



МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РФ

Кафедра агрохимии и агроэкологии имени академика
В.Н. Ефимова

АГРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по дисциплине «Агрохимия»

Направление:
110100.62-«Агрохимия и агропочвоведение»

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2012

Методические указания разработаны и подготовлены: к. б. н., доцентом **С.Х. Хуаз**, к. б. н., доцентом **М.А. Ефремовой**, ассистентом **М.В. Киселёвым**, под редакцией д.с.-х.н., профессора **В.П. Царенко**.

Методические указания рассмотрены и одобрены на заседании методической комиссии факультета почвоведения и агроэкологии «17» апреля 2012 г. (протокол № 4) и утверждены на Методическом совете университета «26» апреля 2012 г., протокол № 5

Подписано к печати 29.05.12 г.
Формат 60x84^{1/16} П. л.2,1 Тираж 100. Заказ 79

Отпечатано в типографии
Санкт-Петербургского государственного аграрного университета
196600, г. Пушкин, ул. Садовая д. 14

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Задачи и содержание практических занятий.	2
2. Порядок прохождения практикума.	3
3. Подготовка почвы к анализу.	4
4. Определение гумуса по методу И.В. Тюрина.	5
5. Определение подвижного фосфора в почве по методу Кирсанова	8
6. Определение актуальной, обменной и гидролитической кислотности почвы.	11
7. Определение суммы поглощенных оснований (по Каппену – Гильковицу)	15
8. Определение аммиачного азота в почве колориметрическим способом с реактивом Несслера	18
9. Определение обменных катионов (Ca, Mg) в почве.	22
10. Определение подвижного алюминия методом титрования по А.В. Соколову.	25
11. Определение Fe_2O_3 сульфосалициловым методом	28
Приложения	31
Литература	33

1. ЗАДАЧИ И СОДЕРЖАНИЕ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

Программой курса агрохимии для студентов, обучающихся по направлениям «Агрохимия и агропочвоведение» и «Агроэкология», предусмотрен лабораторный практикум, значительная доля которого приходится на агрохимический анализ почвы. Агрохимический анализ почвы используется для определения в почве содержания элементов питания, потребности в удобрениях, а также для изучения тех свойств почвы, которые определяют необходимость применения удобрений и проведения химической мелиорации почв.

Цель лабораторно-практических занятий:

1. Ознакомить студентов с основными методами анализов почв.
2. Помочь студентам в освоении методики и техники выполнения анализов.
3. Научить студентов правильно анализировать результаты исследований и практически их использовать.

Методические указания помогут студентам повысить компетентность в следующих областях:

- 1) *общепрофессиональной*, в частности, обеспечить готовность студентов проводить физико-химический анализ почв в соответствии с современными методиками (ПК-7 Гос. стандарт),
- 2) *в области производственно-технологической деятельности*: повысить готовность участвовать в проведении агрохимических и агроэкологических обследований земель сельскохозяйственного назначения (ПК-8), повысить способность проводить оценку и группировку земель по их пригодности для сельскохозяйственных культур (ПК-11);

3) в области научно-исследовательской деятельности: обеспечить способность к проведению почвенных, агрохимических и агроэкологических научных исследований согласно утвержденным методикам (ПК-21).

2. ПОРЯДОК ПРОХОЖДЕНИЯ ПРАКТИКУМА

Лабораторные и практические занятия проводятся в учебных лабораториях кафедры. За каждым студентом закрепляется место на время прохождения практикума и индивидуально выдаются образцы почв.

Студент должен иметь тетрадь, которая служит отчетом перед преподавателем. В тетради должно быть записано название лабораторной или практической работы, дата выполнения, принцип метода и краткое описание хода работы, расчеты, выводы. Химический анализ считается выполненным после представления результатов анализа преподавателю. К выполнению лабораторных работ допускаются студенты только после проверки преподавателем их теоретической подготовленности.

Студент обязан строго соблюдать общепринятые правила работы в химических лабораториях.

За чистоту и порядок в лаборатории отвечают дежурные студенты.

К выполнению лабораторных работ допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности.

3. ПОДГОТОВКА ПОЧВЫ К АНАЛИЗУ

1. Общая подготовка почвенного образца к анализу

Перед проведением анализов, высушенный до воздушно-сухого состояния почвенный образец необходимо подготовить.

Крупные комочки почвы раздавливают руками, тщательно отбирают корни, включения и новообразования. Затем почву измельчают в фарфоровой ступке и просеивают через сито отверстиями 1 мм. Почву, не прошедшую через сито, вновь измельчают в ступке и просеивают через то же сито. Измельчение и просеивание проводят до тех пор, пока на сите останется только каменистая часть почвы. Затем почву перемешивают и сыпают в бумажный пакет для большинства анализов, который нумеруют и хранят.

2. Подготовка почвы к определению гумуса

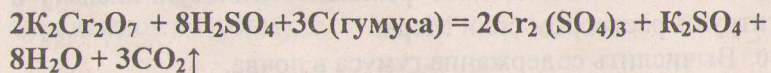
Из просеянной через сито с отверстиями 1 мм почвы берут среднюю пробу 10-15 г, разравнивают ее тонким слоем на листе кальки и отбирают мелкие корешки наэлектризованной стеклянной палочкой (ее надо потереть шерстяной тряпочкой и быстро провести палочкой над почвой). Корешки и мелкие кусочки органических остатков, прилипающие к палочке удаляют. Не следует подносить палочку слишком близко к почве, так как в этом случае к ней прилипают и тонкие минеральные частицы. После отбора корешков почву просеивают через сито с отверстиями 0,25 мм и хранят в отдельном пакетике из кальки.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГУМУСА ПО МЕТОДУ И. В. ТЮРИНА

Значение анализа. Содержание гумуса - важнейший показатель плодородия почвы, поскольку в нем сосредоточено около 90% валовых запасов азота, часть фосфора, серы, микроэлементов. Почвы с высоким содержанием гумуса имеют агрономически ценную структуру, большую емкость поглощения, буферность по отношению к кислотно-основным факторам воздействия. Гумусовые вещества могут также оказывать и непосредственное влияние на растения, стимулируя их рост и развитие.

