной воды и 7,5 мл ацетона) прибавляют одну каплю 0,1%-ного водного раствора нитхромазо и титруют 0,02 н. раствором $BaCl_2$ из микробюретки до перехода окраски из фиолетовой в голубую. Титрование следует проводить вначале медленно, прибавляя 0,02 н. раствор соли $BaCl_2$ по каплям и тщательно перемешивая. Голубая окраска, появляющаяся в отдельных случаях от первых капель $BaCl_2$, через 30—40 сек должна перейти в фиолетовую или сине-фиолетовую. Дальнейшее изменение окраски идет быстро. Конец титрования отмечается четким переходом фиолетовой окраски в голубую, не изменяющуюся в течение 1—2 мин.

В некоторых случаях при титровании солянокислой вытяжки, полученной из сильнокарбонатных почв и пропущенной через Н-катионит, может возникнуть затруднение в обнаружении перехода окраски из-за присутствия в титруемом растворе ионов кальция, вследствие их проскока через ионообменный сорбент. *В таких случаях разбавляют раствор* или связывают $Ca^{\cdot\cdot}$ перед титрованием введением 1—2 капель 5%-ного водного раствора NH_4F. Переход окраски при этом становится более отчетливым. Продолжительность титрования одной пробы составляет 5—7 мин.

Вычисление результатов анализа. Содержание сульфатов в солянокислой и водно-ацетоновой вытяжках находят по формуле:

$$SO_4'' = \frac{a \cdot K \cdot 0,96066 \cdot 100}{B \cdot 1000} \%,$$

где a — объем 0,02 н. раствора $BaCl_2$, пошедший на титрование, мл;

K — поправка к титру раствора 0,02 н. $BaCl_2$;

0,96066 — количество мг SO_4'', эквивалентное 1 мл 0,02 н. $BaCl_2$;

B — навеска почвы, соответствующая взятому объему фильтрата, г;

100 — коэффициент перевода SO_4'' в проценты.

Разность между процентным содержанием сульфатов в солянокислой вытяжке (общее) и водно-ацетоновой (легкорастворимые) составляет процент содержания сульфатов гипса в почве.

При отсутствии в почвенных образцах гипса содержание сульфатов в солянокислой и водно-ацетоновой вытяжках должно быть близким.

Приложение 1

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СОЛЕЙ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

1. Калий фталевокислый кислый: для очистки этой соли растворяют 35 г $C_8H_5O_4K$ (ч.д.а.) в 100 мл дистиллированной воды при нагревании на водяной бане. Полученный раствор фильтруют и охлаждают до 35° С. Выпавшие кристаллы переносят на пористый стеклянный фильтр и с помощью водоструйного насоса тщательно отсасывают маточный раствор, затем кристаллы сушат при 110±5° С до постоянного веса.

2. Калий фосфорнокислый однозамещенный очищают перекристаллизацией из воды: 60 г KH_2PO_4 (х.ч.) растворяют в 100 мл дистиллированной воды при нагревании до кипения раствора. Раствор фильтруют в стакан. Полученный фильтрат охлаждают, помещая стакан с фильтром в лед или охлаждающую смесь. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на пористом стеклянном фильтре и сушат до постоянного веса при 110±5° С.

3. Натрий фосфорнокислый двузамещенный: для очистки 12 г безводной соли Na_2HPO_4 (ч.д.а.) растворяют в 100 мл дистиллированной воды при 30° С. Полученный раствор фильтруют в стакан и затем охлаждают, помещая стакан с фильтратом в лед или охлаждающую смесь. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на пористом стеклянном фильтре и сушат до постоянного веса при 120±5° С. Полученную соль хранят в плотно закупоренной банке.

4. Натрий тетраборнокислый (бура) очищают перекристаллизацией из дистиллированной воды, которую предварительно освобождают от углекислоты кипячением в течение получаса: 18,4 г буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), х.ч. растворяют в 100 мл горячей дистиллированной воды (температура 60°С). Полученный раствор быстро фильтруют в стакан. Стакан с фильтратом охлаждают льдом или охлаждающей смесью при периодическом перемешивании фильтрата. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на пористом стеклянном фильтре и сушат до постоянного веса при комнатной температуре в эксикаторе над насыщенным раствором хло-

ристого натрия и сахара (свекловичного или тростникового) в избытке этих веществ в твердой фазе. Продолжительность сушки около 10 дней. Полученную соль хранят в эксикаторе.

