

**Л. А. ВОРОБЬЕВА, Д. В. ЛАДОНИН, О. В. ЛОПУХИНА,
Т. А. РУДАКОВА, А. В. КИРЮШИН**

**ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ
ВОПРОСЫ И ОТВЕТЫ**

Москва – 2012

УДК 631:504.5

Л. А. Воробьева, Д. В. Ладонин, О. В. Лопухина, Т. А. Рудакова, А. В. Кирюшин.

Химический анализ почв. Вопросы и ответы. М. 2011. – 186 с.

Рекомендовано Учебно-методическим Советом по почвоведению при УМО по классическому университетскому образованию РФ в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению высшего профессионального образования 021900 «Почвоведение».

Рецензенты: д. с/х. наук, профессор каф. почвоведения, геологии и ландшафтоведения РГАУ-МСХА имени К. А. Тимирязева В. И. Савич;
д. б. н., профессор, зав. каф. общего почвоведения факультета почвоведения МГУ имени М. В. Ломоносова.

В учебном пособии в форме вопросов и ответов изложены основные понятия, термины, теоретические основы методов, основные способы расчетов и приемы интерпретации результатов химического анализа почв.

Рассмотрены основные показатели элементного, вещественного и группового состава почв, показатели ионообменных, кислотно-основных свойств и подвижности химических элементов в почвах.

Пособие написано в соответствии с программой курса «Химический анализ почв», который много лет преподается на факультете почвоведения МГУ имени М. В. Ломоносова.

Пособие предназначено для студентов и аспирантов, обучающихся в области почвоведения, агрохимии, экологии и смежных с ними специальностей.

L. A. Vorobyova, D. V. Ladonin, O. V. Lopukhina, T. A. Rudakova, A. V. Kiryushin.

Chemical Analysis of Soil. Questions and Answers.

In the tutorial in the form of questions and answers set forth the basic concepts, terminology, theoretical bases of analytical methods, the basic methods of calculation and interpretation of the results of chemical soil analysis.

The main indicators of element, group and fraction composition of soils, indicators of mobility of chemical elements in soils, soil ion exchange and acid-base properties are considered.

Tutorial is written in accordance with the program of the course "Chemical analysis of soil," which for many years taught at the Department of Soil Science, Lomonosov Moscow State University.

The tutorial is intended for students studying in the field of soil science, agricultural chemistry, ecology and related disciplines.

© Л. А. Воробьева, Д. В. Ладонин, О. В. Лопухина, Т. А. Рудакова, А. В. Кирюшин.

Оглавление

Предисловие.....	4
Глава 1. Химический анализ почв: понятия и показатели	6
Глава 2. Почвенные пробы, их представительность, подготовка к анализу	12
Глава 3. Единицы величин и расчеты в химическом анализе почв	14
Глава 4. Методы измерения.....	21
Глава 5. Показатели химического состава почв и их информативность	65
Глава 6. Элементный состав минеральной части почв.....	67
Глава 7. Элементный состав органической части почв.....	97
Глава 8. Групповой состав соединений химических элементов	105
Глава 9. Вещественный состав соединений химических элементов в почвах	132
Глава 10. Подвижность химических элементов в почвах	160
Глава 11. Катионообменные свойства почв.....	163
Глава 12. Кислотно-основные свойства почв.	174
Литература	184

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химический анализ почв является одним из наиболее важных средств познания природы, генезиса и плодородия почв. Благодаря большому значению химического анализа почв ему на всех этапах развития почвоведения уделялось большое внимание.

В начале XX века важный вклад в развитие теоретических основ и методов исследования почв внес К. К. Гедройц. В 1923 году вышла в свет его книга «Химический анализ почв», которая неоднократно переиздавалась и не утратила своего значения до наших дней. В ней систематизированы и теоретически обоснованы методы химического анализа почв, оценено влияние различных факторов на результаты анализа, рассмотрены основы их интерпретации.

Заметным явлением второй половины XX века стала вышедшая в 1970 году в издательстве МГУ книга Е. В. Аринушкиной «Руководство по химическому анализу почв» - настольная книга нескольких поколений почвоведов, в настоящее время являющаяся библиографической редкостью. В 1995 и 1998 годах в Московском и Санкт-Петербургском государственных университетах вышли учебное пособие и учебник с одноименным названием «Химический анализ почв» (Растворова и др., 1995; Воробьева, 1998). В 2006 году преподаватели обоих вузов объединили свои усилия и выпустили совместную монографию «Теория и практика химического анализа почв».

Предлагаемое учебное пособие развивает традиции преподавания химического анализа почв в Московском государственном университете. В книге обсуждаются общие теоретические и методические вопросы химического анализа почв, методы определения элементного, группового и вещественного состава почв, оценки подвижности химических элементов, кислотно-основных и катионообменных свойств почв.

Особенность этого учебного пособия состоит в форме изложения материала в виде вопросов и ответов. Целесообразность такого подхода

продиктована педагогическим опытом авторов, которые не понаслышке знают о том, что нынешнее поколение студентов, чрезвычайно продвинутое в области использования информационных технологий, зачастую испытывает затруднения, пытаясь найти в учебной и научной литературе ответы на конкретные вопросы, возникающие в ходе обучения.

Авторы надеются, что четкость определения основных понятий, краткость изложения теоретических основ методов анализа и особенностей проведения расчетов в химическом анализе почв будут более понятны и доступны студентам, специализирующимся в области почвоведения, экологии, химии почв и близким к ним специальностям.

Глава 1.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ: ПОНЯТИЯ И ПОКАЗАТЕЛИ

1.1. Что понимают под химическим анализом почв?

Под химическим анализом почв понимают совокупность аналитических приемов, результат которых позволяет оценить химическое состояние почв.

1.2. Какие задачи решают с помощью химического анализа почв?

Химический анализ почв рассматривают как одно из наиболее важных средств познания природы почв, их генезиса, оценки плодородия, мелиоративных особенностей и пригодности для использования в любых целях.

1.3. Как используют результаты химического анализа почв?

Результаты химического анализа содержат информацию о химических свойствах почв и химических почвенных процессах. Они составляют основу мониторинга и прогноза изменения свойств почв в процессе их естественного развития, сельскохозяйственного использования, мелиорации, при антропогенном воздействии и пр.

1.4. Что понимают под химическим состоянием почв?

Химическое состояние почвы можно рассматривать как совокупность химических свойств почвы и протекающих в ней процессов.

1.5. Что представляет собой химическая характеристика почв?

Химическая характеристика почв представляет собой количественное и (или) качественное описание химического состояния почв.

1.6. Что называют показателями химического состояния почв?

Показатели химического состояния почв – полученные в результате химического анализа или рассчитанные по результатам анализа величины, которые позволяют оценить свойства почвы или протекающие в ней процессы.

1.7. Какие системы показателей химического состояния почв используют в почвоведении?

В практической работе почвоведы используют общую и частные системы показателей химического состояния почв. В кратком виде общая система показателей химического состояния почв приведена ниже, частные системы, показатели которых характеризуют одно из химических свойств почв – в соответствующих разделах.

СИСТЕМА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ

Группа 1. Показатели химических свойств почв и почвенных компонентов.

- 1.1. Показатели состава почв и почвенных компонентов.
- 1.2. Показатели подвижности химических элементов в почвах.
- 1.3. Показатели кислотно-основных свойств почв.
- 1.4. Показатели ионообменных и коллоидно-химических свойств почв.
- 1.5. Показатели окислительно-восстановительных свойств почв.
- 1.6. Показатели каталитических свойств почв.

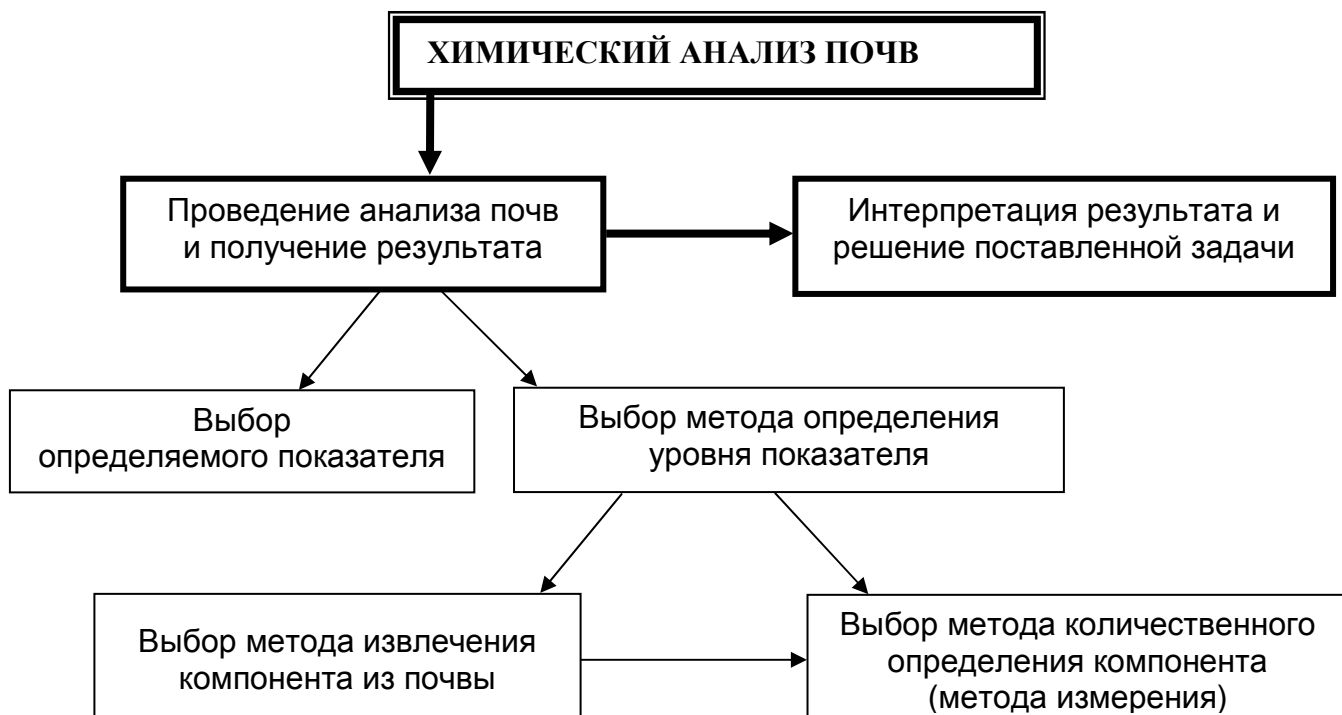
Группа 2. Показатели химических почвенных процессов

- 2.1. Показатели направления и степени выраженности процесса;
- 2.2. Показатели скорости процесса.

1.8. Какие вопросы необходимо решить, прежде чем приступить к химическому анализу почв?

1. Основываясь на цели исследования необходимо выбрать показатель, который наилучшим образом будет характеризовать изучаемое свойство почвы или протекающий в ней процесс.
2. Выбрать оптимальный метод определения показателя, для этого, в свою очередь, необходимо:
 - а. Выбрать метод извлечения из почв компонента, по количеству или концентрации которого оценивается свойство почвы или протекающий в ней процесс.
 - б. Выбрать метод количественного определения массы или концентрации компонента.

Получив результат анализа, интерпретировать его и сформулировать выводы, т. е. решить поставленную профессиональную задачу (см. схему).



1.9. Какие сопутствующие процессы, происходящие в анализируемой системе (почвенной суспензии, пасте), могут влиять на результаты анализа и в конечном итоге - на их интерпретацию и решение профессиональной задачи?

На результаты химического анализа, их интерпретацию и решение профессиональной задачи могут влиять процессы осаждения - растворения соединений, окисления-восстановления, комплексообразования, адсорбции, ионного обмена и др., которые осуществляются при взбалтывании суспензий и получении вытяжек из почв.

1.10. Как осуществляют подготовку почвенных проб к химическому анализу?

Как правило почвенную пробу высушивают до воздушно-сухого состояния. Отбирают среднюю лабораторную и аналитические пробы, из которых берут навески для проведения анализа. Подробное описание подготовки почв к анализу см. в главе 2.

1.11. Как осуществляют подготовку лабораторной посуды к химическому анализу почв?

Лабораторную посуду (колбы, стаканы, бюретки, пипетки) моют до такого состояния, чтобы капли дистиллированной воды не задерживались на ее внутренней поверхности. Чистую лабораторную посуду с внешней стороны вытирают полотенцем.

Обязательно сушат ту лабораторную посуду, которую используют: 1) в качестве тары для взятия навесок химических реактивов; 2) для взятия навесок почв при получении любых вытяжек из почв; 3) в качестве емкостей-приемников при фильтровании суспензий и получении вытяжек.

Воронки и фильтры должны быть сухими, если их используют для получения вытяжек из почв. Мерные колбы, как правило, не сушат.

1.12. Какие фильтры используют для отделения осадков (осаждаемых соединений) и твердых фаз почв при получении вытяжек?

Как правило, используют круглые бумажные беззольные (масса золы при сжигании меньше 0,0001 г) фильтры. Выпускаются фильтры диаметром 5,5; 7; 9; 11; 15 и 18 см с разным диаметром пор. Пачки фильтров обернуты лентами разного цвета. Цвет лент характеризует диаметр пор фильтров и скорость фильтрации (табл. 1.1.).

Таблица 1.1. Характеристика бумажных фильтров.

Цвет ленты	Диаметр пор, мкм	Скорость фильтрации, тип осадка
Красный или черный зольный	10	Быстрофильтрующие для аморфных или грубых осадков
Белый	3 - 3,5	Среднефильтрующие для крупных осадков
Синий	1-2,5	Медленнофильтрующие для мелкокристаллических осадков
Зеленый	Менее 1	Медленнофильтрующие для мелкодисперсных осадков
Желтый	Менее 1	Обезжиренные быстрофильтрующие для масло- и жиропродуктов

1.13. В каких случаях в химическом анализе почв при фильтровании используют складчатые фильтры?

Складчатые фильтры при получении вытяжек используют в тех случаях, когда на фильтр одновременно переносят практически весь объем почвенной суспензии, предназначенной для фильтрования, например, при получении водных вытяжек из почв. Во всех тех случаях, когда определяемые компоненты (например, обменные катионы) извлекают из почв многократной обработкой навески почвы экстрагирующим (вытесняющим) раствором с последующим переносом надосадочной жидкости на фильтр по стеклянной палочке, используют гладкие (нескладчатые) фильтры, плотно прилегающие к воронке.

1.14. Что называют гигроскопической влажностью почвы?

Гигроскопической влажностью называют содержание воды в почве, находящейся в равновесии с окружающим её воздухом, то есть это влажность воздушно-сухой почвы.

1.15. Почему результаты анализа почв выражают на почву, не содержащую гигроскопической влаги?

Гигроскопическая влажность зависит от гранулометрического и минералогического состава почв, а также от условий, в которых почвенные пробы хранятся. Чтобы результаты анализа разных почв были сопоставимы, их выражают на почвы, не содержащие гигроскопическую влагу.

1.16. Как определяют содержание гигроскопической влаги?

Содержание гигроскопической влаги оценивают по потере массы навеской воздушно-сухой почвы при её высушивании при 105 °С. Почву, не содержащую гигроскопической влаги, часто условно называют *сухой*, *высушенной*, или *абсолютно-сухой*. В настоящем издании такую почву будем называть *сухой*.

1.17. Как рассчитывают массовые доли (W,%) гигроскопической влаги?

При расчете гигроскопической влаги за 100% принимают массу высушенной при 105 °С почвы.

1.18. Как, зная массовую долю (%) гигроскопической влаги и массу воздушно-сухой почвы, рассчитать массу высушенной почвы?

Для этого массу воздушно сухой почвы нужно умножить на коэффициент: $K_w = 100/100+W$, где W – гигроскопическая влажность, %.

1.19. Как результат анализа, выраженный на воздушно сухую почву, пересчитать на почву высушенную?

Для этого результат, выраженный на воздушно сухую почву, нужно умножить на коэффициент: $K_w^1 = 100+W/100$, где W – гигроскопическая влажность, %.

Глава 2.

ПОЧВЕННЫЕ ПРОБЫ, ИХ ПРЕДСТАВИТЕЛЬНОСТЬ, ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

2.1. Что понимают под первичной почвенной пробой?

Первичной называют почвенную пробу, отобранную для анализа в поле из почвенного разреза, из пахотного слоя, из объекта модельного опыта и пр. и высушенную до воздушно-сухого состояния. Часто первичную пробу называют *почвенным образцом*.

2.2. Что понимают под средней лабораторной почвенной пробой?

При большой массе первичной почвенной пробы ее можно уменьшить *квартованием*, деля пробу по диагоналям на 4 части. Две противоположно расположенные части используют в качестве *средней лабораторной пробы*. При необходимости квартование повторяют. Из средней пробы удаляют крупные корни и включения.

2.3. Что понимают под аналитической почвенной пробой?

Аналитической называют почвенную пробу, используемую для определения одного или нескольких показателей свойств почв. Аналитическую почвенную пробу составляют из большого числа порций средней лабораторной пробы, взятых произвольно из разных ее участков.

Как правило, среднюю пробу распределяют ровным слоем на листе бумаги, делят на квадраты со стороной 3-4 см. Из каждого квадрата на всю глубину слоя отбирают шпателем небольшое количество почвы и из этих порций составляют аналитическую почвенную пробу.

2.4. Что понимают под репрезентативностью или представительностью почвенных проб?

Репрезентативными или представительными считают пробы, состав которых соответствует составу горизонта или слоя исходной почвы (для первичной пробы), или составу первичной пробы (для аналитических проб).

2.5. Что такое ошибка репрезентативности?

Ошибка репрезентативности (или представительности) характеризует степень отклонения свойств анализируемой пробы от свойств объекта, который данная проба представляет. Ошибка репрезентативности уменьшается с уменьшением размера частиц аналитической пробы и с увеличением массы навески.

2.6. Как подготовить аналитическую пробу для определения органического углерода и азота?