Принцип метода. Метод основан на окислении органического вещества почвы 0,4н раствором $K_2Cr_2O_7$ в серной кислоте до образования CO_2 . Количество кислорода, пошедшее на окисление органического углерода, находят по разности между количеством раствора $K_2Cr_2O_7$, добавленного в почву и оставшегося в почве после окисления.

Окисление идет в сильнокислой среде и сопровождается восстановлением шестивалентного хрома в трехвалентный. Реакция окисления протекает по уравнению:



Избыток 0,4н раствора $K_2Cr_2O_7$, не израсходованного на окисление углерода, оттитровывают раствором соли Мора, представляющей собой двойную соль сульфата аммония и сульфата железа (II). По количеству бихромата калия, пошедшего на окисление, судят о содержании углерода в почве, которое эквивалентно содержанию гумуса.

Ход анализа:

1. Взять на аналитических весах 0,2г почвы, очищенной от органических остатков и пропущенной через сито диаметром 0,25мм.
2. Осторожно перенести навеску в коническую термостойкую колбу на 100 мл, так чтобы почва не осела на стенках колбы.
3. Прилить (медленно) из бюретки 10мл 0,4 н раствор $K_2Cr_2O_7$.
4. Осторожно перемешать, закрыть колбу воронкой и поставить на песчаную баню.
5. Довести до кипения и кипятить 5 мин., не допуская бурного кипения.
6. Снять с огня, охладить, воронку обмыть дистиллированной водой, так, чтобы обмывающий раствор попал в колбу.
7. Прибавить 3-5 капель 0,2% раствора фенилантраниловой кислоты.
8. Титровать 0,1н раствором соли Мора до перехода окраски из вишнево-фиолетовой в зеленую.
9. Одновременно провести (в аналогичных условиях) холостой опыт. Для чего 10мл 0,4н $K_2Cr_2O_7$ помещают в коническую колбу, выдерживают 5 мин на горячей песчаной бане, добавляют фенилантраниловую кислоту и титруют раствором соли Мора.
10. Вычислить содержание гумуса в почве.

Вычисление результатов:

$$C\% = (a - b) \cdot k \cdot 0,0006 \cdot 100 \cdot 1,724 / n$$

а - количество соли Мора, пошедшее на холостое титрование;

в - количество соли Мора, пошедшее на титрование остатка $K_2Cr_2O_7$;

к - поправка к титру соли Мора;
0,0006 – коэффициент пересчета на 1г углерода;
1,724- коэффициент пересчета на содержание гумуса в почве;
н - навеска почвы, г.

11. Определить категорию почв по содержанию гумуса (табл.1 Приложений). Сделать вывод.

Определение титра соли Мора. Концентрацию раствора соли Мора $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ каждый раз перед использованием проверяют по 0,1н раствору KMnO_4 , приготовленному из стандарт-титра, в следующей последовательности.

1. Взять три конические колбы на 100 мл, налить из бюретки по 10 мл соли Мора.
2. Добавить по 1мл концентрированной H_2SO_4 (плотность $1,84 \text{ г/см}^3$)
3. Содержимое колб разбавить горячей дистиллированной водой до объема 40-50мл.
4. Титровать 0,1н раствором KMnO_4 до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты.

Для расчета используют средние результаты из трех определений.

Поправку на концентрацию раствора соли Мора определяют по формуле

$$K=V_1/V,$$

где К- поправка на концентрацию соли Мора;
 V_1 -объем 0,1 н раствора KMnO_4 , пошедший на титрование, мл;
V- объем соли Мора, взятый для титрования, мл.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОГО ФОСФОРА В ПОЧВЕ ПО МЕТОДУ КИРСАНОВА

Принцип метода. Метод основан на извлечении фосфора из почвы 0,2 н раствором соляной кислоты при соотношении почва:раствор = 1:5 для минеральных почв и 1:50 для торфяных с последующим фотоколориметрическим определением фосфора.

Ход анализа:

1. Приготовление исследуемого раствора

1. 10 г почвы поместить в стеклянную банку.
2. Прилить 50 мл 0,2н HCl.
3. Взболтать раствор в течение 3 минут с помощью стеклянной палочки и дать ему отстояться в течение 15 минут
4. Весь объем раствора с почвой порциями перенести на фильтр. Отфильтровать в химический стакан.
5. В мерную колбу на 50 мл перенести 2 мл фильтрата.
6. Добавить воды до половины колбы.
7. Прилить 2мл молибдата аммония из бюретки. Перемешать.
8. Добавить 3 капли двухлористого олова. Перемешать.
9. Довести до метки (50 мл) дистиллированной водой. Одновременно готовим шкалу образцовых растворов.
10. Фотоколориметрировать через 10 минут (красный светофильтр).
11. Построить калибровочный график. Для построения графика воспользоваться примером (рис. Приложения)
12. Найти по калибровочному графику величину концентрации фосфора в испытуемом растворе.

13. Рассчитать концентрацию фосфора в почве по формуле.
14. Определить степень обеспеченности почвы фосфором по табл. 1 Приложений. Сделать вывод.