5. Перекристаллизация хлористого калия (KCl): 100 г KCl (х.ч.) растворяют в 200 мл горячей дистиллированной воды и полученный раствор фильтруют через беззольный фильтр. Фильтрат упаривают до образования кристаллической пленки и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера. Операцию повторяют: растворяют полученные кристаллы в дистиллированной воде и фильтрат упаривают до образования кристаллической пленки и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера. Затем кристаллы, полученные после второй перекристаллизации, сушат в термостате при температуре 100° С. Насыщенный раствор KCl для заполнения электродов сравнения готовят растворением 100 г перекристаллизованной соли в 200 мл дистиллированной воды при нагревании до 60° С и последующем охлаждении до комнатной температуры.

Приложение 2

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТИТРОВАННОГО 0,1 н. РАСТВОРА ЕДКОГО НАТРА (NaOH)

На весах ВТК-500 отвешивают 100 г едкого натра и растворяют навеску при перемешивании в 100 мл дистиллированной воды в фарфоровом стакане. После охлаждения раствор переливают в высокий цилиндр, стараясь не замочить раствором горла цилиндра, плотно закрывают его резиновой пробкой и оставляют стоять 7—10 дней. За это время нерастворимый в крепком растворе щелочи карбонат натрия, которым обычно загрязнен едкий натр, осядет на дно. Прозрачный отстой осторожно сливают с помощью сифона в чистую склянку, стараясь не взмутить осадок и определяют концентрацию полученного раствора крепкого едкого натра, *свободного от карбоната натрия.*

Для определения нормальности полученного раствора отбирают 1 мл пробы в коническую колбу емкостью 250 мл, прибавляют 25 мл дистиллированной воды, 2 капли 0,2%-ного раствора метилового оранжевого (0,2 г индикатора растворяют в 100 мл дистиллированной воды) и оттитровывают 0,1 н. раствором HCl или H_2SO_4, приготовленным из фиксанала, до перехода окраски от желтой до оранжево-розовой. По объему кислоты, пошедшему на титрование, рассчитывают объем крепкого раствора NaOH, необходимый для приготовления требуемого объема титрованного 0,1 н. раствора едкого натра, по формуле:

$$x = \frac{в \cdot 0{,}1 \cdot в_1}{Н \cdot в_2},$$

где x — объем крепкого раствора щелочи, необходимый для приготовления требуемого объема 0,1 н. раствора NaOH, мл;

в — требуемый объем 0,1 н. раствора NaOH, мл;

$в_1$ — объем кислоты, пошедший на титрование пробы крепкого раствора NaOH, мл;

$в_2$ — объем пробы крепкого раствора NaOH, взятый для титрования, мл;

Н — нормальность кислоты, мг-экв/мл;
0,1 — нормальность приготавливаемого раствора NaOH, мг-экв/мл.

Если Н=0,1 н., $в_2$=1 мл, то $x=\frac{в \cdot в_2}{в_1}$ мл.

Рассчитанный объем крепкого раствора едкого натра разбавляют до требуемого объема дистиллированной водой, свободной от углекислоты, непосредственно в бутыли, где должен храниться приготовленный раствор. При этом раствор крепкой щелочи осторожно приливают к дистиллированной воде при постоянном перемешивании, чтобы не создать местного перегрева раствора. Для освобождения от углекислоты дистиллированную воду кипятят в колбе из термостойкого стекла, пока объем воды не уменьшится на $^1/_3$ *от исходного и охлаждают до комнатной температуры, за*крыв колбу пробкой с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью.

Полученный раствор хранят в бутыли с сифоном, к которому присоединяют бюретку. При пользовании бюреткой с автоматически устанавливаемым нулем, раствор наливают непосредственно в сосуд, из которого он поступает в бюретку. Раствор предохраняют от углекислоты воздуха натронной известью, помещенной в хлоркальциевую трубку, или 20%-ным раствором КОН(NaOH), помещенным в склянку Тищенко.

Нормальность 0,1 н. раствора NaOH устанавливают по калию фталевокислому кислому. На аналитических весах отвешивают в маленький стаканчик точно 1,0212 г $KHC_8H_4O_4$, перекристаллизованного и доведенного до постоянного веса как описано в приложении 1. Навеску количественно смывают прокипяченной дистиллированной водой в мерную колбу емкостью 100 мл. После полного растворения соли доводят объем полученного раствора до метки прокипяченной дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный таким образом раствор имеет нормальность 0,050 н.