Среднюю лабораторную почвенную пробу делят на квадраты и из каждого квадрата берут шпателем небольшое количество почвы. Из взятой таким образом аналитической пробы пинцетом тщательно отбирают корешки и другие органические остатки, измельчают в ступке и просеивают сквозь сито с отверстиями диаметром 0,25 мм. Измельчение и просеивание осуществляют до тех пор, пока все почвенные частицы не пройдут сквозь сито.

2.7. Каким образом получают аналитическую пробу для определения рН, обменных катионов, легкорастворимых солей и других анализов?

После взятия аналитической пробы на углерод и азот оставшуюся часть средней лабораторной почвенной пробы измельчают в фарфоровой ступке и просеивают сквозь сито с отверстиями диаметром 1 мм.

2.8. Как готовят аналитическую почвенную пробу для валового анализа минеральной части почв?

Почву, просеянную сквозь сито с отверстиями диаметром 1 мм, распределяют на листе бумаги, делят на квадраты, берут из каждого квадрата небольшое количество почвы, которую затем растирают в агатовой, халцедоновой или яшмовой ступке до состояния пудры (в этом состоянии почва не царапает кожу руки).

Глава 3.

ЕДИНИЦЫ ВЕЛИЧИН И РАСЧЕТЫ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПОЧВ

3.1. Единицы какой системы используют в настоящее время для выражения результатов анализа почв?

Для представления результатов анализа почв используют единицы Международной системы единиц (SI, СИ), которая была принята в 1961 году XI Генеральной конференцией по мерам и весам.

3.2. Какие основные единицы системы СИ используют при представлении результатов химического анализа почв?

При выражении результатов химического анализа почв обычно используют единицы массы и единицы количества вещества.

3.3. Какие единицы массы включает система СИ?

В качестве единицы массы в СИ принят килограмм (кг), его дольными единицами являются грамм (г, 10^{-3} кг), миллиграмм (мг, 10^{-6} кг, 10^{-3} г), микрограмм (мкг, 10^{-9} кг, 10^{-6} г, 10^{-3} мг).

3.4. Какие единицы количества вещества включает система СИ?

Основной единицей количества вещества в СИ является моль (моль), в качестве его дольных единиц используют децимоль (дмоль), сантимоль (смоль), миллимоль (ммоль). Они соответственно составляют десятую, сотую и тысячную долю моля.

3.5. Каким образом единица моль характеризует количество вещества системы?

Единица моль соответствует такому количеству вещества системы, которое состоит из столько же структурных элементов, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода-12. Число атомов в 0,012 кг, или в 1 моле ^{12}C , соответствует числу Авогадро ($6,022 \dots \cdot 10^{23}$).

3.6. Для оценки количества вещества каких компонентов используют моль и его дольные единицы?

Моль и его дольные единицы используют для оценки количества вещества любых структурных элементов: реальных (атомов, молекул, ионов) и условных, например, эквивалентов.

3.7. Что в соответствии с системой СИ понимают под эквивалентом?

В соответствии с СИ под эквивалентом понимают реальную (H^+ , HCO_3^- , OH^- , Cl^- , K^+) или условную ($1/2\text{Ca}^{2+}$, $1/3\text{Al}^{3+}$, $1/6\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) частицу, которая может присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях, одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях или одному заряду в ионообменных реакциях.

3.8. В каких единицах выражают количество вещества эквивалентов?

Поскольку эквивалент рассматривается как частица (реальная или условная), единицей количества вещества эквивалентов также является моль.

3.9. Какие единицы, включающие моль, используют для выражения результатов химического анализа почв ?

Используют единицы, показывающие количество вещества компонента (молекулярного соединения, иона, эквивалента) в единице массы почвы – моль/кг, смоль/кг, ммоль/100 г почвы.

3.10. Какое написание единиц используют, если оценивают количество вещества эквивалентов?

В этом случае можно: 1) указать состав эквивалента, например, отметив, что содержание эквивалентов обменного кальция ($1/2\text{Ca}^{2+}$) в ППК составляет 5 ммоль на 100 г почвы; 2) не приводить состав эквивалента, а указать, что с помощью единицы моль оценивается количество вещества именно эквивалента - например содержание обменного кальция составляет 5 ммоль(экв)/100 г почвы (буквы «экв» в скобках указывают, что речь идет

именно о количестве вещества эквивалентов); 3) если оценивается количество вещества эквивалента, имеющего заряд, например иона, то в скобках вместо букв "экв" допустимо поместить знак заряда - ммоль(+) или ммоль(-)/ 100 г почвы.

В англоязычной литературе в настоящее время при оценке количества вещества эквивалентов используют обозначение mol_c, оно соответствует всем приведенным выше обозначениям количества вещества эквивалентов. Подстрочный индекс «с» (charge – заряд) показывает, что единица моль относится к любой отрицательно или положительно заряженной частице – эквиваленту.

3.11. Что понимают под молярной массой вещества?

Молярная масса вещества является производной единицей системы СИ, обозначается символом «*M*» и показывает число граммов, приходящееся на моль вещества (грамм на моль, г/моль; грамм на миллимоль, г/ммоль). Например, молярная масса ионов кальция Ca²⁺ составляет 40 г/моль или 0,040 г/ммоль, молярная масса эквивалента кальция ½Ca²⁺ составляет 20 г/моль или 0,020 г/ммоль.

3.12. Каким образом с помощью величины молярной массы перейти от результатов, выраженных числом миллимолей эквивалентов, к результатам, выраженным в единицах массы или в массовых долях (%) компонента?

Для перевода результата анализа, выраженного числом миллимолей эквивалентов компонента в 100 г почвы в результат, выраженный в массовых долях (%) компонента, необходимо число миллимолей эквивалентов умножить на молярную массу эквивалента. Например, если содержание кальция, перешедшего в водную вытяжку составляет 5 ммоль(экв) в 100 г почвы, 5 ммоль(экв) умножают на *M* эквивалента кальция 0,02 г/ммоль, получая при этом 0,1 г в 100 г почвы или 0,1%.

3.13. Как перейти от результата анализа, выраженного в единицах массы или в массовых долях (%) к результату выраженному числом миллимолей эквивалентов в 100 г почвы?

В этом случае массовую долю нужно разделить на молярную массу эквивалента: $0,1 \% (0,1 \text{ г} / 100 \text{ г}) : 0,02 \text{ г/ммоль (экв)} = 5 \text{ ммоль(экв)/100 г}$.

3.14. Что понимают под молярной концентрацией раствора?

Молярная концентрация также является производной единицей СИ и показывает число молей или долю моля вещества, содержащуюся в литре раствора. Сокращенно молярную концентрацию обозначают буквой «М». Например, 1 М раствор соляной кислоты содержит в одном литре 1 моль HCl.

3.15. Что понимают под нормальным раствором?

В соответствии с СИ и рекомендациями ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии) нормальным считают раствор, концентрация которого выражена числом молей эквивалентов вещества в 1 литре раствора.

3.16. Каким символом обозначают нормальные растворы?

Комиссия по терминологии Научного совета АН СССР по аналитической химии отмечала, что широко используемое до введения СИ обозначение нормальных растворов символом «н.» может быть сохранено, например вместо $c \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,1 \text{ М}$ или $c \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,1 \text{ моль/л}$ можно написать 0,1 н. H₂SO₄.

3.17. Какие единицы использовали для выражения эквивалентных соотношений веществ и результатов анализа до введения СИ?

С этой целью вместо единиц количества вещества использовали единицы массы, такие как *грамм-* и *миллиграмм-эквивалент* (*г-экв* и *мг-экв*). В настоящее время использование таких единиц *не допускается*.

3.18. Как соотносятся величины (результаты анализа), выраженные в единицах СИ и единицах, рассматриваемых в п. 3.17.?

Результаты, выраженные в миллиграмм-эквивалентах на 100 г (мг-экв/100 г), в миллимолях эквивалентов на 100 г почвы (ммоль(экв)/100 г) и в сантимольях эквивалентов на килограмм почвы (смоль(экв)/кг) численно равны.

3.19. На чем основаны расчеты в титриметрических методах анализа?

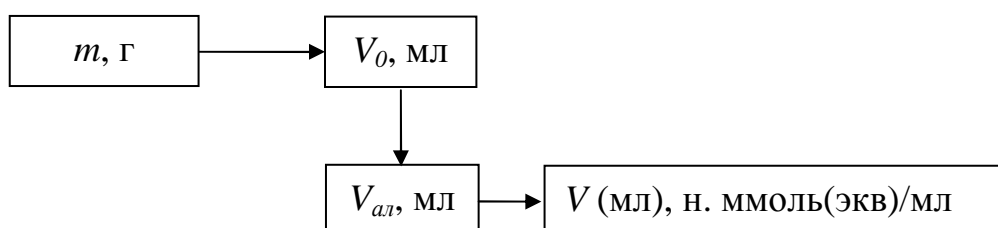
При любом способе титрования в точке эквивалентности число молей эквивалентов титранта равно числу молей эквивалентов взаимодействующего с ним определяемого вещества ($V_1 \cdot c_1 = V_2 \cdot c_2$). Это соотношение лежит в основе расчетов в титриметрическом анализе. Основы титриметрических методов см. в главе 4.

3.20. Какие исходные величины используют для расчетов в титриметрических методах?

Исходными величинами для расчетов в титриметрическом анализе являются: объем (V) и концентрация титранта (M или n .); общий объем анализируемого раствора (V_o) и его аликвота (часть раствора, взятая для анализа) ($V_{ал}$); навеска почвы, взятая для анализа (m).

3.21. Как целесообразно схематически выражать условия задачи и ход расчета в титриметрии?

Для правильного составления расчетных уравнений условия анализа и ход расчета удобно представить в виде схемы, в которой отражены основные этапы анализа от взятия навески до получения конечного результата:



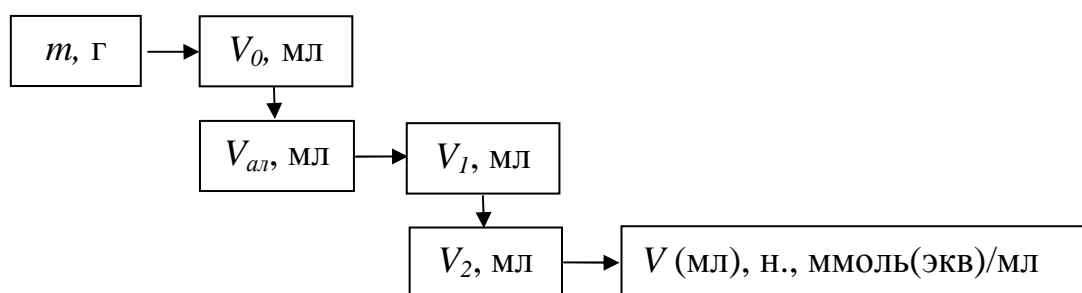
3.22. Как составить уравнение расчета?

Составление уравнения начинают с расчета количества вещества титранта, которое численно равно количеству вещества определяемого компонента в аликвоте ($V_{ал}$). Разделив полученный результат на $V_{ал}$, находим количество вещества в одном миллилитре анализируемого раствора. Умножив полученный результат на общий объем этого раствора (V_0), получаем количество вещества определяемого компонента во всем объеме анализируемого раствора или в массе навески почвы. Разделив полученный результат на массу навески, находим количество вещества компонента в одном грамме почвы, а умножив на 100, получаем искомый результат – количество вещества определяемого компонента в 100 г почвы (X):

$$X, \text{ ммоль(экв)/100 г} = \frac{V \cdot n \cdot V}{V_{ал} \cdot m} \cdot 100.$$

3.23. Как составить схему и расчетное уравнение, если в процессе анализа проводят разбавление анализируемого раствора?

При разбавлении анализируемого раствора расчет выглядит следующим образом:



$$X, \text{ ммоль(экв)/ 100 г} = \frac{V \cdot n \cdot V_0 \cdot V_1}{V_{ал} \cdot V_2 \cdot m} \cdot 100,$$

где V_1 – объем колбы, в которую помещают аликвоту $V_{ал}$ для разбавления, V_2 – объем разбавленного раствора, взятый для титрования.

3.24. Как изменится уравнение расчета, если используется метод обратного титрования?

Если при анализе используется не прямой метод титрования, а метод титрования по остатку (метод обратного титрования), то общий ход рассуждений остается прежним, а в уравнениях вместо произведения $V \cdot n$ (объема титранта, умноженного на его концентрацию) вводят величину, равную разности между количеством миллимолей эквивалентов ($V_1 \cdot n_1$) реагента, введенного в анализируемый раствор в избытке и количеством миллимолей эквивалентов титранта ($V_2 \cdot n_2$), затраченных на взаимодействие с непрореагировавшим остатком реагента. В этом случае уравнение расчета будет иметь вид:

$$X, \text{ ммоль(экв)/ } 100 \text{ г} = \frac{(V_{1н.1} - V_{2н.2}) \cdot V_o}{V_{ан} \cdot m} \cdot 100.$$

3.26. На чем основаны расчеты в гравиметрическом методе анализа?

При анализе почв для выделения компонента используют осаждение или отгонку. Например, осаждение применяют при гравиметрическом определении в почвах кремния и полуторных оксидов; отгонку – при определении углерода, гигроскопической влаги, потери при прокаливании. Основы гравиметрического метода см. в главе 4.

3.27. Как рассчитать массовую долю определяемого компонента в гравиметрическом анализе?

Содержание определяемого компонента в почве рассчитывают по массе осадка, летучего соединения или по уменьшению массы навески. Для этого необходимо знать массу навески и массу осадка или летучего компонента. Если массовую долю определяемого компонента обозначить символом X , массу осадка - m_o , навеску почвы - m , то уравнение для расчета результата анализа в процентах будет иметь вид:

$$X, \% = \frac{m_o \cdot 100}{m}$$

Глава 4.

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

4.1. Что называют методом измерения в химическом анализе почв?

Методом измерения называют совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов химического анализа с известной точностью (ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002). Применительно к химическому анализу почв, под методом измерения будем понимать метод количественного химического анализа (КХА), используемый для определения концентрации *аналита* (интересующего нас компонента - химического элемента, соединения или группы соединений) непосредственно в почве, или в выделенной из почвы жидкой фазе.

4.2. Что такое аналитический сигнал?

Любой метод КХА основан на получении, измерении и интерпретации отклика используемого *средства измерения* (весы, бюретка, рН-метр, спектрометр и т. д.) на содержание в пробе аналита. Сигнал, получаемый со средства измерения (в единицах массы, объёма, силы тока, оптической плотности и т. д.), дающий информацию о химическом составе вещества, называется *аналитическим сигналом*.

4.3. Что называют градуировочной зависимостью?

Функциональная зависимость аналитического сигнала от концентрации аналита, используемая при проведении измерения, называется *градуировочной зависимостью*. Процесс установления градуировочной зависимости (построение графика или нахождение уравнения) называется *градуировкой*.

4.4. Чем руководствуются при выборе метода измерения или метода КХА для химического анализа почв?

Правильный выбор метода измерения при проведении химического анализа почв является обязательным условием получения приемлемого

результата анализа и должен основываться на приведенных ниже требованиях. В зависимости от поставленной химико-аналитической задачи и возможностей аналитической лаборатории, приоритет этих требований может быть различным, однако учтены должны быть все из них:

1. Чувствительность метода.
2. Динамический диапазон определяемых концентраций.
3. Точность метода.
4. Наличие в лаборатории необходимых реактивов, химической посуды, средств измерения и прочих условий для выполнения анализа.
5. Трудоёмкость метода и требования к квалификации аналитика.
6. Производительность метода.
7. Стоимость выполнения анализа.

4.5. Что понимают под чувствительностью метода измерения?

Чувствительность является важнейшей характеристикой метода и представляет собой изменение аналитического сигнала, происходящее на вызывающее его изменение концентрации аналита. Чем большее изменение аналитического сигнала соответствует одному и тому же изменению концентрации, тем выше чувствительность. Высокая чувствительность метода измерения позволяет определять низкие содержания веществ в почве и делает возможным более достоверное сравнение результатов анализа различных проб.

4.6. Какие требования предъявляют к чувствительности методов измерения?

Чувствительность метода измерения должна соответствовать уровню содержания в почве определяемых компонентов. В противном случае возможно их необнаружение. Это имеет наибольшее значение при почвенно-экологическом мониторинге и контроле химического загрязнения почв. Чувствительность применяемых для этих целей методов химического анализа должна соответствовать требованиям Государственного стандарта.

Например, при проведении почвенно-экологических исследований в соответствии с ГОСТ 17.4.3.03-85 метод химического анализа должен обеспечивать определение содержания загрязняющего вещества в почве на порядок меньше действующего предельно-допустимого количества (ПДК или ОДК).

4.7. С помощью каких показателей оценивают чувствительность аналитических методов?

Чувствительность обычно оценивают с помощью таких показателей, как *предел обнаружения* и *предел количественного измерения*. Если при выполнении количественных измерений используется графическое представление градуировочной зависимости, то чувствительность можно оценить по тангенсу угла наклона градуировочной прямой к оси абсцисс.

4.8. Что такое предел обнаружения?

Пределом обнаружения (ПО, detection limit, DL) называют минимальную концентрацию аналита, достоверно отличимую от фоновых колебаний аналитического сигнала при заданном уровне доверительной вероятности (обычно 95%). Проведение анализа на уровне предела обнаружения не позволяет выяснить, в каком количестве анализируемое вещество содержится в пробе, а только даёт нам информацию о том, что оно там содержится. Как правило, пределом обнаружения считают величину, соответствующую трёхкратному стандартному отклонению аналитического сигнала при анализе фоновой пробы (имеющей сходный с анализируемыми пробами матричный состав, но не содержащей аналит). Чем ниже предел обнаружения, тем чувствительнее метод измерения.

4.9. Что такое предел количественного измерения?

Пределом количественного измерения (ПКИ, limit of quantitation, LQ) называют минимальную концентрацию аналита, которая может быть количественно определена при заданном уровне значимости. Как правило,

ПКИ соответствует десятикратной величине стандартного отклонения аналитического сигнала при анализе фоновой пробы.

4.10. Что такое динамический диапазон метода измерения?