2. Приготовление шкалы образцовых растворов

1. Первоначально готовят основной образцовый раствор из химически чистого KH_2PO_4 : 0,1917 г растворяют в 1 л воды. Полученный раствор содержит 0,1 мг P_2O_5 в 1 мл.
2. Для приготовления рабочего раствора берут 10 мл приготовленного основного и доводят водой до 100 мл. Этот рабочий раствор содержит 0,01 мг P_2O_5 в 1 мл.
3. В 8 мерных колб вместимостью 50 мл наливают из бюретки рабочий образцовый раствор в количестве, указанном в таблице. Добавляют дист. воды до половины колбы.
4. Приливают 2 мл молибдата аммония из бюретки, тщательно перемешивают содержимое колбы.
5. Добавляют 3 капли SnCl_2 . Перемешивают.
6. Доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой. Растворы готовы к колориметрированию.
7. Выполняют измерение оптической плотности раствора или его светопропускающей способности на ФЭКе.

3. Построение калибровочного графика

Калибровочный график готовится следующим образом. На оси абсцисс откладывают концентрацию растворов (в мг/50мл), а по оси ординат – соответствующую им оптическую плотность (D) или светопропускающую способность (T) (рисунок

Приложений). Через полученные точки строят калибровочную прямую (в случае оптической плотности) или кривую (в случае светопропускающей способности). По графику находят концентрацию испытуемого раствора.

Таблица. Шкала образцовых растворов

Показатель	Номер колбы шкалы сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем взятого раб.раствора, мл	0	1	2	3	5	10	15	25
Содержание P ₂ O ₅ в колбе мг/50 мл	0	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1	0,15	0,25
Светопропускание (Т,%)	100							
Оптическая плотность раствора (D)	0							

4.Обработка результатов:

По калибровочному графику находят концентрацию P₂O₅ соответствующую измеренному значению оптической плотности вытяжки, и вычисляют содержание P₂O₅ в мг на 1 кг почвы по формуле:

$$P_2O_5 = a \cdot V_1 \cdot 1000 / V_2 \cdot H$$

где **a** – содержание P₂O₅ в 50мл, найденное по калибровочному графику, мг;

V₁– общий объем фильтрата, мл;

V₂ – аликвота раствора, взятого для фотоколориметрирования, мл;

H – навеска почвы, г

1000 – коэффициент для перерасчета на 1 кг почвы.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТУАЛЬНОЙ, ОБМЕННОЙ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ КИСЛОТНОСТИ ПОЧВЫ

Значение анализа. Подзолистые и дерново-подзолистые почвы отличаются повышенной кислотностью. Кислотность почв, обусловленная присутствием в них ионов H^+ и Al^{3+} , оказывает прямое и косвенное влияние на растения.

Повышенное содержание ионов водорода и Al^{3+} в почвенном растворе оказывает на растения непосредственное негативное влияние, воздействуя на ткани корней и на обмен веществ между растением и почвой. Косвенное влияние кислотности почвы заключается в изменении физико-химических свойств почвы: снижении концентрации обменных оснований в ППК, увеличении подвижности гумусовых веществ, обеднении ими пахотного горизонта почвы, разрушении почвенных коллоидов, ухудшении водно-физических свойств почвы, повышении подвижности тяжелых металлов.

Для характеристики почвенной кислотности используют показатели актуальной, обменной и гидролитической кислотности.

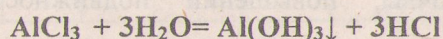
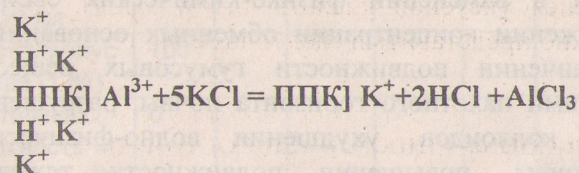
Для выяснения возможности нормального роста той или иной культуры на данной почве устанавливают актуальную кислотность почвенного раствора, которая зависит от содержания в нем ионов водорода и алюминия. Обменную кислотность, зависящую от содержания свободных ионов водорода и гидроксида алюминия в ППК, определяют для ориентировочного суждения о необходимости химической мелиорации почвы.

Для получения представления о величине всей почвенной кислотности и для установления полной дозы извести определяют гидролитическую кислотность.

Потенциометрическое определение фактической и обменной кислотности почв ($pH_{(H_2O)}$ и $pH_{(KCl)}$)

Принцип метода. Метод основан на определении концентрации ионов H^+ и Al^{3+} в водной вытяжке (фактическая кислотность) или в вытяжке раствора 1 н KCl (обменная кислотность) из почвы на pH -метре. Измеряется электродвижущая сила в цепи, которая состоит из двух полуэлементов: 1) электрода измерения, погруженного в испытываемую суспензию, чаще всего это стеклянный электрод; 2) вспомогательного электрода с постоянным значением потенциала.

При определении обменной кислотности почвы происходит следующая реакция:



Соотношение объемов почва раствор=1:2,5 для минеральных почв (для торфянистых и торфяных почв 1:25).

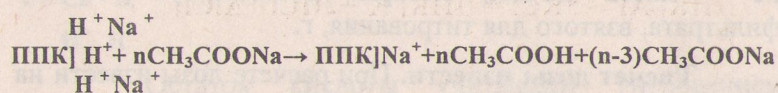
Ход анализа:

1. 2 навески почвы по 20 г перенести в 2 стакана емкостью 100 мл.
2. Прилить в один стакан 50 мл дист. H_2O , во второй стакан 50 мл 1 н KCl .
3. Тщательно перемешать суспензию в стаканах в течение 1-3 минут (стеклянной палочкой).
4. Определить pH водной и солевой суспензии на pH -метре (предварительно настроив прибор по буферным растворам с $pH=4,01; 6,86; 9,18$).