Если 0,1 н. раствор едкого натра предназначен для ручного титрования, его нормальность устанавливают по фенолфталеину. Для установки нормальности берут пипеткой 20 мл 0,050 н. раствора $KHC_8H_4O_4$ в коническую колбу емкостью 100 мл, прибавляют 1 каплю фенолфталеина и титруют устанавливаемым раствором щелочи до слаборозового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Если 0,1 н. раствор NaOH предназначен для потенциометрического титрования, определение нормальности проводят потенциометрически на той же титровальной установке, на которой проводят анализы. Для чего в химический стакан емкостью 100 мл берут пипеткой 20 мл 0,050 н. раствора $KHC_8H_4O_4$, ставят стакан на магнитную мешалку, опускают

в нее «магнитик», погружают в раствор электродную пару и кончик дозирующей трубки бюретки. Включают магнитную мешалку и проводят потенциометрическое титрование точно так же, как это описано при определении обменной кислотности. Значение pH эквивалентной точки в данном случае должно быть равным 8,5.

Нормальность раствора NaOH устанавливают по титрованию трех проб $KHC_8H_4O_4$ и для дальнейших расчетов берут среднее значение объема раствора NaOH, пошедшего на титрование. Нормальность устанавливаемого раствора рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{a \cdot H}{в},$$

где x — нормальность раствора едкого натра, мг-экв/мл;
a — объем раствора $KHC_8H_4O_4$, взятый для титрования, мл;
в — объем раствора NaOH, пошедший на титрование, мл;
H — нормальность раствора бифталата калия, мг-экв/мл.

Если a = 20 мл, H = 0,05 н., то $x = \frac{1}{в}$, мг-экв/мл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агрохимические методы исследования почв. М., Изд-во «Наука», 1975.
2. **Аринушкина Е. В.** Руководство по химическому анализу почв. М., Изд-во МГУ, 1970.
3. **Важенина Е. А., Лебедева Л. С.** Сравнительное изучение некоторых методов определения подвижных соединений фосфора и калия в субтропических почвах. — Агрохимия, 1965, № 6.
4. **Гинзбург К. Е.** К методике колориметрического определения фосфорной кислоты в лимоннокислых вытяжках из почв. — Почвоведение, 1952, № 12.
5. **Кирсанов А. Т.** Упрощенное химическое определение потребности почв в фосфорных удобрениях. Изд-во ЛОВИУА, выпуск 36, 1941.
6. **Клычников В. М., Орлова А. Н.** Автоматизация поточных линий анализа почв. Журнал Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева, т. 4, 1965.
7. **Мачигин Б. П.** Сравнительное изучение методов определения подвижных фосфатов в карбонатных почвах. В сб.: «Вопросы физики, химии и мелиорации почв». Ташкент, 1939.
8. **Орлов Д. С., Гришина Л. А., Ерошичева Н. Л.** Практикум по биохимии гумуса, Изд-во МГУ, 1969.
9. **Орлова А. Н., Еринов А. Л.** Отечественные pH-метры и их применение в сельском хозяйстве. — Химия в сельском хозяйстве, 1967, № 10.
10. **Орлова А. Н., Еринов А. Л.** Зависимость величины pH почвенных суспензий от условий проведения анализов. — Химия в сельском хозяйстве, 1971, № 2.
11. **Орлова А. Н., Соколова Ю. В.** Использование аскорбиновой кислоты и сурьмяновиннокислого калия при массовом определении подвижных фосфатов в почвах. — Химия в сельском хозяйстве, 1970, № 5.
12. **Орлова А. Н., Целиков М. Н.** Приборы и оборудование зональных агрохимических лабораторий. — Химия в сельском хозяйстве, 1966, № 7.
13. **Ониани О. Г.** Определение подвижных соединений фосфора и калия из одной вытяжки из красноземных и подзолистых почв Грузии. — Агрохимия, 1964, № 6.
14. Пособие по проведению анализов почв и составлению агрохимических картограмм. М., Россельхозиздат, 1969.
15. **Прижукова В. Г., Орлова А. Н., Аршавская В. Ф., Наймушина Т. И., Суханова З. Ф., Гольцова Т. А.** Влияние температуры на извлечение из почвы подвижного фосфора и обменного калия по методу Кирсанова. — Химия в сельском хозяйстве, 1970, № 2.

16. **Раудвяли Э. И.** Агрохимическая служба в Эстонской ССР. — Земледелие, 1960, № 11.