Так как содержание любых химических элементов и их соединений в почвах может варьировать в достаточно широких пределах, большое значение имеет не только нижняя граница этого диапазона, определяемая чувствительностью метода, но и верхняя его граница. Полную характеристику возможности аналитического метода определять не только самые низкие, но и самые высокие концентрации аналита даёт *динамический диапазон*, представляющий собой десятичный логарифм отношения максимальной определяемой концентрации аналита к минимальной. Градуировочная зависимость между аналитическим сигналом и содержанием аналита в пробе должна соблюдаться во всём динамическом диапазоне.

Динамический диапазон изменяемых концентраций аналита, характерный для данного метода измерения, должен соответствовать диапазону содержания этого вещества в исследуемых почвах. Это соответствие обеспечивает выполнение анализа в оптимальных условиях без трудоёмких и вносящих дополнительную погрешность процедур концентрирования или разбавления анализируемой пробы.

4.11. Что такое погрешность (неопределённость) измерения?

Результат выполнения *любого* химического анализа несёт в себе некоторую долю неопределённости (или погрешности), связанную со многими случайными и систематическими факторами (состояние оборудования, условия проведения анализа, человеческий фактор и т. д.). Методов химического анализа, полностью лишенных каких-либо погрешностей, не существует. Погрешность метода химического анализа складывается из погрешности, возникающей на стадии выделения из почвы анализируемого вещества (пробоподготовки), и погрешности, связанной с используемым методом измерения. С другой стороны, погрешность может

иметь как случайный, так и систематический характер. Погрешность является характеристикой точности измерения.

4.12. Какие требования предъявляются к точности методов измерения?

При выполнении химического анализа почв необходимо подбирать и использовать такой метод, точность которого не мешает получению достоверных сведений о химическом составе анализируемых почв.

Например, при проведении почвенно-экологических и мониторинговых исследований в соответствии с ГОСТ 17.4.3.03-85, при определении содержания в почве загрязняющих веществ предельное значение относительной погрешности результатов анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должно превышать 30%. Методы количественного химического анализа, не обеспечивающие такой уровень относительной погрешности, не допускаются для использования в целях почвенно-экологического мониторинга.

4.13. Что такое точность метода измерения?

Точность измерений – это качество измерений, отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины.

В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, точность метода измерения характеризуется такими понятиями, как «*правильность*» и «*прецизионность*».

4.14. Что понимают под правильностью метода измерения?

Правильность метода характеризует степень близости среднего значения, полученного в результате многократных измерений содержания аналита в одной и той же пробе, к принятому опорному значению. Правильность метода определяют при анализе стандартных почвенных образцов (ГСО, ОСО и т. д.), химический состав которых достоверно известен. Показателем правильности является величина *систематической погрешности*.

4.15. Что такое систематическая погрешность измерения?

Под систематической погрешностью измерения понимают разность между результатом измерения и истинным (или принятым опорным) значением. Причиной возникновения систематической погрешности является неполный учёт всех факторов, влияющих на величину аналитического сигнала в используемом методе измерения, техническое несовершенство метода или неправильная настройка оборудования. Кроме того, возможны химические причины возникновения систематической погрешности – например, неполное переведение аналита в раствор при пробоподготовке или взаимное влияние различных веществ друг на друга, мешающее их количественному определению.

4.16. Что понимают под прецизионностью измерений?

Прецизионность характеризует степень близости результатов многократных измерений одной и той же пробы друг к другу, то есть изменчивость повторяющихся измерений. Как правило, прецизионность выражают величинами стандартных отклонений от среднего значения результата анализа, определяемыми в различных регламентированных условиях.

4.17. Какие существуют условия оценки прецизионности измерений?

Существуют два условия оценки прецизионности, дополняющие друг друга – *условия повторяемости* и *условия воспроизводимости*.

4.18. Что такое повторяемость результатов измерений?

Повторяемость (сходимость) результатов анализа – это прецизионность измерений, определяемая в условиях *минимальной изменчивости результатов*. Это значит, что анализ выполняется в одной и той же лаборатории, одним аналитиком на одном и том же одинаково настроенном оборудовании при одинаковых условиях окружающей среды в пределах короткого промежутка времени.

Результаты повторных измерений одной и той же пробы, полученные в условиях повторяемости, характеризуются меньшими стандартными отклонениями, чем полученные в условиях воспроизводимости.

4.19. Какими показателями оценивают повторяемость результатов измерений?

Повторяемость результатов измерений оценивают двумя показателями, которые указываются в описании *методики выполнения измерения* (МВИ) или могут быть рассчитаны при выполнении анализа:

1. Стандартное отклонение повторяемости (сходимости) – стандартное (среднеквадратичное) отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости.

2. Предел повторяемости (сходимости) – значение, которое с доверительной вероятностью 95% меньше либо равно абсолютной величине разности между результатами двух измерений, полученных в условиях повторяемости.

4.20. Что такое воспроизводимость результатов?

Воспроизводимость – это прецизионность, определяемая в условиях *максимальной изменчивости результатов*. Это подразумевает выполнение анализа аналогичных проб в разных лабораториях, на разном оборудовании, в разных условиях окружающей среды и т. д.

4.21. Какими показателями оценивают воспроизводимость результатов измерений?

Воспроизводимость результатов измерений оценивают двумя показателями, которые указываются в описании МВИ или могут быть рассчитаны при выполнении анализа:

1. Стандартное отклонение воспроизводимости – стандартное (среднеквадратичное) отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

2. Предел воспроизводимости – значение, которое с доверительной вероятностью 95% меньше либо равно абсолютной величине разности между результатами двух измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

4.22. Какие методы анализа называют классическими химическими, а какие - инструментальными?

Классическими химическими методами принято называть *титриметрические* и *гравиметрические* методы анализа. Название возникло при появлении и начале массового использования более современных *инструментальных* методов анализа (спектральных, электрохимических и т. д.), требующих специального оборудования. Первоначально считалось, что для классических методов никакого специального оборудования (кроме весов и мерной посуды) не нужно и анализ может быть выполнен в любой лаборатории. Однако в последние десятилетия появились комбинированные методы анализа, использующие специальное оборудование (например, потенциометрическое титрование), а также различные приборы и приспособления, автоматизирующие выполнение титриметрического и гравиметрического анализа (например, автоматические титраторы и установки для сплавления). Это приводит к стиранию границ между этими двумя группами методов и в настоящее время рассматривать различия между ними можно только лишь в историческом аспекте.

4.23. На чём основаны гравиметрические методы анализа?

Гравиметрические методы анализа основаны на выделении вещества в чистом виде и точном определении его массы взвешиванием. Чаще всего проводят осаждение аналита. Реже его выделяют в виде летучего соединения (метод отгонки).

4.24. Каковы недостатки гравиметрических методов анализа?

Недостатком гравиметрических методов является длительность определения. Главный же недостаток связан со сложным составом почвы и заключается в неселективности данного метода. Реакции осаждения аналита,

за редким исключением, обычно являются неспецифичными. Поэтому определяемое вещество должно быть отделено от примесей. Это ограничивает применимость метода для анализа почв.

4.25. Из каких этапов состоит гравиметрический анализ?

Гравиметрическое определение состоит из нескольких этапов:

1. Осаждение соединения, содержащего аналит (*осаждаемой формы*).
2. Отделение осадка от раствора фильтрованием или центрифугированием.
3. Промывание осадка для удаления надосадочной жидкости и адсорбированных или соосаждённых примесей.
4. Высушивание осадка при низкой температуре для удаления воды или прокаливание при высокой температуре для превращения его в более подходящую для взвешивания *гравиметрическую форму*.
5. Взвешивание полученного осадка.

4.26. Каковы требования к осаждаемой форме аналита?

1. Аналит должен выпадать в осадок количественно. Осаждение считается количественным, когда остаточное количество осаждаемого вещества, оставшееся в растворе, лежит за пределами чувствительности взвешивания на аналитических весах (0,0001 г).
2. Осадок должен выделяться в форме, удобной для его отделения от раствора и промывания, и по возможности быть крупнокристаллическим, если он кристаллический, или хорошо скоагулированным, если он аморфен.
3. Осадок должен не содержать посторонних примесей.

4.27. Каковы требования к гравиметрической форме аналита?

1. Гравиметрическая форма аналита должна быть стехиометрическим соединением известного состава.
2. Она должна быть устойчива в течение времени выполнения анализа к факторам внешней среды.
3. Желательно, чтобы значение гравиметрического фактора (отношение молекулярной массы

аналита к молекулярной массе его гравиметрической формы) было минимальным для снижения относительной погрешности результата анализа.

4.28. На чём основаны титриметрические методы анализа?

Титриметрические (или объемные) методы анализа основаны на титровании – точном измерении объема раствора с известной концентрацией реактива (*титранта*), требующегося для реакции с данным количеством аналита. Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах ($\nu_1 = \nu_2$). Так как $\nu = cV$, где c – молярная концентрация эквивалентов вещества, а V – объем, в котором растворено вещество, то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение: $c_1V_1 = c_2V_2$. Следовательно, можно найти неизвестную концентрацию одного из веществ, если известны объем его раствора и объем и концентрация прореагировавшего с ним вещества: $c_2 = c_1V_1/V_2$.

4.29. Как определяют конечную точку титрования?

Чтобы зафиксировать конец реакции, протекающей между титрантом и анализируемым раствором, который называют *точкой эквивалентности* (ТЭ), титрант постепенно, небольшими порциями, добавляют к раствору определяемого вещества. Этот процесс называют *титрованием*. Экспериментально конец титрования устанавливают по изменению цвета индикатора или какого-либо свойства раствора (рН, ОВП, оптическая плотность, образование осадка и т. д.). Эта точка, называемая *конечной точкой титрования* (КТТ), в общем случае может и не совпадать с теоретически рассчитанной ТЭ, но должна находиться к ней настолько близко, чтобы не вносить в анализ существенной погрешности.

КТТ может быть определена либо визуально, либо с помощью инструментальных методов (при использовании автоматических титраторов). инструментальное определение КТТ повышает точность и скорость выполнения анализа.

4.30. Какие требования предъявляют к реакции титрования?

Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям: 1) быть стехиометрической; 2) протекать быстро; 3) протекать количественно, поэтому константа равновесия реакции должна быть высокой; 4) должен существовать доступный способ установления КТТ.

4.31. Какие существуют способы выполнения титрования?

По способу выполнения различают *прямое, обратное титрование и титрование заместителя*. При *прямом титровании* титрант непосредственно добавляют к титруемому веществу. Такой способ применим только при выполнении всех требований, перечисленных выше.

Если скорость реакции мала, или не удается подобрать индикатор, или наблюдаются побочные эффекты, например, потери определяемого вещества вследствие летучести, можно использовать прием *обратного титрования*: добавить к определяемому веществу заведомый избыток титранта, довести реакцию до конца, а затем найти количество непрореагировавшего титранта титрованием его другим реагентом с известной концентрацией.

Если прямая реакция титранта с анализируемым раствором нестехиометрична или протекает медленно, можно использовать *титрование заместителя*. Для этого проводят стехиометрическую реакцию аналита с вспомогательным реагентом, а получающийся в эквивалентном количестве продукт оттитровывают подходящим титрантом.

4.32. Какие виды титрования чаще всего используют в химическом анализе почв?

В химическом анализе почв чаще всего используют *кислотно-основное, окислительно-восстановительное, осадительное и комплексонометрическое* титрование.

4.33. Для чего используют кислотно-основное титрование в химическом анализе почв?

Кислотно-основное титрование используют для определения концентрации кислот и оснований. В химическом анализе почв этот вид титрования чаще всего используют для определения щелочности и кислотности почв, а также в качестве завершающей стадии различных других методов анализа (например, определение азота по Къельдалю, определение ёмкости катионного обмена по Бобко-Аскинази-Алёшину).

4.34. Что такое кривая титрования?

В случае кислотно-основного титрования кривая титрования представляет собой графическое выражение зависимости степени оттитрованности раствора от рН.

4.35. Что такое степень оттитрованности раствора?

Под степенью оттитрованности раствора понимают отношение концентрации добавленного в систему титранта к концентрации титранта в ТЭ.

4.36. Чему соответствуют скачки на кривых титрования?

Скачки (резкое изменение рН системы) на кривых титрования соответствуют точкам эквивалентности. Чем сильнее титруемая кислота или основание, тем сильнее происходит изменение рН и тем отчётливее скачек. Существование скачков позволяет определить ТЭ и КТТ.

4.37. Каковы особенности использования индикатора в кислотно-основном титровании?

Кислотно-основные индикаторы – это органические красители, меняющие свою окраску в зависимости от величины рН. Это связано с тем, что индикаторы в растворе могут существовать в двух различающихся по окраске формах – кислотной и основной. Форма существования индикатора в растворе определяется величиной рН и константой кислотности индикатора K_i , которая представляет собой отношение концентраций кислотной и

основной форм индикатора в условиях равновесия. При $pH < -\lg K_i$ в растворе преобладает кислотная форма индикатора, а при $pH > -\lg K_i$ – основная форма.

Человеческий глаз способен различать переход окраски, когда концентрация двух окрашенных форм индикатора изменяется от 1:10 до 10:1. Применительно к двухцветным кислотно-основным индикаторам это означает, что интервал pH перехода окраски индикатора составляет $-\lg K_i \pm 1$. Значения K_i для различных индикаторов приводятся в химических справочниках.

4.38. Какие условия необходимо соблюдать при проведении кислотно-основного титрования?

Титрование ведут до КТТ, которую определяют по скачку на кривой титрования. Для нахождения скачка используют индикаторы или измеряют pH системы. Правильный выбор индикатора является главным условием успешного проведения анализа. Область pH перехода окраски индикатора должна соответствовать значению pH в ТЭ. При титровании сильной кислоты сильной щелочью (и наоборот), когда скачок pH в ТЭ большой, можно использовать любой индикатор, меняющий окраску в интервале pH от 4 до 10. При титровании слабых кислот сильными основаниями (например, при определении обменной и общей потенциальной кислотности почв) необходимо использовать индикаторы, изменяющие окраску в щелочной среде (например, фенолфталеин). При титровании слабых оснований сильными кислотами (например, при определении гидрокарбонатной щелочности) индикатор должен изменять окраску в кислой среде (например, метиловый оранжевый).

4.39. Что такое окислительно-восстановительное титрование?

Окислительно-восстановительное титрование используют для нахождения концентрации аналитов с переменной валентностью. При титровании происходит окисление аналита и восстановление титранта (или наоборот), сопровождающееся изменением окраски специального

окислительно-восстановительного индикатора, по которому определяют КТТ.

4.40. Для чего используют окислительно-восстановительное титрование в химическом анализе почв?

Главная область применения окислительно-восстановительного титрования – определение содержания углерода органических соединений по методу Тюрина. Кроме того, эти методы используют для определения окисляемости и химического потребления кислорода (ХПК) при анализе почвенных растворов и природных вод.

4.41. Каким образом определяют КТТ при окислительно-восстановительном титровании?

В ходе окислительно-восстановительного титрования происходит постепенное изменение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) системы. В ТЭ наблюдается его резкий скачок. Для определения КТТ ОВП можно измерить непосредственно. Если одна из форм веществ, участвующих в ОВ-реакциях, интенсивно окрашена (например, ион MnO_4^-), возможна визуальная индикация КТТ без использования дополнительных средств. Однако наиболее общим приёмом является использование окислительно-восстановительных индикаторов. Данные индикаторы могут существовать в различно окрашенных окисленной и восстановленной формах. Если ОВП реакции окисления-восстановления индикатора соответствует ОВП реакции, происходящей при титровании, то изменение окраски раствора позволит зафиксировать КТТ.

4.42. Что такое комплексометрическое титрование?

Комплексометрическим называют вид титрования, применяемый для определения концентрации в растворе ионов металлов, где в качестве титранта используют раствор комплексона III (ЭДТА).

4.43. Что такое комплексон III и как он реагирует с ионами металлов?

Комплексон III – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), торговое название - *трилон Б*. ЭДТА реагирует с ионами металлов в соотношении 1:1 независимо от их заряда с образованием *комплексонатов* - устойчивых циклических хелатных комплексов.

Устойчивость образующихся комплексонатов неодинакова. Константы устойчивости комплексонатов металлов можно найти в химических справочниках.

4.44. В каких целях используют комплексонометрическое титрование в химическом анализе почв?

Комплексонометрическое титрование является универсальным методом определения большого набора химических элементов. В химическом анализе почв метод используется для определения кальция и магния в водных вытяжках и в составе обменных катионов, для определения железа, алюминия в валовом анализе, для определения различных форм соединений железа в почве в некоторых других случаях.

4.45. Какие условия необходимо соблюдать при проведении комплексонометрического титрования?

Результат комплексонометрического определения любого химического элемента подвержен мешающему влиянию ряда факторов, которые должны быть обязательно учтены перед выполнением анализа:

1. Определяемый элемент должен образовывать с ЭДТА устойчивые комплексы: титрование возможно, если эффективная константа устойчивости превышает 10^7 .

2. При анализе раствора, содержащего ионы нескольких металлов, их раздельное определение возможно, если эффективные константы устойчивости различаются более, чем в $10^4 - 10^5$ раз.

3. Имеются подходящие индикаторы.

4. Устранено мешающее влияние ионов других элементов.

4.46. Какие факторы влияют на устойчивость комплексонов металлов?

Прежде всего, устойчивость комплексов определяется строением иона металла. Ионы поливалентных металлов, имеющие больший заряд, образуют более устойчивые комплексы, чем имеющие меньший заряд. При равенстве зарядов большую устойчивость имеют комплексоны металлов с более высокой атомной массой.

Большое влияние на устойчивость комплексонов оказывают кислотно-основные свойства системы:

1. При уменьшении рН системы устойчивость комплексов металлов с ЭДТА снижается. Это связано с протонированием ЭДТА, что снижает её реакционную способность по отношению к ионам металлов.

2. При увеличении рН для большей части катионов металлов наблюдается заметное снижение устойчивости комплексонов из-за образования гидроксокомплексов металлов. Это затрудняет взаимодействие металлов с ЭДТА.

Выполняя комплексонометрическое определение металлов, необходимо создавать в системе возможно более высокий уровень рН, не приводящий к образованию гидроксокомплексов и по возможности поддерживать его постоянным в ходе титрования. Это обеспечит образование наиболее устойчивых комплексов металла с ЭДТА и качественное проведение анализа.