5. После определения величины рН (pH_{H_2O} , pH_{KCl}) каждой суспензии электроды обмывают дистиллированной водой и фильтровальной бумагой удаляют избыток воды.
6. Определить категорию почв по степени кислотности (табл. 2 Приложений).

Определение гидролитической кислотности почв по Каппену

Принцип метода. Метод основан на полном извлечении из почвы ионов H^+ и Al^{+3} (в т.ч. и прочно связанных ППК) гидролитически щелочной солью CH_3COONa ($pH \approx 8,0-8,2$) с последующим титрованием образовавшейся уксусной кислоты 0,1 н NaOH. Схему реакций можно представить в следующем виде:



Ход анализа:

1. Взвесить 40 г почвы и перенести в стеклянную банку.
2. Залить 100 мл 1 н. CH_3COONa ($pH = 8,0$).
3. Взболтать на ротаторе в течение 1 часа.
4. Отфильтровать суспензию.
5. 25 мл фильтрата перенести в коническую колбу на 250 мл.
6. Добавить 3 капли фенолфталеина.
7. Титровать 0,1 н NaOH до устойчивой слабо-розовой окраски (не исчезающей в течение 1 минуты).
8. Провести вычисления по определению Нг.
9. Определить категорию почв по степени Нг (табл. 2 Приложений).
10. Рассчитать дозу извести.

Вычисление результатов анализа:

$$H_g = a \cdot K \cdot 1,75 \cdot 100 / 10 \cdot M$$

где H_g - гидролитическая кислотность (в м-экв. на 100 г почвы);

a - количество 0,1 н щелочи, пошедшей на титрование вытяжки, мл;

K - поправка к титру 0,1 н. раствора щелочи;

1,75 - поправка (коэффициент) на неполноту вытеснения ионов водорода при однократной обработке почвы уксуснокислым натрием.

100 - пересчет результатов на 100 г почвы;

10 - переход от количества миллилитров 0,1 н щелочи к миллиграмм-эквивалентам, так как 1 мл 0,1 н щелочи отвечает 0,1 м-экв. водородных ионов;

M - масса почвы, которая соответствует объему фильтрата, взятого для титрования, г.

Расчет дозы извести. При расчете дозы извести на основании гидролитической кислотности надо перейти от тех единиц в которых измеряется кислотность почвы, к количеству извести, необходимой для её нейтрализации

$$D_{CaCO_3} = H \cdot 10 \cdot 50 \cdot V / 10^9,$$

где D_{CaCO_3} - доза $CaCO_3$, т/га;

H - гидролитическая кислотность в м-экв/100 г почвы,

10 - коэффициент для перехода от 100 г к 1 кг;

50 - доза $CaCO_3$, необходимая для нейтрализации 1 м-экв H^+ , мг;

V - масса пахотного слоя на 1 га, кг.

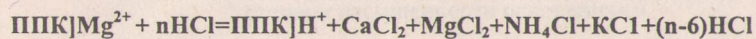
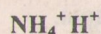
При отсутствии конкретных данных массу пахотного слоя почвы принимают равной 3000000 кг, при этом условии формула принимает упрощенный вид:

$$D_{CaCO_3} = H \cdot 1,5 \text{ (т/га)}$$

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ПОГЛОЩЕННЫХ ОСНОВАНИЙ ПОЧВЫ (ПО КАППЕНУ- ГИЛЬКОВИЦУ)

Для установления степени насыщенности почвы основаниями и потребности почвы в известковании определяют сумму поглощенных оснований в почве.

Принцип метода. Метод основан на вытеснении обменных оснований (Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , K^+) 0,1н HCl . Соотношение почва: раствор =1:5.



Остаток кислоты учитывают титрованием щелочью такой же концентрации.

Ход анализа:

1. 20 г почвы перенести в стеклянную банку.
2. Прилить 100 мл 0,1 н HCl .
3. Взболтать на ротаторе 1 час или оставить на ночь.
4. Отфильтровать вытяжку в химический стакан на 150 мл.
5. 50 мл фильтрата перенести в коническую колбу на 250 мл.
6. Добавить 3 капли фенолфталеина.
7. Титровать 0,1 н NaOH до устойчивой слабо-розовой окраски.
8. Одновременно проводят холостое титрование. Титруют 50мл 0,1н раствора HCl 0,1н раствором NaOH .

Вычисление результатов анализа:

$$S = (a - b) \cdot 0,1 \cdot V_1 \cdot 100 / V_2 \cdot n$$

где S - сумма поглощенных оснований, м-экв на 100 г почвы,

a - количество NaOH, затраченное на холостое титрование, мл;

b - количество NaOH, затраченное на титрование анализируемого раствора, мл;

0,1 - концентрация NaOH;

V₁ - общий объем фильтрата, мл;

V₂ - объем фильтрата, взятый на титрование, мл;

n - навеска воздушно-сухой почвы, г;

100 - коэффициент для пересчета на 100г почвы.

Степень насыщенности почв основаниями и потребность в известковании

Степенью насыщенности почв основаниями называют отношение суммы обменных (поглощенных) оснований к емкости поглощения почвы. Она показывает, какую часть всей емкости поглощения занимают обменные основания. Степень насыщенности почв основаниями выражают в % и обозначают буквой V. В почвах, не содержащих поглощенного водорода (сероземы, каштановые, бурые почвы), она равна 100%. В кислых почвах (подзолистые, дерново-подзолистые почвы) степень насыщенности основаниями меньше 100%, т.к. часть емкости поглощения таких почв занята ионами H⁺ и Al³⁺. Чем больше в почве поглощенного водорода, тем меньше насыщенность основаниями.