17. **Раудвяли Э. И.** Организация работ в Эстонской республиканской (зональной) агрохимической лаборатории для экспресс-анализа почв. — Журнал Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева, т. X, № 4, 1965.

18. **Самохвалов С. Г.** Фотометрическое определение алюминия в солевых вытяжках из почв. — Агрохимия, 1970, № 8.

19. **Самохвалов С. Г., Еринов А. Л.** Ускоренное определение гидролитической кислотности почв. — Химия в сельском хозяйстве, 1971, № 9.

20. **Самохвалов С. Г., Приваленкова С. Я., Прижукова В. Г.** Ускоренное определение гумуса в почвах. — Химия в сельском хозяйстве (в печати).

21. **Самохвалов С. Г., Соколова Ю. В.** Ускоренное определение фосфора в вытяжке Мачигина. — Химия в сельском хозяйстве, 1974, № 7.

22. **Самохвалов С. Г., Чеботарева Н. А., Соколова Р. А., Федотова М. И.** Определение подвижного магния в почвах. — Химия в сельском хозяйстве, 1974, № 3.

23. **Симаков В. Н., Цыпленков В. Н.** Пробирочный метод определения углерода и окисляемости в почвах. — Вестник ЛГУ, № 3, сер. биол., вып. 1, 1961.

24. **Чириков Ф. В.** Инструкция по учету форм фосфора в почве. Программно-методические указания Географической сети опытов с удобрениями. ВАСХНИЛ, ВИУА, 1947.

25. **Шаймухаметова А. А., Панникова И. В., Большева И. В.** Определение обменного натрия в солонцовых и солончаковых почвах. — Химия в сельском хозяйстве, 1976, № 10.

26. Hoffmann Z. Ohne Sorge S. Bestimmung der Phosphorsäure in Bodenextrakten mit Ascorbinsäure — Zinnchlorür als Reductionsmittel — Land wirt. Forsch. Rd 19, H. 2, 1966.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Введение 3

Подготовка почвенных образцов к анализу (сушка, размол, просеивание) 4

Совмещенное определение pH, обменной кислотности, подвижного алюминия, обменных оснований кальция и магния в одной навеске почвы 5

Получение 1 н. KCl-вытяжки, определение pH и обменной кислотности 6

Определение подвижного алюминия 12

Определение обменного кальция 14

Определение обменного (подвижного) магния 16

Определение гидролитической кислотности почв pH-метрическим методом 21

Определение подвижных форм фосфора и калия в почвах по методу Кирсанова 24

Определение подвижных форм фосфора и калия в почвах по методу Чирикова 29

Определение подвижных форм фосфора и калия в почвах по методу *Мачигина* 34

Определение подвижных форм фосфора и калия в почвах по методу Эгнера-Римма (DL-метод) 40

Определение подвижных форм фосфора и калия в почвах по методу Эгнера-Рима-Доминго (AL-метод) 44

Определение подвижных форм фосфора и калия в красноземах и подзолистых почвах Грузии по методу Ониани 47

Определение подвижных форм фосфора в некарбонатных почвах по методу Аррениуса 50

Определение обменного калия в почвах по методу Масловой . . 53

Модифицированное определение гумуса в почвах по методу Тюрина 55

Определение механического состава почв 59

Определение химического состава водных вытяжек и грунтовых вод для засоленных почв 64

Приготовление водной вытяжки 67

Определение щелочности 68

Определение хлор-ионов 70

Определение кальция 72

Определение суммы кальция и магния 72

Определение натрия на пламенном фотометре 74

Определение сульфат-ионов весовым методом 74

Определение сульфат-ионов объемным методом по Айдиняну 75

Анализ грунтовых вод 78

Определение емкости поглощения почв по методу Бобко-Аскинази в модификации Алешина (ускоренный вариант) . . 79

Определение обменного натрия в солонцовых и засоленных почвах 82

Определение гипса в почвах по методу Айдиняна 84

95

Приложение 1. Перекристаллизация для приготовления буферных растворов 88
Приложение 2. Приготовление титрованного 0,1 н. раствора едкого натра (NaOH) 90
Литература 93

Редактор *О. В. Шумова*

Подп. к печати 13/I 1976 г. Л-108389 Тираж 2000 экз.

Объем 6 печ. л. Зак. 104 Цена 40 коп.

Типография при НИИ труда. Москва, ул. Чкалова, 34

gost.e-ecolog.ru