4.47. Как определяют КТТ при комплексонометрическом титровании?

В ходе титрования при добавлении в систему ЭДТА концентрация незакомплексованного металла постепенно снижается. В КТТ наблюдается резкое падение этой концентрации до величины, определяемой константой устойчивости образовавшегося комплексона. Для того, чтобы зафиксировать этот скачок, используют специальные индикаторы, называемые *металлоиндикаторами*.

4.48. Что вызывает изменение окраски индикатора в КТТ?

Металлоиндикаторы – это органические красители, обладающие комплексообразующими свойствами. При этом индикатор в свободном состоянии и в виде комплекса с металлом имеет разную окраску. Обязательным условием использования индикатора является меньшая устойчивость его комплекса с металлом по сравнению с устойчивостью комплекса металла с ЭДТА. Кроме того, индикатор должен реагировать с ионами металла в том диапазоне рН, в котором происходит анализ.

Перед началом титрования к титруемому раствору добавляют индикатор. Появляющаяся при этом окраска связана с образованием окрашенного комплекса металла с индикатором. По мере добавления ЭДТА в ходе титрования происходит постепенное разрушение этого комплекса и образование более устойчивого комплекса металла с ЭДТА. В КТТ весь индикатор оказывается в свободном состоянии, что приводит к изменению окраски раствора.

4.49. С чем связано мешающее влияние ионов других элементов при комплексонометрическом титровании?

Комплексонометрическое титрование – малоселективный метод. Это значит, что без выполнения особых условий ЭДТА будет реагировать с ионами мешающих элементов, находящихся в анализируемом растворе. Те элементы, устойчивость комплексов с ЭДТА которых выше, чем у определяемого элемента, будут завышать результат анализа. Эта проблема особенно актуальна в химическом анализе почв, где всегда анализируют пробы, имеющие сложный полиэлементный состав. Поэтому перед выполнением комплексонометрического титрования необходимо устранить влияние мешающих компонентов. Кроме того (см. п. 4.56.), необходимо установить и поддерживать в титруемом растворе необходимый интервал рН.

4.50. Как устраняют влияние мешающих компонентов при проведении комплексонометрического титрования?

Для устранения влияния мешающих компонентов необходимо создать условия, препятствующие их взаимодействию с комплексоном и индикатором во время проведения титрования. Для этого их либо удаляют из системы (например, осаждением малорастворимого осадка), либо связывают в устойчивые соединения, не влияющие на ход титрования.

Так, при комплексонометрическом определении обменных кальция и магния в титруемом растворе могут присутствовать ионы Cu, Ni, Co, Zn и других тяжелых металлов. Для устранения их влияния в систему добавляют раствор сульфида или диэтилдитиокарбамината натрия, связывающие эти элементы в труднорастворимые или устойчивые комплексные соединения. Для устранения влияния Mn(IV) проводят его восстановление до Mn(II) с помощью солянокислого гидроксиламина. Mn(II), в отличие от Mn(IV), взаимодействует с сульфидом или диэтилдитиокарбаминатом натрия так же, как и другие тяжелые металлы. При определении валового содержания кальция и магния растворы, полученные при разложении почв, содержат также очень большое количество железа и алюминия. Для устранения мешающего влияния эти элементы осаждают в виде гидроксидов обработкой пробы аммиаком при нагревании.

При комплексонометрическом определении валового содержания железа в почвах создают такие условия проведения титрования (рН 1-1,5), при которых большинство других металлов либо вообще не реагирует с комплексоном, либо образует малоустойчивые комплексы и не влияет на результат анализа.

4.51. Какие из инструментальных методов используются в химическом анализе почв наиболее часто?

Чаще всего в химическом анализе почв используют электрохимические и спектральные инструментальные методы измерения. Это связано с тем, что

с их помощью возможно определение большинства наиболее часто используемых в почвоведении показателей химического состояния почв.

4.52. На чём основаны электрохимические методы измерения?

Электрохимические методы анализа основаны на оценке физических и химических процессов, протекающих в *электрохимической ячейке*, которая представляет собой анализируемый раствор с погруженными в него электродами. Любой электрический параметр (*напряжение, сила тока, электрическое сопротивление*), функционально связанный с концентрацией анализируемого раствора и поддающийся количественному измерению, может служить аналитическим сигналом.

4.53. Какие электрохимические методы используют в химическом анализе и как их можно классифицировать?

Все электрохимические методы могут быть разделены на прямые и косвенные. *Прямые методы* подразумевают непосредственное измерение аналитического сигнала и нахождение градуировочной зависимости между ним и концентрацией аналита. *Косвенные методы* являются методами титрования, в которых КТТ определяют электрохимическим способом (чаще всего используют потенциометрическое, кондуктометрическое и кулонометрическое титрование).

В зависимости от условий проведения анализа и измерения аналитического сигнала в электрохимической ячейке выделяют следующие методы:

1. *Потенциометрические методы (рН-метрия, ионометрия)* предполагают измерение напряжения на электродах в отсутствие тока, протекающего через ячейку.

2. *Вольтамперометрические методы (полярография, вольтамперометрия)* предполагают изучение зависимости силы тока от напряжения при протекании электрического тока через ячейку. При этом степень электролиза определяемого вещества пренебрежительно мала.

3. К методам, в которых электролиз аналита при протекании тока через ячейку проходит до его полного превращения в другое соединение, относят *электрогравиметрию* (взвешивание продукта электролиза) и *кулонометрию* (измерение количества электричества, затраченного на электролиз).

4. *Кондуктометрическими методами* оценивают способность анализируемого раствора проводить электрический ток.

4.54. На чём основаны потенциометрические методы?

Потенциометрические методы основаны на измерении напряжения на электродах электрохимической ячейки в отсутствие тока. При этом используют *индикаторный электрод*, селективный к определяемым ионам, и *электрод сравнения* (обычно хлорсеребряный). В некоторых случаях оба электрода могут быть объединены в один внешний корпус. Такая электродная система, называемая обычно *комбинированным электродом*, более удобна и часто применяется для измерения рН.

4.55. Какова отличительная особенность потенциометрических методов по сравнению со всеми остальными методами измерения?

Потенциометрическими методами измеряют не концентрацию, а активность ионов в растворе. Для того, чтобы перейти от активности к концентрации ионов определяемого элемента, необходимо знать ионную силу раствора, определяющую зависимость активности ионов от их концентрации, либо ионная сила раствора во всех анализируемых и стандартных растворах должна быть выровнена специальными буферными растворами. Необходимо также иметь представление о формах существования определяемого элемента в растворе в данных условиях и возможных конкурирующих реакциях с участием ионов других элементов.

4.56. Какие индикаторные электроды используют для измерения рН?

Для измерения рН используют стеклянный индикаторный электрод. Он состоит из корпуса, заполненного буферным раствором. В него погружен

внутренний электрод сравнения. Нижняя шарообразная часть корпуса сделана из тонкого стекла, обладающего особыми свойствами.

Ионы H^+ , находящиеся в растворе, могут проникать в пустоты силикатного каркаса стеклянного шарика. При этом возникает электродный потенциал, по мере возрастания которого устанавливается электрохимическое равновесие, препятствующее дальнейшему проникновению ионов H^+ вовнутрь электрода. Вследствие этого активность H^+ во внутреннем растворе остаётся постоянной и потенциал электрода зависит только от активности H^+ в растворе. Стеклянные рН-электроды наиболее эффективны в области рН 1-10. Вне этого диапазона зависимость напряжения от рН искажается и результат измерения может нести в себе значительную погрешность.

4.57. Какие типы электродов используют для определения различных ионов при анализе почв?

Электроды, используемые для определения активности различных ионов в растворах, называют *ионселективными (ИСЭ)*. Существует несколько их типов.

Стеклянные ИСЭ похожи на электроды для измерения рН, но сделаны из стекла, селективного по отношению к другим ионам. Из электродов такого типа наибольшее распространение получили ИСЭ для определения Na^+ , K^+ , NH_4^+ , которые вполне надёжны для химического анализа почв

ИСЭ с монокристаллическими мембранами изготавливают на основе монокристаллов, например, LaF_3 . Монокристаллическая мембрана, обладающая ионной проводимостью, выполняет ту же роль, что и шарик в стеклянном ИСЭ. Наилучшим образом зарекомендовали себя монокристаллические ИСЭ для определения F^- , обладающие очень высокой чувствительностью и селективностью.

ИСЭ с поликристаллическими мембранами изготавливают на основе кристаллов Ag_2S . К ним добавляют либо галогениды серебра для

определения ионов Cl^- , Br^- , I^- , либо сульфиды металлов для определения ионов таких элементов, как Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} .

ИСЭЛ с жидкими мембранами (или *плёночные ЭСЛ*) изготавливают на основе полимерной пористой плёнки, пропитанной несмешивающейся с водой жидкостью, обладающей ионообменными свойствами (жидкий ионообменник или ионофор). Такие электроды широко применяются для определения кальция.

4.58. Для каких целей в химическом анализе почв используют потенциметрические методы анализа?

В ряде случаев необходимо измерение именно активности, а не концентрации. Потенциметрические методы для этой цели не имеют альтернативы. Например, на измерении активности основано определение рН – наиболее часто определяемого показателя химических свойств почв. Обычно потенциметрию используют для определения концентрации в растворах таких ионов, как F^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , S^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Cu^{2+} и некоторых других. Кроме того, потенциметрические методы могут быть использованы для определения отдельных химических форм вещества, например, ионов металлов в различных степенях окисления или свободных ионов металлов в присутствии их комплексов.

4.59. Каковы правила проведения потенциметрических измерений?

Перед проведением измерений электроды должны быть подготовлены к анализу в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Так, при измерении рН индикаторный (стеклянный) электрод должен быть выдержан в течение не менее 8–10 ч в 0,1 М HCl , а затем несколько раз тщательно промывают дистиллированной водой. Электрод сравнения заполняют раствором KCl в соответствии с инструкцией по эксплуатации и затем выдерживают несколько часов в дистиллированной воде.

Так как потенциал, измеряемый электродами, зависит от температуры, а значения рН стандартных растворов приведены для 25 °С, проводят

температурную компенсацию. Она может быть автоматической и ручной. В первом случае к иономеру подключают температурный датчик и помещают его рабочий элемент вместе с электродами в анализируемый раствор. Во втором случае температуру раствора устанавливают вручную ориентируясь на показания лабораторного термометра, опущенного в стакан с анализируемым раствором.

Градуировку иономера производят каждый раз перед выполнением измерений в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Для этого используют стандартные буферные растворы с допустимым сроком годности. Большинство лабораторных иономеров градуируются по двум стандартным растворам. Такие приборы должны быть настроены на работу либо в кислой, либо в щелочной области рН. Это повысит точность измерения. Сначала настраивают иономер по раствору с рН, близким к нейтральному (6,86 или 7,01). Затем настраивают по второму раствору, выбранному в соответствии с тем, в какой области рН предстоит выполнять измерения (например, 4,01 или 9,18). Приборы, которые можно градуировать по 3-м или более стандартным растворам, можно настроить на работу в более широком диапазоне рН.

После погружения электродов в анализируемый раствор ждут установления равновесия (когда показания прибора перестанут меняться). Обычно это занимает 1-2 минуты. Более длительное время установления равновесия свидетельствует о неисправности электродов – необходимо или вновь подготовить их к анализу, или заменить.

При каждой смене анализируемого раствора электроды необходимо промывать дистиллированной водой и протирать насухо фильтровальной бумагой или бумажными салфетками.

4.60. На чём основаны кондуктометрические методы?

Кондуктометрические методы основаны на измерении электропроводности раствора. Анализируемый раствор помещают в электрохимическую

ячейку с двумя металлическими электродами. Ячейку включают в качестве одного плеча в компенсационную схему измерения.

4.61. Какие единицы измерения используют в кондуктометрии?

При кондуктометрическом анализе почвенных растворов, фильтратов из почвенных паст и водных вытяжек из почв используют единицы удельной электропроводности, выраженные обычно в мСм/см (дСм/м) или мкСм/см. Удельная электропроводность – это величина, обратная электрическому сопротивлению ($1 \text{ См} = (1 \text{ Ом})^{-1}$), отнесённая к единице длины электропроводящего слоя.

4.62. Для чего используют кондуктометрические методы в химическом анализе почв?

Электропроводность является универсальным свойством растворов, содержащих любые ионы. Поэтому кондуктометрические методы являются неселективными. Это определяет область их применения: 1. Оценка суммарного содержания солей при анализе водных вытяжек, почвенных растворов и природных вод. 2. Индикация КТТ при кислотно-основном или осадительном титровании. 3. Детектирование в жидкостной хроматографии.

4.63. На чём основаны спектральные методы?

Все спектральные методы анализа основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с анализируемой пробой и на регистрации изменений, произошедших с потоком этого излучения после взаимодействия с анализируемым веществом.

4.64. Какие виды спектральных методов существуют?

Спектральные методы, используемые в химическом анализе почв, делятся на две большие группы: *молекулярную* и *атомную* спектрометрию в соответствии с тем, что является компонентом, взаимодействующим с электромагнитным излучением – свободные атомы или молекулы.

Методы атомной спектроскопии, в свою очередь, делятся на методы *эмиссионной* и *абсорбционной* спектроскопии с зависимости от того, что измеряют в ходе анализа – электромагнитное излучение, связанное с возбуждением атомов определяемого элемента (эмиссия), или поглощение излучения при его прохождении через анализируемую пробу (абсорбция).

По диапазонам используемых длин волн (спектральных диапазонов) различают инфракрасный, в видимой области, ультрафиолетовый и рентгеновский спектральный анализ.

Кроме того, спектральные методы анализа различаются по агрегатному состоянию анализируемых проб, способам ввода пробы в прибор и т. д.

Проведение количественного химического анализа спектральными методами возможно из-за существования функциональной зависимости между концентрацией аналита и интенсивностью электромагнитного излучения, которое фиксируется аналитическим прибором.

4.65. На чём основан метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в видимой и ультрафиолетовой области спектра (молекулярной спектрофотометрии)?

Данный метод основан на оценке изменений интенсивности светового потока, проходящего через раствор, содержащий аналит. Концентрация аналита в растворе прямо пропорциональна ослаблению светового потока при его прохождении через анализируемый раствор (светопоглощению).

4.66. Каковы условия проведения спектрофотометрического анализа?

1. Химическое соединение, концентрацию которого в растворе необходимо определить, должно обладать способностью поглощать световое излучение в определённом узком спектральном диапазоне (то есть быть окрашенным).

2. Должна быть обеспечена селективность анализа – никакие другие химические соединения не должны поглощать свет в том же спектральном диапазоне, что и определяемое вещество.

3. Должна быть найдена градуировочная зависимость между концентрацией аналита и оптической плотностью раствора.

4.67. Какие элементы или их соединения могут быть определены фотометрическим методом?

Определяемый элемент или его соединение должны обладать *хромофорными свойствами* – способностью поглощать свет определенной длины волны. Способность поглощать свет связана с электронным строением атомов или молекул.

Хромофорными свойствами обладают большинство переходных элементов, имеющих незаполненные электронами *d*-орбитали. В этом случае хромофорные свойства могут иметь даже простые соединения переходных элементов (MnO_4^- , VO_3^- , CrO_4^{2-} и др.).

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

4.68. Что такое фотометрическая реакция?

Фотометрической называют химическую реакцию с участием определяемого элемента, приводящую к его количественному переходу в

соединение, обладающее хромофорными свойствами. Это соединение используется затем для фотометрического определения концентрации элемента в растворе.

В химическом анализе почв для фотометрических измерений используют различные типы химических реакций, которые приводят к образованию окрашенных соединений. Например, при определении марганца для получения окрашенного соединения применяют окислительно-восстановительную реакцию и переводят бесцветный Mn^{2+} в окрашенный в розово-фиолетовый цвет MnO_4^- . Для определения титана используют реакцию комплексообразования с неорганическим лигандом (H_2O_2), для определения железа – реакцию комплексообразования с бесцветным органическим лигандом – сульфосалициловой кислотой. Определение алюминия, который не обладает хромофорными свойствами, проводят, измеряя оптическую плотность окрашенного раствора комплексного соединения алюминия с различными органическими соединениями – алюминоном, ксиленоловым оранжевым, хромазуолом.

4.69. Для определения каких веществ чаще всего используют метод молекулярной спектрофотометрии в химическом анализе почв?

Метод молекулярной спектрофотометрии широко используется для определения содержания в почве органического углерода, фосфора, серы, алюминия, кремния – элементов, для которых либо трудно подобрать альтернативный инструментальный метод измерения, либо требующих сложного и дорогостоящего оборудования. Метод может быть использован для определения содержания в почве железа, марганца, меди, кобальта и других металлов, однако в этом случае предпочтение обычно отдают более удобному методу атомно-абсорбционной спектрометрии, где отсутствует необходимость проведения фотометрической реакции, а чувствительность определения зачастую выше.

4.70. Из каких основных узлов состоит спектрофотометр для молекулярной абсорбционной спектрометрии?

Любой спектрофотометр, предназначенный для проведения измерений оптической плотности раствора в ультрафиолетовой и видимой области спектра, состоит из источника излучения (как правило, высокоинтенсивная галогеновая, дейтериевая или ксеноновая лампа), отделения для кюветы с анализируемым раствором, монохроматора, выделяющего из сплошного спектра источника излучения нужный узкий спектральный диапазон (светофильтр, призма или дифракционная решетка), приёмника излучения (фотоэлектронный умножитель или полупроводниковый детектор) и регистрирующего устройства, преобразующего электрический сигнал от детектора в удобную для использования форму.

4.71. Каковы общие правила проведения спектрофотометрических измерений?

Правила работы на различных спектрофотометрах могут различаться друг от друга и подробно описаны в инструкциях по эксплуатации. Существуют, однако, общие правила, которые должны соблюдаться вне зависимости от используемого оборудования и определяемого вещества.

1. Измерение оптической плотности анализируемого раствора необходимо проводить при длине волны, соответствующей максимуму светопоглощения окрашенного соединения. В приборах с дифракционной решеткой или призмой в качестве монохроматора устанавливают точное значение длины волны, в приборах со светофильтрами устанавливают светофильтр, полоса пропускания которого находится как можно ближе к требуемой длине волны.