Степень насыщенности почв основаниями вычисляют по формуле:

$$V = S / T \cdot 100,$$

где V - степень насыщенности почв основаниями, %;
 S - сумма поглощенных оснований, м-экв/100 г почвы;
 T - емкость поглощения почвы, м-экв/100 г почвы; $T = S + Hг$, где $Hг$ - гидролитическая кислотность, м-экв/100 г почвы.

Таким образом,

$$V, \% = S \cdot 100 / (S + Hг)$$

Таблица. Определение нуждаемости почв в известковании по степени насыщенности основаниями

№ п/п	Степень насыщенности, %	Нуждаемость в известковании
1	<50	сильная
2	50-70	средняя
3	>70	слабая или отсутствует (легкие почвы)

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АММИАЧНОГО АЗОТА В ПОЧВЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА

Принцип метода. Аммонийный азот (N-NH_4^+) с реактивом Несслера образует комплексное соединение, окрашивающее раствор в желтый цвет. Интенсивность полученной окраски пропорциональна содержанию в растворе аммонийного азота. Для связывания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} которые также переходят в раствор и мешают определению, к раствору прибавляют сегнетовую соль.

Ход анализа:

1. В стеклянную банку поместить 10г почвы.
2. Прилить 100 мл 1н КСl.
3. Взболтать на ротаторе в течение 1 часа.
4. Отфильтровать суспензию в химический стакан емкостью 150-200 мл.
5. Стеклянную банку, где находилась суспензия, промыть 20 мл 1н раствора КСl и, сливая его порциями на фильтр, стараться смыть все частицы почвы.
6. Фильтрат из стакана перенести в мерную колбу на 200 мл.
7. Водой довести содержимое колбы до метки – 200 мл (полученный раствор должен быть прозрачным и бесцветным) (Раствор А).
8. Предварительное испытание. Взять в пробирку 5мл раствора А прибавить 2-3 капли сегнетовой соли, перемешать и добавить 2-3 капли реактива Несслера. Если раствор прозрачный и окрасился в желтый цвет можно приступить к определению без разбавления (если раствор дал муть или опалесцирует, требуется разбавление).

9. Если разбавление не требуется в мерную колбу на 50 мл, пипеткой взять 5 мл вытяжки готового к колориметрированию раствора А и прилить дистиллированную воду приблизительно до 2/3 объема колбы.
10. Прилить 2 мл сегнетовой соли из бюретки и хорошо перемешать.
11. Добавить 2 мл реактива Несслера из бюретки, перемешать. Довести раствор до метки. (Раствор В).
12. Через 2-3 минуты определить оптическую плотность раствора или светопропускную способность на ФЭКе.
13. Одновременно готовим шкалу образцовых растворов.
14. Построить калибровочный график.
15. Найти по калибровочному графику величину концентрации катиона аммония в испытуемом растворе (мг/50 мл).
16. Рассчитать концентрацию аммония (NH_4^+) в почве по формуле (см. п. 4).
17. Рассчитать концентрацию азота в почве. Для перерасчета концентрации NH_4 в почве на концентрацию N результат анализа умножают на коэффициент 0,776 (в мг NH_4^+ содержится 0,776 мг N).
18. Сравнить со средним содержанием азота, характерным для данного типа почв. Сделать вывод.

2. Приготовление шкалы образцовых растворов.

1. Первоначально готовят основной образцовый раствор аммиачного азота: 0,7405 г хлорида аммония (NH_4Cl , х.ч.), растворяют в мерной колбе вместимостью 1 л в небольшом количестве безаммиачной воды, доводят раствор этой воды до метки и перемешивают. Полученный раствор содержит $0,1 \text{ мгNH}_4^+$ в 1 мл.

2. Для приготовления рабочего раствора берут 10 мл основного образцового раствора и доводят водой до 500 мл. Этот рабочий раствор содержит $0,002 \text{ мг NH}_4^+$ в 1 мл.

3. В 8 мерных колб вместимостью 50 мл наливают из бюретки исходный образцовый раствор в количестве, указанном в таблице и доводят объемы до 40 мл водой.

4. Приливаем 2мл сегнетовой соли и перемешиваем.

5. Добавляем 2мл реактива Несслера и снова тщательно перемешиваем содержимое колб. Объем раствора довести до метки.

6. Через 2-3 мин растворы готовы к колориметрированию.

3. Построение калибровочного графика.

Калибровочный график строится следующим образом. На оси абсцисс откладывают концентрацию растворов (в $\text{мг NH}_4^+ / 50 \text{ мл}$), а по оси ординат — соответствующую им оптическую плотность или светопропускающую способность (рисунок Приложений). Через полученные точки строят калибровочную прямую (в случае измерения оптической плотности) или кривую (в случае измерения светопропускающей способности). По калибровочному графику находят концентрацию NH_4^+ , соответствующую измеренному на ФЭКе значению оптической плотности вытяжки (D) или светопропускающей способности (T).

Таблица. Шкала образцовых растворов

Показатель	Номер колбы шкалы сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем взятого рабочего раствора, мл	0	1	2	3	5	10	15	25
Содержание NH_4^+ в колбе, мг/50 мл	0	0,00 2	0,00 4	0,00 6	0,0 1	0,0 2	0,0 3	0,0 5
Светопропускание (Т,%)	10 0							
Оптическая плотность раствора (D)	0							

4.Обработка результатов:

Вычислить содержание NH_4^+ в мг на 100 г почвы по формуле:

$$\text{NH}_4^+ = a \cdot V \cdot 100 / V_1 \cdot N$$

где a – содержание NH_4^+ в 50мл, найденное по калибровочному графику, мг;

V – общее количество раствора А, мл;

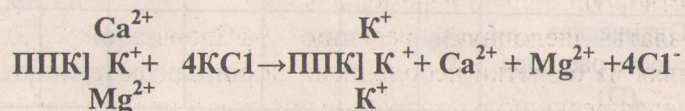
V_1 – объем раствора А, взятый для приготовления окрашенного раствора В, мл;

N – навеска почвы, г;

100 – коэффициент для перерасчета на 100г почвы.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ (Ca, Mg) В ПОЧВЕ

Принцип метода. Метод основан на вытеснении обменных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} из почвы раствором нейтральной соли KCl последующим комплексометрическим титрованием кальция и магния. Соотношение почва : раствор = 1: 2,5. Вытеснение катионов идет по схеме:



В первой порции фильтрата определяют Ca^{2+} , предварительно осаждая остальные катионы.