2. Длина используемой при анализе кюветы для раствора и его концентрация должны подбираться так, чтобы оптическая плотность анализируемых растворов соответствовала диапазону концентраций градуировочного графика. При определении низких концентраций (слабая

окраска растворов) необходимо использовать кюветы с большей длиной оптического пути, и наоборот.

3. Измерения начинают со стандартных растворов, от раствора с наименьшей концентрацией определяемого вещества до наиболее концентрированного.

4. Кюветы после каждого измерения промывают дистиллированной водой, затем споласкивают небольшим количеством следующего анализируемого раствора, наполняют этим раствором до метки (если она имеется) или до уровня, указанного в инструкции по эксплуатации спектрофотометра и проводят измерение.

5. Рабочие поверхности кюветы, через которые проходит свет, должны быть снаружи сухими и чистыми. Их запрещается трогать руками.

4.72. На чём основаны методы атомно-абсорбционной спектрометрии?

Методы атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) основаны на измерении *поглощения* света свободными атомами определяемого элемента при прохождении света через исследуемую пробу, находящуюся в *атомизированном* состоянии. Свободные атомы элементов, находящиеся в невозбужденном, стабильном состоянии, способны селективно поглощать свет, переходя при этом в возбужденное состояние. Величина светопоглощения (абсорбции) зависит от концентрации определяемого элемента.

4.73. Для чего чаще всего используют методы ААС в химическом анализе почв?

В настоящее время метод ААС является наиболее распространённым универсальным методом анализа, обеспечивающим определение нескольких десятков химических элементов, включая все металлы, а также такие неметаллы, как бор, кремний, мышьяк, селен, германий.

Применительно к химическому анализу почв, ограничением использования метода ААС является низкое содержание в почвах ряда

элементов. Вследствие этого, обычно в почвах данным методом определяют валовое содержание и различные формы соединений таких элементов, как Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Cd, Hg, Pb.

4.74. С чем связана высокая селективность атомно-абсорбционного анализа?

Метод ААС является высокоселективным по сравнению со многими другими аналитическими методами. Это означает, что на величину аналитического сигнала, создаваемого определяемым элементом, практически не влияет содержание в пробе других элементов. Поэтому при использовании ААС обычно нет необходимости в отделении мешающих компонентов (сопутствующих элементов).

Высокая селективность метода ААС связана с тем, что атомы каждого из элементов поглощают свет в узких спектральных диапазонах, называемых *спектральными линиями*. Длины волн спектральных линий разных элементов различаются. Это делает возможным точную идентификацию элемента по длине волны спектральной линии и определение его концентрации по её интенсивности. Применительно к ААС, спектральные линии элементов, используемые для их определения, называют *аналитическими линиями*.

4.75. Каково принципиальное устройство атомно-абсорбционного спектрометра?

Классическая схема атомно-абсорбционного спектрометра включает в себя: 1) селективный источник света, излучающий соответствующую определяемому элементу узкую спектральную линию; 2) атомизатор, в котором происходит разрушение молекул, входящих в состав пробы, до свободных атомов и поглощение света атомами определяемого элемента; 3) спектральный прибор (обычно монохроматор на основе дифракционной решетки), для выделения аналитической линии определяемого элемента и 4) электронную систему для детектирования, очистки, усиления и обработки аналитического сигнала поглощения.

4.76. Что используют в ААС в качестве источника света?

Источник излучения в классическом варианте ААС должен удовлетворять следующим требованиям: давать излучение в узкой спектральной области, соответствующей линиям поглощения определяемых элементов, иметь высокую интенсивность и стабильность излучения. Этим требованиям наилучшим образом удовлетворяют лампы с полым катодом (ЛПК, НСL). ЛПК представляют собой двухэлектродную электровакуумную лампу, катод которой изготавливают из определяемого элемента или содержащего его сплава. Для каждого из определяемых элементов необходима отдельная лампа. Это приводит к необходимости замены лампы и перенастройке спектрометра при переходе от определения одного элемента к другому, что ограничивает возможность проведения методом ААС многоэлементного анализа.

Современные *АА-спектрометры высокого разрешения* имеют в качестве источника света ксеноновую дуговую лампу, дающую излучение сплошного спектра. Этот тип приборов по своим аналитическим характеристикам превосходит, а по своей конструкции существенно отличается от приборов классической конструкции и в данном издании не рассматривается.

4.77. Каким образом осуществляют атомизацию пробы в ААС?

Атомизация осуществляется с помощью термического воздействия на пробу. Для этого могут быть использованы *пламенные* или *электротермические атомизаторы*. Они не заменяют, а взаимно дополняют друг друга, расширяя возможности аналитического метода. Для определения некоторых элементов используют технику (методический приём) *генерации гидридов* или *холодного пара*.

4.78. Что такое пламенный атомизатор?

Пламенным атомизатором называют комбинацию пневматического распылителя и газовой горелки, установленной на пути светового излучения от лампы с полым катодом. В пламенном атомизаторе атомизация

анализируемой пробы происходит при высокой температуре, для обеспечения которой жидкую пробу распыляют в пламя газовой горелки. При этом происходит испарение растворителя, разрушение составляющих пробу молекул на отдельные атомы и поглощение атомами светового излучения, что приводит к появлению аналитического сигнала.

4.79. Какие виды пламени используют в ААС?

Химические элементы различаются по величине энергии, которую необходимо затратить для атомизации их соединений. В связи с этим, в ААС используют несколько видов пламени, образующихся при различных комбинациях топлива и окислителя:

1. Наиболее низкотемпературное пламя *пропан-воздух* (1900-2000 °С) можно использовать только для определения легкоатомизируемых элементов, которыми являются щелочные и щелочноземельные металлы, а также Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb. Использование этого пламени нежелательно из-за помех и недостаточной чувствительности анализа, связанных с влиянием матричных компонентов пробы, малой стабильностью факела пламени и недостаточной степени атомизации многих элементов.

2. Пламя *ацетилен-воздух* (2100-2400 °С) является универсальным пламенем, с помощью которого определяют большинство элементов (более 30), кроме самых трудноатомизируемых. Это пламя обеспечивает низкий уровень помех и степень атомизации элементов и имеет высокую стабильность горения.

3. Высокотемпературное пламя *ацетилен-динитроксид* (2600-2950°С) используют только для определения таких трудноатомизируемых элементов, как Si, Al, Mo, Ti, V и ряда других, более редких для почв элементов. При использовании этого пламени возможны помехи как со стороны легкоионизируемых элементов, так и из-за сильной эмиссии света самим пламенем.

4.80. В каких случаях используют пламенную ААС?

Пламенные АА-спектрометры имеют относительно простое устройство и невысокую стоимость. При проведении одноэлементного анализа достигается высокая скорость выполнения измерений. Главный недостаток - не всегда достаточная чувствительность определения. При атомизации в пламени предел обнаружения большинства элементов обычно находится на уровне $n \cdot 10^{-2}$ - $n \cdot 10^{-3}$ мг/л. Верхняя граница динамического диапазона определяемых концентраций достигает десятков мг/л.

4.81. Что понимают под электротермической атомизацией?

При электротермической атомизации (ЭТА) маленькая аликвота анализируемой пробы (5-20 мкл) помещается в атомизатор (*графитовую печь*), представляющую собой открытую с торцов графитовую трубку (*графитовую кювету*). Вдоль продольной оси трубки проходит излучение источника света. Под действием электрического напряжения, приложенного к графитовой кювете, происходит её быстрый разогрев до температуры, необходимой для испарения пробы и её атомизации. В отличие от атомизации в пламени, где аналитический сигнал является постоянным во времени, при ЭТА фиксируется аналитический сигнал в виде быстро меняющегося во времени пика.

4.82. Каковы особенности электротермической атомизации?

ААС с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) характеризуется очень высокой чувствительностью (на два порядка лучшей, чем пламенная ААС, $ПО < n \cdot 10^{-4}$ - $n \cdot 10^{-5}$ мг/л.). Это связано с более длительным временем пребывания атомов определяемого элемента на пути светового потока по сравнению с пламенной атомизацией, а также за счёт частичного удаления матричных компонентов пробы непосредственно перед атомизацией. Недостатками метода является узкий динамический диапазон определяемых концентраций (не более двух порядков единиц концентрации), низкая

скорость выполнения измерения, более сложное и дорогостоящее оборудование.

4.83. Что представляет собой температурная программа графитовой печи?

При определении содержания элементов методом пламенной ААС испарение пробы, разрушение молекул и образование свободных атомов происходит непрерывно и практически одновременно. При работе с графитовой печью эти процессы осуществляются последовательно в ходе выполнения *температурной программы* графитовой печи. Температурная программа состоит из нескольких стадий, для каждой из которых задаются температура печи, время её достижения, время удержания заданной температуры. Вследствие этого, определение одной пробы с помощью графитовой печи требует гораздо больше времени, чем при атомизации в пламени (2-4 минуты против нескольких секунд).

4.84. Каково предназначение отдельных стадий температурной программы?

Температурные программы для каждого химического элемента различаются и оптимизированы для достижения максимальной чувствительности измерения и устранения влияния матрицы.

В ходе *стадии сушки* кювета нагревается до температуры, при которой происходит испарение растворителя, но не происходит заметных изменений в составе компонентов пробы. Пары растворителя удаляются из графитовой кюветы потоком инертного газа.

В ходе *стадии озоления* температуру печи увеличивают до максимально возможной, не приводящей, тем не менее, к потерям атомов аналита. При этом состав пробы упрощается, продукты термического разложения удаляются потоком инертного газа. Это существенно снижает влияние неоднородности состава пробы на результаты анализа (*матричный эффект*) и снижает неселективное поглощение света на стадии атомизации.

В ходе *стадии атомизации* температуру печи увеличивают до величины, достаточной для полного испарения свободных атомов аналита во внутренний объём графитовой кюветы. Поглощение света атомами аналита фиксируется детектором именно на этой стадии.

Завершает температурную программу *стадия очистки*, при которой температуру увеличивают до максимально возможного значения и продувают внутренний объём графитовой кюветы инертным газом, чтобы очистить ее от остатков пробы.

4.85. Как методом ААС определяют ртуть?

Определение ртути методом ААС имеет свои особенности и требует специального оборудования. Это связано со спецификой атомизации данного элемента. Ртуть определяют с использованием техники *холодного пара* без использования пламени или электротермического атомизатора. Для анализа применяют либо специальные приставки для обычного ААС, либо особые спектрометры упрощенной конструкции, оптимизированные для определения ртути. Добавляя к анализируемой пробе раствор восстановителя, переводят ртуть в атомарное состояние. Летучие пары ртути поглощают световое излучение и возникает аналитический сигнал. Метод холодного пара характеризуется очень высокой чувствительностью (до $n \cdot 10^{-9}$ мг/л) и практически полным отсутствием помех. Недостаток - отсутствие возможности определять этой техникой другие элементы.

4.86. Как методом ААС определяют гидридообразующие элементы?

Для гидридообразующих элементов (As, Se, Sn, Sb, Bi) используют специальную гидридную технику. Анализируемый раствор обрабатывают восстановителем (обычно боргидридом натрия), при этом происходит выделение газообразных гидридов. Гидриды с потоком инертного газа поступают в специальный электротермический атомизатор (кварцевую трубку), где происходит их термическое разложение до свободных атомов водорода и аналита. Поглощение света, проходящего через атомизатор,

фиксируется детектором. Гидридная техника имеет те же самые преимущества и недостатки, что и техника холодного пара.

4.87. Какие виды помех существуют в атомно-абсорбционном анализе и как с ними борются?

Химические помехи характерны для атомизации в пламени и обусловлены химическими процессами, протекающими в растворе или в атомизаторе. Они возникают при образовании в пламени соединений определяемых элементов, устойчивых к атомизации. Это ведет к снижению чувствительности определения и к занижению результатов анализа.

Для устранения химических помех к анализируемым и стандартным растворам добавляют маскирующие вещества, которые реагируют с мешающими анализу компонентами и снижают тем самым химические помехи. Так, при определении кальция и магния необходимо добавлять хлорид лантана или стронция, которые устраняют влияние алюминия, фосфора, кремния и серы на определение щелочноземельных металлов в пламени ацетилен-воздух.

Ионизационные помехи также характерны для пламенной атомизации и возникают тогда, когда температура пламени избыточна, что приводит к отрыву от нейтральных атомов электронов. При этом количество нейтральных атомов падает, что приводит к снижению чувствительности измерений и к получению заниженных результатов. Для снижения ионизационных помех в анализируемые и стандартные растворы добавляют растворы солей легкоионизируемых щелочных металлов (калия или лития).

Неселективное (фоновое) поглощение света связано со сложным составом анализируемых проб и с особенностями проведения атомизации. Оно возникает как в пламени, так и при электротермической атомизации при рассеянии и поглощении светового потока, поступающего от источника излучения, молекулами различных веществ и неотфильтрованных твердых частиц пробы, а также самим пламенем. Данный вид помех часто возникает при анализе почв. Фоновое поглощение увеличивается по мере уменьшения

длин волн определяемых элементов и является особенно характерным для Ni, Cd, Zn, Pb. При отсутствии учета фонового поглощения возможно сильное завышение результатов анализа.

Для коррекции фонового поглощения все современные АА-спектрометры снабжены автоматическими системами коррекции фонового поглощения, основанными на различных принципах. Подробное их обсуждение выходит за рамки данной книги.

4.88. Что такое характеристическая концентрация и характеристическая масса?

Данные показатели чувствительности используются в методе атомно-абсорбционной спектрометрии и представляют собой такую концентрацию аналита (при анализе жидких проб) или такую его массу (при анализе твёрдых проб), которая вызывает поглощение света, равное 1% (или 0,0044 ед. оптической плотности).

4.89. На чём основаны методы оптической эмиссионной спектрометрии?

Методы оптической эмиссионной спектрометрии (ОЭС) основаны на излучении света при термическом возбуждении атомов анализируемой пробы. Эмиссионные спектры разных химических элементов характеризуются уникальным набором аналитических линий, что позволяет идентифицировать по ним элементы и проводить одновременный многоэлементный анализ. Интенсивность излучения зависит от концентрации химических элементов в растворе.

4.90. Что такое атомно-эмиссионная спектрометрия?

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) - устаревшее название оптической эмиссионной спектрометрии.

4.91. Что такое фотометрия пламени?

Фотометрией пламени, или пламенной фотометрией, называют простейший вариант ОЭС, где для возбуждения атомов используют пламя

газовой горелки, а для выделения необходимого спектрального диапазона используют светофильтры.

4.92. Каково принципиальное устройство оптического эмиссионного спектрометра?

Оптический эмиссионный спектрометр состоит из 1) источника возбуждения атомов, где вещества, из которых состоит проба, распадаются на отдельные атомы, которые, переходя в возбуждённое состояние, излучают свет; 2) спектрального прибора, выделяющего нужные спектральные линии определяемых элементов, 3) детектора, измеряющего интенсивность этих линий и 4) электронной системы, обрабатывающей аналитический сигнал и рассчитывающей результат анализа.

4.93. Какие разновидности ОЭС используют для анализа почв?

В настоящее время для проведения химического анализа почв используют в основном два варианта ОЭС, различающихся в первую очередь по способу возбуждения атомов:

1. ОЭС с возбуждением в *пламени (фотометрия пламени)* использует для возбуждения атомов энергию газовой горелки, в пламя которой распыляется аэрозоль пробы. В пламени пропан-воздух или ацетилен-воздух возможно возбуждение только лишь щелочных и щелочноземельных элементов. Для возбуждения других элементов необходима гораздо более высокая температура. Несмотря на небольшое количество определяемых элементов, пламенная фотометрия является наиболее простым, дешёвым и одновременно эффективным методом определения в почве натрия и калия.

2. ОЭС с возбуждением в *индуктивно-связанной плазме (ИСП-ОЭС)* является универсальным многоэлементным методом измерения, пригодным для определения большого набора химических элементов (более 60) с высокой чувствительностью и с широким динамическим диапазоном определяемых концентраций (от $n \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10$ мг/л).

4.94. Как происходит возбуждение атомов в индуктивно-связанной плазме?

Жидкая проба распыляется в поток плазмообразующего газа (аргона). Поток аргона проходит через индукционную катушку, создающую мощное высокочастотное магнитное поле. Под действием поля происходит разогрев газа до температуры в несколько тысяч градусов, при которой происходит полное разрушение всех составляющих пробу молекул и возбуждение атомов, сопровождающееся эмиссией светового излучения.

4.95. Какие спектральные устройства и детекторы используют в ОЭС?

В пламенной фотометрии для выделения из спектра аналитических линий щелочных и щелочноземельных элементов и измерения интенсивности излучения используют простейшие монохроматоры на основе светофильтров и фотоэлектронных умножителей.

В ИСП-ОЭС для обеспечения многоэлементных возможностей метода необходимо выделить из спектра большое количество спектральных линий разных элементов и одновременно измерить их интенсивность. Это возможно при использовании комбинации полихроматора высокого разрешения (призма + дифракционная решетка) и мегапиксельного полупроводникового детектора. Такое устройство ИСП-ОЭС спектрометров определяет их высокую стоимость.

4.96. Какие помехи существуют в ОЭС?

Помехи в пламенной фотометрии связаны с возможными наложениями на аналитические линии определяемых элементов излучения сопутствующих элементов, а также самого пламени. Это происходит из-за того, что светофильтры выделяют недостаточно узкие спектральные диапазоны для того, чтобы отсечь ненужное излучение. Так как низкотемпературное (по сравнению с плазмой) пламя не обеспечивает одинаковых условий атомизации и возбуждения атомов всех элементов, существует зависимость аналитического сигнала от состава пробы (матричный эффект).

В ИСП-ОЭС вследствие оптимальных условий возбуждения атомов большинства элементов матричный эффект незначителен, а из-за использования спектральных приборов высокого разрешения также незначительным становится наложение спектральных линий. Именно с этим связана высокая чувствительность метода ИСП-ОЭС.

4.97. Что такое рентгенфлуоресцентный анализ?