Для выпадения в осадок магния из титруемого раствора создают щелочную реакцию ($\text{pH}=12,5$) добавлением раствора гидроксида натрия. Влияние Mn , Fe , Al устраняют прибавлением гидроксиламина, который препятствует образованию их пероксидов, мешающих титрованию. Медь и другие тяжелые металлы связывают диэтилтиокарбаматом натрия.

Во второй порции фильтрата определяют сумму Ca^{2+} и Mg^{2+} после осаждения других катионов.

Ход анализа:

Помещают 40 г почвы в стеклянную банку, заливают 100 мл 1н KCl и взбалтывают на ротаторе 1 час. Фильтруют суспензию в химические стаканы на 150-200 мл. Фильтрат должен быть прозрачным.

I. Определение Сатрилонометрическим методом.

1. В коническую колбу на 250 мл перенести 25 мл фильтрата.
2. Разбавить дист. водой до 100 мл.
3. Прибавить несколько кристаллов гидроксиламина (на кончике шпателя).
4. Прибавить несколько кристаллов диэтилдитиокарбомата Na.
5. Раствор тщательно перемешать.
6. Создать щелочную реакцию раствора (рН 12,5), добавляя из бюретки небольшими порциями 20% NaOH и определяя реакцию раствора после каждой порции щелочи по универсальной индикаторной бумаге.
7. Прибавить в раствор мурексид (10 мг) и титровать 0,05 н раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в фиолетовую. Титрование проводят в присутствии раствора-свидетеля.

Вычисление результатов:

$$Ca(\text{м-экв}/100 \text{ г}) = a \cdot N \cdot K \cdot 100 / n;$$

$$Ca(\text{мг}/100 \text{ г}) = Ca(\text{м-экв}/100 \text{ г}) \cdot 20,4,$$

где a - количество трилона Б, пошедшее на титрование;
 n - навеска почвы, соответствующая объему раствора, взятому для титрования;

N - нормальность раствора трилона Б,

K - поправка к титру трилона Б,
 $20,4$ - масса 1 м-экв Ca^{2+} .

II. Определение суммы Ca и Mg

1. В коническую колбу на 250 мл перенести 25 мл фильтрата.
2. Разбавить дистиллированной водой до 100 мл.
3. Прибавить гидроксамин (несколько кристаллов).
4. Прибавить диэтилдитиокарбамат Na (на кончике шпателя).
5. Прибавить 5-10 мл хлоридно-аммиачного буфера для создания щелочной среды (pH 10), реакцию установить по универсальной индикаторной бумаге.
6. Прибавить индикатор хромоген черный (на кончике шпателя).
7. Титровать 0,05 н раствором трилона Б до перехода окраски из вишневой в голубую.

Вычисление результатов:

$$\text{Ca+Mg (м-экв/100 г)} = a \cdot N \cdot 100K / n;$$

$$\text{Mg (м-экв/100 г)} = (\text{Ca + Mg}) - \text{Ca};$$

$$\text{Mg (мг/100 г)} = \text{Mg (м-экв/100 г)} \cdot 12,26$$

где **a** - количество трилона Б, пошедшее на титрование;
n - навеска почвы, соответствующая объему раствора, взятому для титрования, г;

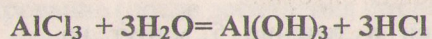
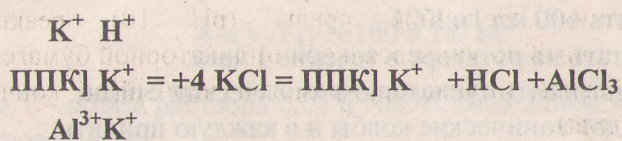
N - нормальность раствора трилона Б;

K - поправка к трилону Б;

12,26 – масса 1м-экв Mg^{2+} , мг.

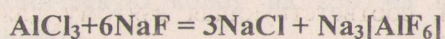
10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОГО АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ТИТРОВАНИЯ по А. В. СОКОЛОВУ

Принцип метода. Если обменная кислотность почвы составляет менее pH_{KCl} 5,0-5,3, то при взаимодействии почвы с 1н раствором KCl в него, наряду с ионами водорода, переходит алюминий по следующей схеме:



- 1) Как видно из второй реакции, хлористый алюминий в водном растворе гидролитически расщепляется с образованием дополнительного количества соляной кислоты. Таким образом, после обработки почвы раствором хлористого калия находят общую обменную кислотность, формируемую вытесненными ионами водорода и добавочным количеством водородных ионов, образующихся при гидролитическом расщеплении хлористого алюминия.
- 2) Содержание алюминия определяют фторидным методом А.В. Соколова, сущность которого заключается в том, то солевую вытяжку из почвы титруют дважды. При первом титровании определяют общую обменную кислотность. При втором титровании в солевую вытяжку добавляют фторид

натрия или калия, который связывает ионы алюминия в комплексную малорастворимую соль:



По разности первого и второго титрования находят содержание в почве поглощенного алюминия.