Рентгенфлуоресцентный анализ (*РФА*, *XRF*) - разновидность спектрального многоэлементного анализа, в ходе которого твёрдую или жидкую пробу облучают рентгеновским излучением. Под его воздействием происходит возбуждение атомов пробы, которое сопровождается вторичным рентгеновским излучением (флуоресценцией). Рентгеновская флуоресценция атомов разных элементов различается по длинам волн и по энергии. В соответствии с этим, различают *волнодисперсионный (ВД-РФА)* и *энергодисперсионный (ЭД-РФА)* анализ. Интенсивность флуоресценции зависит от содержания элемента в пробе.

4.98. Каковы особенности использования РФА в химическом анализе почв?

Методом РФА можно определять в почвах химические элементы от натрия до урана включительно. Однако определение легких элементов (Na, Mg) возможно только на специальных приборах, так как их излучение имеет низкую интенсивность и проникающую способность.

В отличие от большинства других методов анализа, методом РФА можно анализировать почвенные пробы без их предварительного химического разложения. Это делает метод очень популярным для проведения валового анализа почв, особенно для определения таких «трудных» элементов, как кремний, алюминий, сера, галогены. Однако именно использование для анализа твёрдых почвенных проб является главным источником ошибок и требует специальных приёмов пробоподготовки, направленных на их снижение.

4.99. Какие способы подготовки твёрдых почвенных проб используют в РФА?

1. Чаще всего анализируют тонкоизмельченные (< 50 мкм) пробы, запрессованные в таблетки с максимально возможно однородной и гладкой поверхностью. Это самый простой способ пробоподготовки, но при его использовании ошибки, связанные с неоднородностью пробы, максимальны.

2. Получить однородную пробу можно, сплавляя почву с метаборатом или тетраборатом лития в платиновых чашках. После остывания плава образуется прозрачная стеклообразная масса с гладкой поверхностью, которую анализируют методом РФА. Такой способ пробоподготовки даёт наилучшие результаты, но относительно сложен в исполнении.

3. Тонкоизмельчённую пробу переводят в состояние суспензии, наносят тонким слоем на гладкую подложку и высушивают. Данный способ пробоподготовки по трудоёмкости и эффективности занимает промежуточное положение между первыми двумя. Он используется для анализа на РФ-спектрометрах с *полным внешним отражением (TXRF)*, обладающих более высокой чувствительностью, чем обычные энергодисперсионные РФ-спектрометры.

4.100. Что такое масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой?

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС, ICP-MS) – метод качественного и количественного анализа, основанный на термической ионизации пробы в индуктивно-связанной плазме, разделении ионов по отношению их атомной массы к заряду (M/Z) в магнитном поле и определении их количества в пробе.

4.101. В чём заключается различие в использовании индуктивно-связанной плазмы в методах ИСП-ОЭС и ИСП-МС?

В методе ИСП-ОЭС плазма предназначена для возбуждения атомов определяемых элементов. Устройство плазменной горелки оптимизировано для создания максимально возможного светового излучения.

В методе ИСП-МС плазма предназначена для ионизации атомов определяемых элементов. Горелка в этом случае оптимизирована для обеспечения максимальной степени ионизации всех элементов.

4.102. Каковы особенности использования ИСП-МС в химическом анализе почв?

ИСП-МС является универсальным высокопроизводительным методом определения большого количества химических элементов (все элементы, кроме входящих в состав атмосферных газов и галогенов) в очень широком динамическом диапазоне определяемых концентраций (от $n \cdot 10^{-7}$ $n \cdot 10^2$ мг/л), вне зависимости от матричного состава пробы. Это предопределяет широкие возможности его использования в химическом анализе почв. Метод может быть использован для: 1) определения валового состава почв; 2) определения форм соединений многих элементов, в том числе и таких традиционно «трудных» или «неудобных» для химического анализа, как Si, Al, S, P, As, Se, Hg и т. д.; 3) определения состава обменных катионов, не ограничиваясь традиционными Na, K, Ca, Mg; 4) определения катионного состава почвенных растворов, водных вытяжек и т. д.

Универсальность метода ИСП-МС при его использовании в химическом анализе почв позволяет уменьшить парк приборов при одновременном увеличении производительности. Возможна окончательная замена таких трудоёмких и устаревающих методов, как комплексометрическое определение Al, Fe, Ca, Mg, гравиметрическое определение Si, S, Ba, спектрофотометрическое определение P, Si, Al.

Особой областью применения ИСП-МС является определение изотопного состава элементов.

Широкое распространение метода ИСП-МС сдерживается высокой стоимостью оборудования и его эксплуатации.

4.103. С чем связано возникновение ошибок при анализе методом ИСП-МС?

Существуют три основные причины ошибок:

1. *Полиатомные интерференции.* В плазме при высокой температуре могут образовываться полиатомные ионы, имеющие такие же отношения M/Z , что и определяемые элементы. Например, содержащиеся в аргоновой плазме в большом количестве частицы ArO^+ и ионы Fe^+ имеют одинаковое отношение M/Z , равное 56. Присутствие в плазме полиатомных частиц может приводить к получению завышенных результатов определения многих элементов. Устранение влияния полиатомных интерференций заключается в оптимизации настройки плазмы, а также в использовании масс-спектрометров со специальными системами их удаления, основанными на физических принципах.

2. *Подавление ионизации* элементов происходит в пробах, имеющих высокую суммарную концентрацию растворенных веществ и является основной проблемой при анализе почв методом ИСП-МС. Неоптимальная настройка плазмы или системы ввода пробы приводит к тому, что большая, чем допустимо, часть энергии плазмы тратится не на ионизацию аналита, а на разрушение матрицы. Подавлять ионизацию трудноионизируемых элементов может избыток легкоионизируемых элементов. В результате аналитический сигнал может иметь зависимость не только от содержания аналита, но и от состава матрицы. Обычно это приводит к занижению результатов анализа. При анализе почв методом ИСП-МС необходимо использовать специально разработанные системы ввода высокоматричных проб, включающие в себя распылители и плазменные горелки.

3. *Изменение чувствительности анализа во времени* может приводить как к завышению, так и к занижению результатов. Обычно для минимизации расходов на эксплуатацию методом ИСП-МС анализируют в течение достаточно длительного времени большое количество проб, и к временной стабильности аналитических характеристик метода предъявляются

повышенные требования. В отличие от многих других методов измерения, временную стабильность ИСП-МС легко поддерживать, добавляя ко всем анализируемым пробам и стандартным растворам *внутренний стандарт*, содержащий элементы, либо отсутствующие в анализируемых пробах (например, ${}^6\text{Li}$), либо содержащиеся в них в незначительных количествах (например, In). Программное обеспечение масс-спектрометра производит автоматическую коррекцию содержания определяемых элементов в соответствии с изменением аналитического сигнала внутренних стандартов.

Глава 5.

ПОКАЗАТЕЛИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВ, ИХ ИНФОРМАТИВНОСТЬ

5.1. С помощью каких показателей оценивают химический состав почв ?

В связи со сложностью химического состава почв среди его показателей выделяют несколько групп:

- a.* Показатели элементного состава минеральной части почв.
- b.* Показатели элементного состава органической части почв.
- c.* Показатели группового (фракционного) состава соединений химических элементов минеральной части почв.
- d.* Показатели группового и фракционного состава гумуса.
- e.* Показатели вещественного состава минеральной части почв.
- f.* Показатели вещественного состава органического вещества почв.

В обобщенном виде система показателей химического состава почв и единицы, используемые для их выражения, приведена в табл. 5.1. Показатели перечисленных групп подробно рассматриваются в соответствующих разделах.

5.2. Какую информацию о свойствах почв дают показатели элементного состава?

Показатели элементного состава характеризуют общее содержание каждого из химических элементов в массе почвы или в массе выделенных из нее гранулометрических фракций, новообразований и пр. независимо от того в виде каких соединений элементы присутствуют в анализируемых объектах.

5.3. Какую информацию о свойствах почв дают показатели группового (фракционного) состава почв?

Показатели группового (фракционного) состава дают информацию о содержании в почвах близких по свойствам (например, по растворимости) групп соединений того или иного химического элемента.

Таблица 5.1. Основные показатели химического состава почв.

Показатели	Единицы
<i>1. Показатели элементного состава почв</i>	
<i>1.1. Показатели элементного состава минеральной части почв</i>	
1.1.1. Массовая доля, или валовое содержание химического элемента в почве	%, мг/кг
1.1.2. Количество вещества химического элемента в почве	смоль/кг, ммоль/кг, мкмоль/кг, ммоль/100 г
1.1.3. Массовая доля и количество вещества химического элемента в составе гранулометрических фракций, новообразований и других элементов организации почвенной массы	%, мг/кг, смоль/кг, ммоль/кг, мкмоль/кг, ммоль/100 г
<i>1.2. Показатели элементного состава органической части почв</i>	
1.2.1. Массовые доли С, N, O [*] , H [*] , S [*]	%
1.2.2. Массовая доля гумуса	%
<i>2. Показатели группового и фракционного состава соединений химических элементов в почвах</i>	
<i>2.1. Показатели группового (фракционного) состава соединений химических элементов минеральной части почв</i>	
2.1.1. Содержание (массовая доля) групп (фракций) соединений химических элементов	%, мг/кг, мкг/кг
2.1.2. Доля фракции химического элемента от его общего содержания в почве	%
<i>2.2. Показатели группового и фракционного состава гумуса[*]</i>	
<i>3. Показатели вещественного состава почв</i>	
<i>3.1. Показатели вещественного состава минеральной части почвы</i>	
3.1.1. Массовая доля и количество вещества карбонатов (или СО ₂ карбонатов)	%, смоль/кг, ммоль/100 г
3.1.2. Массовая доля и количество вещества гипса	%, смоль/кг, ммоль/100 г
3.1.3. Массовая доля и количество вещества ионов легкорастворимых солей	%, смоль(экв)/кг, ммоль(экв)/100 г
<i>3.2. Показатели вещественного состава органического вещества почв[*]</i>	

* - в настоящем издании не рассматриваются

5.4. Какую информацию о свойствах почв дают показатели вещественного состава?

Показатели вещественного состава дают информацию о содержании в почвах индивидуальных химических соединений (например, карбонатов и гипса) или их известных совокупностей (ионов легкорастворимых солей).

Глава 6.

ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ПОЧВ (ВАЛОВОЙ АНАЛИЗ)

6.1. Что называют валовым (или элементным) составом почвы?

Валовым или элементным составом почвы называют общее содержание в почве каждого из химических элементов.

6.2. Что такое общее или валовое содержание химического элемента в почве?

Общим или валовым содержанием химического элемента называют суммарное содержание в почве химического элемента, входящего в состав всех имеющихся в почве его химических соединений.

6.3. Что называют валовым анализом почв?

Валовым анализом называют совокупность аналитических приёмов и методов анализа, позволяющих определить валовое (общее) содержание химических элементов в почве.

6.4. Почему методы валового анализа минеральной и органической частей почв относят к различным группам методов?

Методы определения валового состава минеральной части почвы и почвенного органического вещества существенно отличаются друг от друга, так как основаны на разных принципах. Вследствие этого их рассматривают отдельно. В основе методов определения элементного состава минеральной части почвы обычно лежат реакции, приводящие к переводу химических элементов из твердофазных соединений в растворимое состояние, тогда как элементный анализ органического вещества обычно основан на реакциях окисления органических соединений с образованием газообразных продуктов.

6.5. Какие единицы величин используют для выражения результатов валового анализа минеральной части почв?

В почвоведении и смежных науках (геохимия, геология, агрохимия) результаты валового анализа минеральной части почв принято выражать в массовых долях (масса элемента или его оксида на единицу массы почвы). В зависимости от содержания химических элементов в почвах используют проценты (%), миллиграммы на килограмм (мг/кг, млн⁻¹, ppm) или микрограммы на килограмм (мкг/кг, млрд⁻¹, ppb).

6.6. Почему результаты валового анализа часто представляют в виде массовой доли оксидов элементов?

Представление результатов валового анализа в виде массовых долей оксидов элементов в высшей степени окисления связано с двумя причинами. Во-первых, так сложилось исторически с тех пор, когда валовое содержание ряда элементов определяли в основном гравиметрическим методом. В этом случае гравиметрической формой определяемого вещества действительно часто был оксид.

Во-вторых, такой вид представления результатов позволяет оценить правильность выполнения валового анализа. Сумма массовых долей высших оксидов всех химических элементов в прокаленной навеске пробы должна составлять 100%. При валовом анализе почв сумма массовых долей оксидов главных структурообразующих элементов – кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия, титана, марганца, фосфора – обычно составляет более 99% от массы прокалённой навески. Остальные химические элементы в сумме составляют менее одного процента.

6.7. Даёт ли валовой анализ представление о содержании в почве индивидуальных химических соединений или их групп?

Результаты валового анализа не позволяют сделать вывод о содержании в почве отдельных соединений химических элементов или их групп. Для их определения существуют специальные методы анализа. Однако результаты

валового анализа используют, когда необходимо оценить долю отдельных соединений химического элемента от его общего содержания в почве.

6.8. Для каких целей в почвоведении используют результаты валового анализа минеральной части почвы?

Результаты валового анализа используют в следующих целях:

1. Для выявления сходства и различий в химическом составе исследуемых почв в целях изучения их генезиса.
2. Для изучения почвообразовательных процессов, приводящих к перераспределению химических элементов между почвенными горизонтами, почвами и почвообразующими породами, почвами сопряженных ландшафтов.
3. Для контроля химического загрязнения почв, приводящего к изменению их элементного состава.

6.9. Какие принципы лежат в основе использования результатов валового анализа в почвоведении для указанных выше целей?

Для выявления различий в валовом составе, вызванных естественными почвообразовательными или антропогенными процессами, производят сравнение результатов анализа почвенных проб. При этом необходимо соблюдать следующие условия:

1. Сравнимые почвы должны быть сформированы на одинаковых по составу породах. В этом случае различия в валовом составе будут связаны либо с изменениями породы в ходе почвообразования, либо с антропогенным воздействием.
2. При различном содержании в сравниваемых пробах органического вещества необходимо вносить поправку на его содержание. Особенно важно это при сравнении валового состава минеральной части верхних органогенных и подстилающих их минеральных почвенных горизонтов.

6.10. Каким образом содержание органического вещества влияет на результаты валового анализа минеральной части почвы и на интерпретацию результатов?

При расчете результатов анализа без учета содержания органического вещества результаты определения валового состава минеральной части почвы получаются заниженными. Это происходит из-за эффекта «разбавления» минеральной части почвы органическим веществом. Для корректного сравнения элементного состава почв с различным содержанием органического вещества необходимо рассчитывать результаты на прокалённую навеску, то есть на почву, из которой удалено органическое вещество.

6.11. Как пересчитать результат анализа, выраженный на сухую почву, в результат, выраженный на прокалённую навеску?

Для этого результат анализа умножают на коэффициент

$$K = \frac{100}{100 - nnn},$$

где nnn - потеря массы при прокаливании, выраженная в процентах на сухую почву (высушенную при 105 °С).

6.12. Как определить потерю при прокаливании?

Навеску воздушно-сухой почвы прокаливают в муфельной печи до постоянной массы при 900 °С. Величину потери при прокаливании рассчитывают по уравнению

$$nnn = \frac{(m_{г.с.} - m_n) \cdot 100 \cdot K'_w}{m_{г.с.}} - W,$$

где $m_{г.с.}$ - масса навески воздушно-сухой почвы, г; m_n - масса прокалённой почвы, г; K'_w - коэффициент пересчёта на сухую навеску: $K'_w = \frac{100 + W}{100}$, W - содержание гигроскопической влаги, %.

6.13. Из каких стадий состоит валовой анализ?

Валовой анализ почв в своём классическом варианте включает в себя разложение почвенной пробы и определение содержания химических элементов в продуктах разложения.

6.14. Что понимают под разложением почвенных проб для валового анализа?

Большинство используемых в настоящее время методов количественного измерения предполагают анализ жидких проб. Поэтому перед их применением необходимо перевести аналиты в форму растворимых соединений, выполнив разложение анализируемых проб. Под разложением почв для валового анализа понимают специальную процедуру химического и термического воздействия на почву, в результате которой происходит разрушение исходных твердофазных соединений и образование новых более простых соединений, растворимых в кислой или щелочной среде.

6.15. Всегда ли для проведения валового анализа необходимо полное разложение почвы (перевод в раствор всех входящих в её состав элементов)?

Нет. В раствор могут и должны быть переведены только те химические элементы, содержание которых в пробе предполагается определить. Например, если не планируется определение валового содержания кремния, не обязательно переводить в раствор этот элемент. В зависимости от используемого метода разложения, кремний может быть либо осаждён, либо удалён в виде летучего соединения и отделён таким образом от остальных элементов.

При контроле химического загрязнения почв тяжелыми металлами и при оценке её экологического состояния также можно обойтись без трудоёмкого полного разложения почвы (см. далее). В этом случае почву подвергают достаточно сильному химическому и термическому воздействию, не затрагивающему полностью алюмосиликатную часть почвы. При этом

небольшая часть тяжелых металлов не переходит в раствор. Считается, что оставшаяся в неразложившемся остатке часть тяжелых металлов настолько прочно связана с твердофазными компонентами почвы, что ни при каких условиях не будет участвовать в почвенно-химических и биологических процессах, и, таким образом, может быть исключена из рассмотрения.

6.16. Какие существуют требования к методам разложения почвы для валового анализа?

1. Определяемые элементы (аналиты) должны быть полностью переведены в раствор. Должны быть созданы условия, препятствующие осаждению аналитов, адсорбции их поверхностью химической посуды и другими твёрдыми фазами и способствующие их удержанию в растворе в течение необходимого для проведения анализа времени.
2. Должно отсутствовать загрязнение пробы теми химическими элементами, которые предполагается определять.
3. Реагенты, добавляемые к почве для её разложения, не должны образовывать с аналитами нерастворимые или летучие соединения во избежание их потерь.
4. Метод разложения должен быть универсальным, то есть обеспечивать определение максимально возможного числа химических элементов в продуктах разложения пробы.
5. Для уменьшения помех и ошибок при последующем количественном измерении, суммарная концентрация матричных компонентов в растворе, получаемом после разложения почвы, должна быть минимальная, но при этом концентрация аналитов в нём не должна быть ниже чувствительности методов измерения, которые планируется использовать для анализа.

6.17. Какие существуют способы разложения почв?

Существует три принципиально разных способа разложения почв: *сплавление, спекание, кислотное разложение.*

6.18. С чем связано существование нескольких различных способов разложения почв?

Из-за исключительно сложного состава почвы невозможно подобрать один универсальный способ разложения, одинаково хорошо пригодный для анализа почв разных типов, определения всех химических элементов, а также для любых методов количественного измерения.

6.19. Какими методами возможно определение валового состава твёрдых почвенных проб без их предварительного разложения?

Существуют методы анализа, позволяющие определить элементный состав твёрдых проб без их предварительного разложения (прямые инструментальные методы). Это *рентген-флюоресцентный метод* (РФА); метод *оптической эмиссионной спектрометрии с возбуждением атомов в искровом разряде или в электрической дуге* (ОЭС); метод *атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией* (ААС-ЭТА); метод *плазменной масс-спектрометрии в сочетании с лазерной абляцией* (ИСП-МС-ЛА); *нейтронно-активационный анализ* (НАА).

При исследовании почв эти методы пока не получили широкого распространения по следующим причинам: 1. Малая распространенность, высокая сложность и стоимость оборудования (НАА, ИСП-МС-ЛА). 2. Недостаточная чувствительность определения некоторых химических элементов (все методы). 3. Недостаточная точность и воспроизводимость при анализе твердых почвенных проб (РФА, ОЭС, ААС-ЭТА). 4. Низкая скорость выполнения анализа (ААС-ЭТА, НАА).

Прямой анализ твёрдых проб проводят только в том случае, если имеющееся оборудование позволяет провести определение интересующих элементов с приемлемыми качеством, скоростью и затратами.

6.20. Что такое сплавление почвы?

Сплавление почвы – способ её разложения, в ходе которого проба почвы взаимодействует при высокой температуре с находящимися в расплавленном

состоянии химическими реагентами (*плавнями*). Это приводит к разрушению кристаллических решеток минеральных почвенных компонентов, разложению составляющих их химических соединений с образованием более простых продуктов реакций, растворимых в кислой среде.

6.21. Какие плавни обычно используют при разложении почв?

Для разложения почв чаще всего используют плавни, обладающие свойствами сильных оснований. Они хорошо реагируют с алюмосиликатами и кварцем, составляющими основную массу минеральной части почвы и являющимися самыми химически устойчивыми почвенными соединениями. В качестве плавней используют гидроксиды и карбонаты натрия и калия, а также метабораты лития и стронция.

6.22. Каковы особенности использования различных плавней?

Общей особенностью анализа почв после сплавления является невозможность количественного определения тех элементов, которые были добавлены к почве с плавнем. Плавни должны быть измельчены до наименьшего достижимого в лабораторных условиях размера частиц, чтобы обеспечить хорошее перемешивание и контакт с частицами почвы. Это облегчает и ускоряет процесс сплавления.

Гидроксиды натрия или калия являются наиболее реакционноспособными по отношению к алюмосиликатам и кварцу плавнями. Недостатком их использования является то, что их трудно измельчить и равномерно перемешать с почвой перед сплавлением, что затрудняет разложение почвы (наилучшим способом применения NaOH и KOH является его предварительное расплавление и заливание расплавом прокалённой пробы). Кроме того, применение гидроксидов для сплавления приводит к постепенному разрушению тиглей (в том числе платиновых и никелевых).

Карбонаты калия и натрия являются наиболее удобными плавнями и используются для сплавления почв чаще всего. Смесь Na_2CO_3 и K_2CO_3 в отношении 1:1 по массе плавится при более низкой температуре (712 °С),

чем её компоненты по отдельности. Это позволяет проводить сплавление почв в платиновых тиглях в обычных муфельных печах при температуре 900 - 1000 °С.

Метабораты лития и стронция (LiBO₂ и Sr(BO₂)₂) являются очень эффективными плавнями для разложения почв. В отличие от рассмотренных выше плавней, их применение позволяет определить в почве валовое содержание натрия и калия и сократить время проведения сплавления.

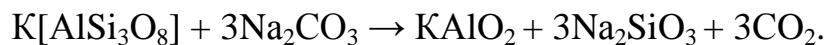
6.23. Какие условия необходимо соблюдать при проведении сплавления почвы?

Сплавление со щелочными плавнями проводят в платиновых тиглях.

Для осуществления качественного сплавления почва должна быть измельчена до состояния пудры. Это увеличивает удельную поверхность почвенной пробы и улучшает её контакт с частицами плавня. Необходим большой избыток плавня. Температура, при которой производится сплавление, должна превышать температуру плавления плавня не менее, чем на 200 °С.

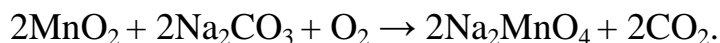
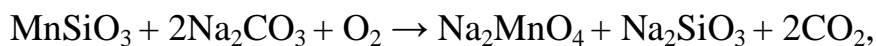
6.24. Какие химические реакции происходят при сплавлении почвы?

Щелочные плавни взаимодействуют с почвенными алюмосиликатами, переводя их в более простые и растворимые в нейтральной или кислой среде силикаты и алюминаты щелочных металлов:



Выделяющийся при сплавлении диоксид углерода способствует перемешиванию содержимого тигля, что ускоряет реакцию разложения.

Разложение почвенных компонентов, имеющих в своём составе элементы в восстановленной форме, ускоряется за счёт их окисления кислородом воздуха:



6.25. Для чего и в каких случаях в плавень добавляют окислитель?

Окислитель (обычно KNO_3) рекомендуется добавлять к плавням при разложении почв, содержащих большое количество Fe (II) . Это предотвращает восстановление железа до Fe (0) и его взаимодействие с платиновыми тиглями, что приводит к заниженным результатам определения железа и к порче тиглей.

6.26. Каковы правила обращения с платиновыми тиглями?

Платина – химически инертный тугоплавкий металл, хорошо подходящий для изготовления тиглей, применяемых для сплавления почв с карбонатами или метаборатами. Однако, чтобы эти дорогостоящие тигли имели длительный срок службы, необходимо соблюдать ряд условий:

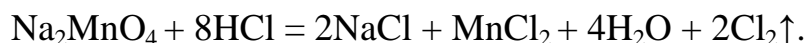
1. Платина – мягкий металл. Тигли легко деформируются при избыточном физическом воздействии.

2. Нельзя разлагать или обрабатывать какими-либо реактивами в платиновых тиглях пробы неизвестного состава. Это может привести к необратимой порче тиглей.

3. Тигли разрушаются при обработке продуктов сплавления почвы концентрированной соляной кислотой. Это связано с выделением свободного хлора, реагирующего с платиной:

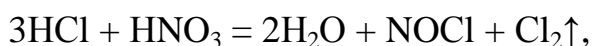


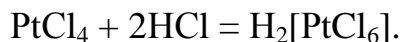
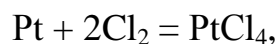
Выделение свободного хлора возможно при высоком содержании в почве соединений марганца:



После сплавления таких почв плав имеет темно-зеленую окраску, на что необходимо обращать внимание при проведении анализа.

4. Смесь концентрированных соляной и азотной кислот («царская водка») не должна использоваться для растворения плава после сплавления. В результате происходящих реакций выделяется свободный хлор, что также приводит к разрушению платиновых тиглей:





5. Очистку платиновой посуды можно проводить горячим 10%-ным раствором HCl, не содержащим примеси азотной кислоты.

6.27. Что называют спеканием почвы?

Спеканием почвы называют способ разложения почвы для валового анализа, заключающийся во взаимодействии почвы с химическими реагентами в твёрдом состоянии при нагревании (при температуре меньшей, чем температура плавления взаимодействующих веществ). Продукт спекания почвы называют *спёком*.

6.28. Какие вещества используют для спекания почв?

Для спекания почв используют вещества, обладающие щелочными свойствами, как и при сплавлении. Это карбонаты натрия, калия, лития и их смеси, а также смесь карбоната кальция с хлоридом аммония. По аналогии с методом сплавления, их также называют плавнями. Для повышения реакционной способности щелочных плавней в случае разложения почв, содержащих большое количество органического вещества (без его предварительного озоления) к ним можно добавлять дополнительный окислитель – нитрат калия.

6.29. Как осуществляют спекание почвы?

Рассмотрим спекание с карбонатом натрия. Спекание проводят в обычных фарфоровых тиглях в муфельной печи. Чтобы предотвратить разрушение тигля, его поверхность покрывают слоем сульфата калия. Сульфаты щелочных металлов даже при высокой температуре очень слабо реагируют с силикатами, входящими в состав как почвы, так и материала тигля. Поэтому тигель не разрушается и его компоненты не влияют на результаты анализа. После охлаждения на воздухе спёк легко вынимается из тигля. Его обрабатывают горячей дистиллированной водой и соляной кислотой до полного растворения.

6.30. Какие процессы происходят при спекании почвы?

При кратковременном нагревании почвы с карбонатом натрия (или с другим плавнем) в течение нескольких минут образуется твёрдая пористая масса (*спек*), которая хорошо разлагается кислотами. Дальнейшее повышение температуры и продолжительности нагревания снижает эффективность спекания. Нагревание должно быть кратковременным, температуру не следует поднимать выше определенных пределов. Таким образом, при взаимодействии твердых веществ возникает некоторое промежуточное, разрыхленное переходное состояние почвенных минералов.

Разрыхлению кристаллической решетки минералов способствуют диффузия ионов щелочного металла вглубь кристаллических решеток минералов и повышенная температура. При нагревании возрастает число дефектов кристаллической решетки, при этом деформация решетки не ограничивается местом проникновения в неё иона щелочного металла, а распространяется и вглубь решетки. «Расшатывание» решетки способствует увеличению способности вещества растворяться в кислотах.

6.31. Какие действия проводят после сплавления или спекания почвы?

После сплавления или спекания необходимо перевести в жидкую фазу продукты взаимодействия почвы с плавнем (*плав, спёк*). Это осуществляется выщелачиванием - многократной обработкой тигля с плавом или спёком горячей дистиллированной водой и разбавленной соляной или азотной кислотой и сбором получаемого раствора. Ход дальнейших операций зависит от поставленной задачи и используемого метода измерения.

6.32. Какие реакции происходят при выщелачивании плава?

В результате обработки плава растворами кислот кремний образует кремниевую кислоту, металлы образуют хлориды или нитраты (в зависимости от применяемой для выщелачивания кислоты):



6.33. Для определения каких химических элементов чаще всего используют разложение сплавлением или спеканием?

В отличие от кислотного разложения почв (см. ниже), после сплавления или спекания возможно количественное определение кремния. Обычно проводят отделение кремния от остальных химических элементов, содержащихся в анализируемой пробе. Это связано с тем, что химические свойства кремния (неметалла) существенно отличаются от химических свойств большинства остальных наиболее распространенных элементов, входящих в состав твёрдой фазы почв (металлов).

6.34. Какие существуют способы выделения кремния из продуктов разложения почв сплавлением или спеканием?

1. Плав растворяют разбавленными кислотами с последующим выпариванием (или другими способами обезвоживания). При этом происходит полимеризация и дегидратация кремневой кислоты. Осадок кремнекислоты отделяют от хорошо растворимых в кислотах соединений металлов. Определение кремневой кислоты проводят далее гравиметрическим методом.

2. Плав обрабатывают фтористоводородной кислотой в присутствии солей калия для осаждения кремния в форме кремнефторида калия K_2SiF_6 .

3. Кремневую кислоту из щелочного раствора, полученного обработкой плава водой, переводят в кремнемолибденовую гетерополикислоту для дальнейшего определения кремния спектрофотометрическим методом.

6.35. Почему валовой анализ почв с отделением кремния от остальных элементов предпочтительнее определения всех элементов, включая кремний, из одного раствора, полученного при растворении плава?

Так как кремний присутствует в любой почве в очень большом количестве (десятки процентов), то полученные без отделения этого элемента растворы имеют очень большую суммарную концентрацию растворенных веществ, что является причиной помех и ошибок при

определении в этих растворах концентрации химических элементов инструментальными методами. С другой стороны, высокая концентрация кремния в растворах делает оправданным его определение простым гравиметрическим методом. Вследствие этого при валовом анализе почв обычно производят отделение кремния от других определяемых элементов в виде осадка кремнекислоты. Остальные элементы определяют в фильтрате.

6.36. Какие методы выделения кремнекислоты для её гравиметрического определения используют чаще всего?

После сплавления или спекания почв используют солянокислый или желатиновый методы выделения осадка кремнекислоты.

6.37. В чём заключается солянокислый метод выделения осадка кремнекислоты?

Солянокислый метод основан на выделении осадка путём дегидратации коллоидных частиц свежееосаждённой кремнекислоты. Дегидратация остатка, полученного при растворении плава и последующего выпаривания, раствора, осуществляется трёхкратной обработкой концентрированной HCl с последующим выпариванием досуха.

6.38. На чём основано обезвоживающее действие соляной кислоты?

Обезвоживающее действие HCl основано на способности хлористого водорода образовывать с водой азеотропную (нераздельно кипящую) смесь, которая при выпаривании не разделяется на составляющие компоненты. В такой смеси на каждый моль HCl приходится 8 молей воды, т.е. при испарении одной молекулы HCl вместе с ней удаляется с 8 молекул воды.

6.39. Каковы достоинства и недостатки солянокислого метода выделения кремнекислоты?

При использовании солянокислого метода достигается более полное, чем в желатиновом методе (см. далее), выделение кремнекислоты. С другой стороны, выделение осадка занимает длительное время. Образующийся

тонкодисперсный осадок кремнекислоты способен к соосаждению и к адсорбции из раствора катионов металлов. Это может приводить занижению результатов их определения.

6.40. На чём основан желатиновый метод выделения осадка кремнекислоты?

Желатиновый метод выделения осадка кремнекислоты основан на коагуляции полимеризованных кремниевых кислот органическим соединением с высокой молекулярной массой (например, желатином). Коагуляция происходит при взаимодействии отрицательно заряженных коллоидных частиц кремниевой кислоты и крупных положительно заряженных частиц желатина.

6.41. При каких условиях происходит коагуляция кремнекислоты желатином?

Коагуляции подвержены только лишь полимеризованные молекулы кремниевой кислоты (поликремниевые кислоты). Для полимеризации находящихся в растворе молекул кремнекислоты в систему добавляют концентрированную соляную кислоту (таким образом, роль соляной кислоты, добавляемой к раствору плава в солянокислом и желатиновом методе, различна).

6.42. Каковы достоинства и недостатки желатинового метода выделения кремнекислоты?

При осаждении кремнекислоты желатиновым методом образуется более рыхлый и объёмный осадок, чем в солянокислом методе. Это ускоряет фильтрование и снижает соосаждение и адсорбцию катионов металлов. Ускорение анализа приводит к меньшим потерям кремния из-за растворения в связи с малой скоростью установления равновесия между раствором и осадком. Недостатком метода является возможность неполного осаждения кремнекислоты (некоторое количество монокремниевой кислоты не

полимеризуется и остаётся в растворе) и получения вследствие этого заниженных результатов определения кремния.

6.43. Что называют кислотным разложением почв?

Кислотным разложением называют обработку почвы сильными минеральными кислотами (или смесью сильных минеральных кислот, окислителей и плавиковой кислоты) при нагревании (или при нагревании и повышенном давлении, в том числе в условиях микроволнового воздействия), приводящее к разрушению структуры почвенных компонентов, разложению составляющих их химических соединений и к переводу в раствор определяемых элементов.

6.44. Какие существуют способы кислотного разложения почв?

По используемым при разложении реактивам кислотное разложение почв может быть полным (разложение в присутствии HF) и неполным (разложение без участия HF), когда наиболее устойчивые соединения кремния и алюминия остаются в осадке.

По способу термического воздействия на почву кислотное разложение почв может быть выполнено при нагревании в открытой посуде, при нагревании в герметичных автоклавах, в том числе в лабораторной микроволновой печи.

6.45. Какие процессы происходят при кислотном разложении почв?

При воздействии на почву сильных минеральных кислот и сильных окислителей при высокой температуре происходит десорбция катионов металлов с поверхности почвенных компонентов, растворение кислоторастворимых соединений, окисление почвенного органического вещества, расщатывание и разрушение кристаллических решеток минералов, содержащих элементы переменной валентности.

6.46. Каковы недостатки проведения разложения почв в открытой посуде?

1. Разложение в открытых системах обычно осуществляется с конвективным подводом тепла и протекает медленно и неэффективно. Это происходит из-за того, что при нагревании в открытой системе невозможно поднять температуру разложения выше температуры кипения используемой смеси кислот. При этом сначала происходит нагревание посуды, затем – раствора, и лишь потом – разлагаемой почвы.

2. Возможна потеря определяемых элементов: а) из-за образования летучих в условиях проведения кислотного разложения соединений (Hg, Sb, Sn, As, В образуют галогениды, Cr, Se, Te – оксигалогениды, Re, Os, Ru – оксиды); б) из-за сорбции компонентов пробы на поверхности химической посуды и из-за разбрызгивания при кипении.

6.47. В чём заключаются особенности автоклавного разложения почв?

Автоклавы – герметически закрывающиеся ёмкости, которые могут выдерживать высокое (десятки атмосфер) внутреннее давление. Внутренняя поверхность автоклавов является термостойкой и химически инертной. При использовании автоклавов достигается более быстрое и полное разложение соединений, составляющих пробу и перевод химических элементов в раствор. Это связано с тем, что пары кислот, образующиеся при нагревании, и газообразные продукты разложения создают в замкнутом объёме автоклава высокое давление, что приводит к увеличению температуры разложения (выше температуры кипения используемых кислот при атмосферном давлении). Кроме того, при автоклавном разложении отсутствуют потери вещества проб с летучими соединениями и из-за разбрызгивания.

6.48. В чём заключаются особенности микроволнового кислотного разложения?

Микроволновое кислотное разложение проводят в автоклавах. Микроволновое излучение, в отличие от обычного нагревания, свободно

проникает через материал автоклавов и воздействует непосредственно на разлагаемую пробу. Сочетание воздействия микроволнового излучения и преимуществ использования автоклавов позволяет сократить время разложения и сделать микроволновое разложение самым эффективным способом кислотного разложения.