Ход анализа:

1. 40 г почвы поместить в бытовую банку.
2. Прилить 100 мл 1н KCl.
3. Взболтать на ротаторе в течение 1 часа.
4. Отфильтровать суспензию в химический стакан.
5. Взять две конические колбы и в каждую прилить по 25 мл фильтрата. Закрыть воронкой и поставить на плитку.
6. Выдержать вытяжки в течение 5 минут на горячей плитке (для удаления CO₂).
7. В горячий фильтрат одной из колб добавить 3 капли фенолфталеина и оттитровать 0,02 н NaOH до слаборозовой окраски.
8. Во вторую колбу добавить 1 мл 3,5% раствора NaF (для связывания ионов Al³⁺, вытесненного из ППК).
9. Растворы в колбах охладить до комнатной температуры и оттитровать 0,02 н NaOH в присутствии фенолфталеина до слаборозовой окраски.

Вычисление результатов:

Обменную кислотность (в м-экв/100 г почвы) вычисляют по формуле:

$$H_{\text{обм}} = V \cdot N \cdot 100 / m$$

где V - объем раствора 0,02 н NaOH, пошедшего на титрование

вытяжки в первой колбе, мл;
N - нормальность раствора NaOH м-экв/мл;
m- масса почвы, соответствующая взятому для одного титрования объему вытяжки, г;
100- коэффициент пересчета на 100 г почвы.

Содержание алюминия (в мг/100 г почвы) вычисляют по формуле:

$$A=(V-V_1)\cdot N\cdot 100\cdot 0,18/ m$$

где V - объем раствора 0,02 н NaOH пошедшего на первое титрование мл;
V₁ --объем раствора 0,02 н NaOH пошедшего на второе титрование (после добавления фторида натрия), мл;
N - нормальность раствора NaOH, м-экв/мл;
100- коэффициент пересчета на 100 г почвы;
0,18 - коэффициент пересчета на алюминий, так как 1мл 0,02 н NaOH соответствует 0,18 мг алюминия;
m - масса почвы, соответствующая взятому для одного титрования объему вытяжки, г.

11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ Fe_2O_3 СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВЫМ МЕТОДОМ

Принцип метода. Сульфосалициловая кислота образует с Fe^{3+} комплексные ионы разной окраски (окраска зависит от pH). При pH 2-2,5 - красного цвета; pH 4 - 8 - бурого цвета. В почвенной вытяжке присутствуют ионы Fe^{3+} , Fe^{2+} . В щелочной среде закисное железо (Fe^{2+}) легко окисляется до окисного (Fe^{3+}). Таким образом, в щелочной среде, которая образуется при добавлении аммиака, все железо находится в окисленной форме. В связи с этим, при щелочной реакции раствора определяют общее содержание железа - сумму ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Соотношение почва :раствор = 1:10.

Ход анализа:

1. Навеску почвы 10 г перенести в стеклянную банку.
2. Прилить 100 мл 0,1 н H_2SO_4 .
3. Взболтать в течение 5 минут и перенести в химический стакан.
4. В мерную колбу на 50 мл перенести 5 мл фильтрата и добавить H_2O до 1/3 колбы.
5. Добавить 10 мл 25%-ой сульфосалициловой кислоты.
6. Прилить 25% NH_4OH (из бюретки под тягой) до появления желтой окраски.
7. Довести раствор в колбе до метки (50 мл) дистиллированной водой (окрашенный раствор должен быть прозрачным).
8. Определить оптическую плотность окрашенного раствора на фотоэлектроколориметре (длина волны - 520нм).
9. Приготовить шкалу рабочих растворов.
10. Построить калибровочный график.
11. По графику найти концентрацию испытуемого раствора.

Реактивы:

- 1) 25% раствор сульфосалициловой кислоты, 250 г на 1 л дист. воды.
- 2) Запасной эталонный раствор Fe_2O_3 : 0,6040 г железоаммонийных квасцов или соль Мора растворить в 1 л 5%-ного раствора H_2SO_4 , добавить 2 капли конц. HNO_3 . 1 мл приготовленного раствора содержит 0,1 мг Fe_2O_3 .
- 3) Подготовка рабочих растворов проводится в мерных колбах на 50 мл. В колбы вносят указанный в таблице объем запасного раствора пипеткой, добавляют H_2O до 1/3 колбы, добавляют 10мл сульфосалициловой кислоты, приливают NH_4OH до желтого окрашивания и доводят раствор дистиллированной водой до метки.

Построение калибровочного графика.

Калибровочный график строят следующим образом. На оси абсцисс откладывают концентрацию Fe_2O_3 (в мг/50мл), а по оси ординат – оптическую плотность калибровочных растворов (рисунок Приложения). Через полученные точки строят калибровочную прямую (в случае измерения оптической плотности) или кривую (в случае светопропускающей способности). По этому графику находят концентрацию испытуемого раствора.

Таблица. Шкала образцовых растворов

Показатель	Номер колбы шкалы сравнения					
	1	2	3	4	5	6
Объем взятого рабочего раствора, мл	1	2	4	5	6	8
Содержание Fe_2O_3 в колбе мг/50 мл	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8
Оптическая плотность раствора (D)	0					

4. Обработка результатов:

Содержание железа в почве определяют по следующей формуле:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ мг/100 г} = a \cdot V_1 \cdot 10 / V_2$$

где a – содержание Fe_2O_3 в 50 мл раствора, найденное по графику, мг

V_1 – объем 0,1н H_2SO_4 , затраченный для вытеснения катионов железа из почвы, мл.

V_2 – объем фильтрата, взятый на колориметрирование, мл.

10 – коэффициент для пересчета содержания Fe_2O_3 на 100 г почвы.

№ пробы	Объем 0,1н H_2SO_4 , мл	Объем фильтрата, мл	Содержание Fe_2O_3 , мг/100 г
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

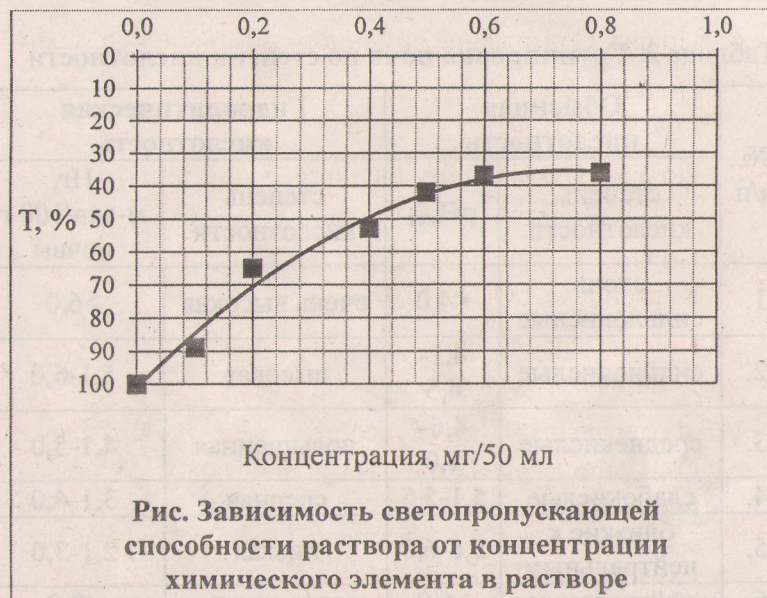
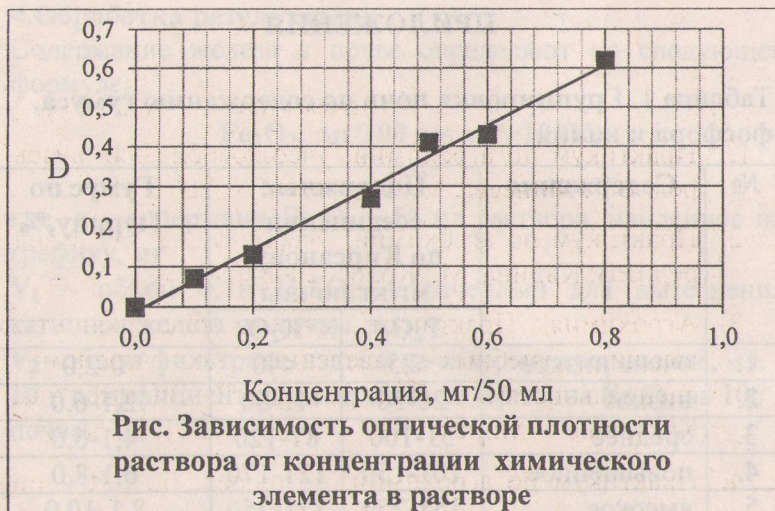
ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1. Группировка почв по содержанию гумуса, фосфора и калия

№	Содержание	Подвижные соединения по Кирсанову, мг/кг почвы		Гумус по Тюрину, %
		P ₂ O ₅	K ₂ O	
1.	очень низкое	<25	<40	0-2,0
2.	низкое	26-50	41-80	2,1-6,0
3.	среднее	51-100	81-120	4,1-6,0
4.	повышенное	101-150	121-170	6,1-8,0
5.	высокое	151-250	171-250	8,1-10,0
6.	очень высокое	>250	250	>10

Таблица 2. Группировка почв по степени кислотности

№ п/п	Обменная кислотность		Гидролитическая кислотность	
	степень кислотности	pH _{ксл}	степень кислотности	Hг, м-экв/100 г почвы
1.	очень сильнокислые	<4,0	очень высокая	>6,0
2.	сильнокислые	4,1-4,5	высокая	5,1-6,0
3.	среднекислые	4,6-5,0	повышенная	4,1-5,0
4.	слабокислые	5,1-5,5	средняя	3,1-4,0
5.	близкие к нейтральным	5,6-6,0	низкая	2,1-3,0
6.	нейтральные	>6,0	очень низкая	<2,0



Литература

1. Практикум по агрохимии: учеб.пособие для вузов. /Под ред. В.Г. Минеева. М.: Изд-во МГУ, 2001. 486 с.
2. Практикум по агрохимии: учеб.пособие для вузов. /Под ред.В.В. Кидина. М.: Колос, 2008. 599 с.
3. Агрохимия. Практикум: учеб.пособие для студентов высших учебных заведений по агрономическим специальностям. / Под ред. И. Р. Вильдфлуша, С.П. Кукуреша. – Минск: ИВЦ Минфина, 2010. 368 с.
4. Практикум по агрохимии. / Под.ред. Б.А. Ягодина. М.: Агропромиздат, 1987. 512с.
5. Почвы. Обменная кислотность. ГОСТ 26483-85.
6. Почвы. Содержание обменного аммония. ГОСТ 26489-85.
7. Почвы. Гидролитическая кислотность (по Каппену). ГОСТ 26212-91.
8. Почвы. Сумма поглощенных оснований (по Каппену). ГОСТ 27821-88.
9. Почвы. Подвижные соединения фосфора и калия (по Кирсанову). ГОСТ 26207-91.
10. Почвы. Определение органического вещества по методу Тюрина в модификации ЦИНАО. ГОСТ 26213-91
11. Федеральный государственный образовательный стандарт высшего профессионального образования по направлению подготовки 110100 «Агрохимия и агропочвоведение» (квалификация (степень) «бакалавр»). Утвержден Министерством образования и науки РФ от 28 октября 2009 г. № 490. -16 с.