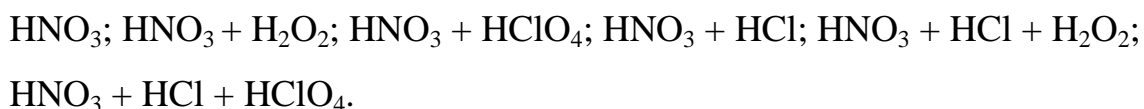
6.49. В каких случаях можно использовать неполное кислотное разложение почв?

Неполное кислотное разложение почв в основном используют для определения некоторых тяжелых металлов (исключение – см. вопрос № 52) в почвах, сформированных на осадочных почвообразующих породах, которые легче подвергаются разложению, а также в органогенных почвах и горизонтах. Поскольку кремний при неполном разложении остаётся в твёрдой фазе, концентрация матричных компонентов в получаемом растворе невелика. Это способствует более качественному определению содержания металлов инструментальными методами.

Обязательное условие применения неполного кислотного разложения – проверка полноты извлечения аналитов в раствор, заключающаяся в анализе стандартных образцов почв с аттестованным содержанием интересующих нас элементов, а также сравнение результатов анализа с неполным кислотным разложением с результатами, полученными при использовании полного разложения.

6.50. Какие смеси кислот используют для неполного кислотного разложения?

Для неполного кислотного разложения чаще всего используют смеси следующих кислот и сильных окислителей:



6.51. В каких случаях используют те или иные кислотные смеси для неполного разложения почвы?

Азотная кислота может быть использована в большинстве случаев (концентрированная либо разбавленная водой 1:1). При анализе проб, содержащих большое количество трудноокисляемых компонентов (например, гумусовые горизонты чернозёмов или нефтезагрязненные почвы) к азотной кислоте необходимо добавлять дополнительный окислитель – хлорную кислоту или пероксид водорода. При определении элементов, плохо растворимых в азотной кислоте или неустойчивых в азотнокислых растворах при их хранении (например, Ru, Rh, Pd, Sn, Sb, Te, Hf, Pt, Au), к азотной кислоте добавляют соляную кислоту.

6.52. В каких случаях необходимо использовать кислотное разложение с участием HF?

Фтористоводородную кислоту в смеси с азотной или азотной и соляной кислотами используют для определения металлов при анализе почв, содержащих много устойчивых к разложению силикатных минералов, имеющих металлы в своём составе. Разложение проводят во фторопластовой посуде, устойчивой к химическому и температурному воздействию.

Существуют химические элементы, соединения которых трудно растворимы и не стабильны при хранении в растворах одних лишь только сильных минеральных кислот (HNO_3 и HCl). Кроме кремния, к этим элементам относятся также В, Р, S, Ti, Ge, Zr, Ti, Mo, Hf, Ta, W, Re. Для определения их валового содержания в почвах необходимо использовать кислотное разложение с участием фтористоводородной кислоты. Для того, чтобы эти элементы не выпали в осадок до измерения их концентрации, анализируемые растворы должны содержать небольшое количество HF и храниться в пластиковой посуде.

6.53. Каковы недостатки кислотного разложения с участием HF?

При кислотном разложении почв с участием HF возможно протекание специфических для данного способа разложения почв химических реакций образования труднорастворимых смешанных фторидов, например, CaAlF_5 , $\text{CaMg}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$, $\text{Na}_{0,88}\text{Mg}_{0,88}\text{Al}_{1,12}(\text{F},\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и других, что может привести к занижению результатов определения различных элементов, в том числе тех, которые хорошо определяются в почве при использовании других способов разложения (Ca, Mg, Al).

Вследствие высокой агрессивности и токсичности HF необходимо соблюдать особые меры предосторожности, направленные на исключение контакта аналитика с этой кислотой и её парами и на обеспечение сохранности химической посуды и лабораторного оборудования. При анализе полученных при разложении почв с HF растворов инструментальными методами необходимо использовать специальные химически устойчивые системы ввода проб.

Использование фтористоводородной кислоты для разложения почв должно быть ограничено и проводиться только для решения задач, для которых другие способы разложения почв являются неэффективными.

6.54. Каковы правила безопасного обращения с фтористоводородной кислотой при разложении почвы?

1. Фтористоводородную кислоту хранят в герметически закрытых пластмассовых (полиэтиленовых, полипропиленовых, фторопластовых) ёмкостях и наливают в пластмассовую химическую посуду.

2. Разложение почв проводят либо в автоклавах с фторопластовыми (тефлоновыми) внутренними сосудами, либо во фторопластовых стаканах.

3. При работе с фтористоводородной кислотой необходимо надевать защитные перчатки и очки.

4. Работа с фтористоводородной кислотой допускается только в специально приспособленных для этого вытяжных шкафах, не имеющих

стеклянных, кварцевых и керамических поверхностей (наилучшим является фторопластовое покрытие поверхностей).

5. Остатки растворов, содержащих фтористоводородную кислоту, после выполнения анализов должны утилизироваться в соответствии с действующими в лаборатории правилами.

6.55. Какова оптимальная стратегия выполнения валового анализа почв?

Выбор методов разложения почвы и анализа полученных растворов зависит от цели работы. При необходимости определения кремния почва должна быть разложена сплавлением или спеканием. Если определять кремний не нужно, целесообразнее пользоваться методами кислотного разложения. В растворе, полученном после отделения осадка кремнекислоты при сплавлении, либо в результате кислотного разложения, определяют содержание химических элементов. Так как при валовом анализе основная часть затрат времени, химических реактивов и труда аналитиков приходится именно на разложение почвенных проб, максимальная суммарная экономическая эффективность и полнота получаемой информации достигается только при использовании современных многоэлементных методов измерения. При необходимости определения лишь небольшого ограниченного набора химических элементов их содержание может быть определено любым доступным методом.

6.56. Какие методы определения алюминия чаще всего используют при валовом анализе?

Алюминий является «трудным» элементом для химического анализа почв. Ни один из методов его определения не лишен недостатков, связанных с трудоемкостью, недостаточной чувствительностью или селективностью. Алюминий после разложения почв чаще всего определяют фотометрическим или комплексометрическим методами, а также методами ААС, ИСП-ОЭС,

ИСП-МС. Непосредственно в твердых пробах алюминий может быть определен методом РФА.

6.57. Каковы особенности фотометрического определения алюминия?

Фотометрические методы определения алюминия основаны на реакциях алюминия с окрашенными органическими соединениями (алюминон, ксиленоловый оранжевый, хромазурол). Алюминий не обладает хромофорными свойствами.

Чаще всего используют алюминоновый метод с образованием окрашенного в красный цвет устойчивого соединения алюминия с алюминоном.

Недостатки фотометрических методов определения алюминия: слабая селективность (имеется мешающее влияние ионов других металлов) и зависимость интенсивности окраски от условий проведения анализа (рН, температура раствора, продолжительность фотохимической реакции). Мешающее влияние железа устраняют, восстанавливая Fe (III) до Fe (II). От влияния других элементов избавляются сильным разбавлением раствора.

Достоинство – высокая по сравнению с другими методами чувствительность.

6.58. Каковы особенности комплексонометрического определения алюминия?

При $\text{pH} > 3$ Al^{3+} образует гидроксокомплексы и осаждается в виде гидроксида. Поэтому титрование алюминия комплексоном III проводят в кислой среде. Однако в этих условиях устойчивость комплексоната алюминия невелика, поэтому при проведении анализа применяют метод обратного титрования. В анализируемый раствор добавляют комплексон III и после того, как закончится взаимодействие комплексона III с алюминием, оттитровывают его избыток забуференным раствором ZnCl_2 при $\text{pH}=4,5$ с добавлением спиртового раствора дитизона в качестве индикатора. После того, как избыток комплексона III будет оттитрован, в растворе появляется свободный Zn^{2+} , который, связываясь с дитизоном, образует дитизонат

цинка. Окраска раствора становится розовой, что свидетельствует о достижении КТТ.

6.59. Каковы особенности атомно-абсорбционного определения алюминия?

Алюминий в существенной степени атомизируется только в высокотемпературном пламени ацетилен-динитроксид. В восстановительном (обогащенном топливом) пламени предел обнаружения алюминия при длине волны 309,3 нм составляет всего лишь 1,0 мг/л, что подходит для определения валового содержания, но часто делает невозможным определение каких-либо форм его соединений. При определении алюминия методом ААС велико влияние спектральных и ионизационных помех, снизить которые можно, используя коррекцию фонового поглощения и добавляя к анализируемым растворам избыток солей легкоионизируемых щелочных металлов (до 1-2 мг/л).

6.60. Каковы особенности масс-спектрометрического определения алюминия?

Метод ИСП-МС - самый чувствительный и селективный метод определения алюминия. Алюминий – моноизотопный элемент, легко ионизируется в плазме, слабо подвержен интерференционным помехам. Предел обнаружения – менее 10^{-4} мг/л.

Из-за высокой чувствительности необходимо сильное разбавление анализируемых растворов. При этом возможны ошибки из-за загрязнения алюминием посуды, реактивов и оборудования.

6.61. Какие методы определения железа чаще всего используют при валовом анализе?

После разложения почв в полученных растворах железо может быть определено комплексометрическим титрованием, фотометрически, методами ААС, ИСП-ОЭС, ИСП-МС. В твердых пробах железо может быть определено методом РФА.

6.62. Каковы особенности фотометрического определения железа?

Ионы Fe (II) и Fe (III) обладают хромофорными свойствами, поэтому фотометрическое определение этого элемента широко используется в химическом анализе почв. Среди фотометрических методов определения железа наибольшее распространение получили фенантролиновый и сульфосалициловый методы.

Фенантролиновый метод основан на специфической реакции Fe (II) с ортофенантролином $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ при pH 3-5 с образованием окрашенного в красный цвет комплекса. Метод может быть использован для отдельного определения в почве Fe (II) и Fe (III).

Сульфосалициловый метод основан на реакции Fe (III) с сульфосалициловой кислотой $C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$ в аммиачной среде при pH 8-10 с образованием окрашенного в желтый цвет устойчивого комплекса (неустойчивый красный комплекс, образующийся в кислой среде, используется только в комплексонометрическом титровании).

6.63. Каковы особенности комплексонометрического определения железа?

Комплексонометрическим методом определяют содержание Fe(III), т.к. его комплексонометрический метод более устойчив, чем комплексонометрический Fe(II). Железо в анализируемом растворе окисляют азотной кислотой при нагревании.

Титрование проводят при pH 1,0-1,5, чтобы избежать гидролиза железа. В сильноокислой среде устраняется мешающее влияние многих сопутствующих элементов, которые либо вообще не образуют комплексонометрических комплексов (Ba, Mg, Ca), либо образуют малоустойчивые комплексонометрические комплексы (Cu и др.). Относительно устойчивые комплексы образуют Bi(III) и V(III), но содержание этих элементов в почвах невелико по сравнению с содержанием железа, и их влиянием можно пренебречь.

В связи с тем, что железо медленно реагирует с комплексонометрическим комплексом III, титруют подогретые растворы. В качестве индикатора используют сульфосалициловую кислоту. В КТТ фиолетовый комплекс железа с

сульфосалициловой кислотой разрушается, окраска раствора переходит в лимонно-желтую, обусловленную окраской образовавшегося более устойчивого комплексоната железа. Интенсивность окраски комплекса железа с сульфосалициловой кислотой невелика, из-за чего возможны ошибки при титровании, особенно при низком уровне концентрации элемента в растворе.

6.64. Каковы особенности атомно-абсорбционного определения железа?

Метод ААС является самым распространенным и наиболее оптимальным методом определения железа в почвах.

Железо определяют в пламени ацетилен – воздух при длине волны 248,3 нм. Предел обнаружения – менее 0,05 мг/л, влияние спектральных и химических помех незначительное.

6.65. Каковы особенности масс-спектрометрического определения железа?

Определение железа методом ИСП-МС сопряжено с определенными трудностями. Наиболее распространенный изотоп ^{56}Fe подвержен интерференционным помехам со стороны образующихся в плазме частиц ArO^+ , CaO^+ , SiSi^+ , MnH^+ . Использование менее распространенных изотопов, тоже подверженных помехам, приводит к снижению чувствительности определения. Однако из-за высокого содержания железа в почве всё равно необходимо сильное разбавление анализируемых проб, что уменьшает точность анализа.

6.66. Какие методы определения кальция и магния чаще всего используют при валовом анализе?

Кальций и магний не обладают хромофорными свойствами, поэтому их не определяют фотометрическими методами. Чаще всего используют комплексометрическое титрование, методы ААС, ИСП-ОЭС, ИСП-МС. Методом РФА в твердых пробах можно определять кальций. Определение магния этим методом вызывает большие проблемы и возможно только на

некоторых типах приборов, так как для этого элемента выход флуоресценции невелик, а излучение характеризуется малой проникающей способностью (поглощается воздухом – необходим прибор с вакуумированием).

6.67. Каковы особенности комплексонометрического определения кальция и магния?

В связи с тем, что устойчивость комплексонов Ca и Mg относительно невелика, обязательно должны быть устранены влияния мешающих компонентов (а ими при валовом анализе почв являются почти все металлы). Перед проведением титрования к анализируемым растворам добавляют аммиак для осаждения железа и алюминия. Для устранения мешающего влияния Mn (IV) в раствор добавляют гидроксилламин, для связывания восстановленного марганца и тяжелых металлов добавляют сульфид или диэтилдитиокарбаминат натрия.

Определение кальция проводят при $\text{pH } 12,5$, что достигается добавлением гидроксида натрия. Присутствие магния не мешает определению кальция, так как в сильнощелочной среде магний образует прочные гидроксокомплексы и не реагирует с ЭДТА. В качестве индикатора чаще всего используют мурексид. Переход окраски в КТТ от розовой к фиолетовой иногда плохо заметен. Возможно использование других индикаторов с более резким переходом окраски – кислотного хрома темно-синего или флуорексона.

Близкая устойчивость комплексонов Ca и Mg делает невозможным отдельное определение магния при их совместном присутствии. При $\text{pH } 10$, который достигается добавлением к титруемому раствору хлоридно-аммиачного буфера, оттитровывают суммарное количество Ca и Mg , содержащееся в аликвоте. В качестве индикатора используют эриохром черный (хромоген). Переход окраски в КТТ из фиолетовой в ярко-голубую хорошо заметен.

6.68. Каковы особенности атомно-абсорбционного определения кальция и магния?

Метод ААС хорошо подходит для определения кальция и магния, но высокая концентрация этих элементов при определении валового содержания требует сильного разбавления анализируемых растворов, чтобы попасть в линейный диапазон градуировочного графика, верхняя граница которого не превышает 5-10 мг/л. Наиболее целесообразно определять эти элементы в пламени ацетилен-воздух. Длины волн для кальция – 422,7 нм, для магния – 285,2 нм. Пределы обнаружения для кальция – 0,01 мг/л, для магния – 0,001 мг/л. Для устранения мешающего влияния кремния, алюминия и фосфора, снижающих степень атомизации кальция и магния, в анализируемые и стандартные растворы необходимо добавлять хлорид лантана или стронция до концентрации 0,2 %.

6.69. Каковы особенности масс-спектрометрического определения кальция и магния?

Наиболее распространенный изотоп кальция ^{40}Ca при ионизации в аргоновой плазме интерферирует с аргоном. Это вынуждает использовать для анализа менее распространенный изотоп ^{44}Ca , также подверженный интерференциям, что снизит чувствительность. ^{24}Mg может интерферировать с частицами C_2 , но в условиях проведения валового анализа это маловероятно. Пределы обнаружения Ca и Mg – менее 10^{-4} мг/л, требуется сильное разбавление анализируемых растворов. Из-за высокой чувствительности возможны ошибки из-за загрязнения кальцием и магнием посуды, реактивов и оборудования.

6.70. Какие методы определения натрия и калия чаще всего используют при валовом анализе?

В связи с тем, что натрий и калий не обладают хромофорными свойствами, практически не образуют труднорастворимых и устойчивых комплексных соединений, эти элементы определяют преимущественно

методом фотометрии пламени и ААС. Использование ИСП-ОЭС или ИСП-МС возможно, но экономически оправдано только при многоэлементном анализе, так как при высоком уровне содержания этих элементов в почве эти высокочувствительные методы измерения не реализовывают своих преимуществ. Калий может быть определен методом РФА. Определение натрия методом РФА проблематично по тем же самым причинам, что и определение магния (см. п. 6.66.).

6.71. Каковы особенности пламенно-фотометрического определения натрия и калия?

Метод фотометрии пламени является самым простым и самым распространенным методом определения этих элементов в почвах.

Определение натрия проводят при длине волны 589,0 нм, калия – 766,5 нм. Предел обнаружения этих элементов всегда ниже, чем их концентрация в растворах после разложения почв. Верхний предел диапазона определяемых концентраций не превышает 50-100 мг/л, вследствие чего анализируемые растворы необходимо дополнительно разбавлять.

6.72. Каковы особенности атомно-абсорбционного определения натрия и калия?

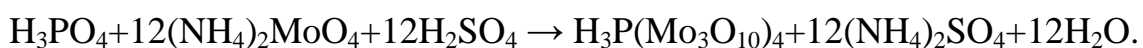
Натрий и калий в продуктах разложения почв можно определять в пламени ацетилен-воздух при тех же длинах волн, что и при пламенно-фотометрическом определении. Эти элементы легко ионизируются в пламени, что может приводить к получению неправильных результатов (при совместном присутствии эти элементы взаимно влияют на ионизацию друг друга). Для подавления ионизации при определении натрия и калия необходимо добавлять в анализируемые и стандартные растворы избыток соли какого-либо другого легкоионизируемого элемента (ионизационного буфера). Чаще всего добавляют LiCl до концентрации 0,2-0,5%. При определении натрия можно добавлять KCl, а при определении калия – NaCl.

6.73. Какие методы определения фосфора чаще всего используют при валовом анализе?

В настоящее время основным методом определения фосфора при валовом анализе является фотометрический метод. Гораздо менее трудоемкие и не менее чувствительные методы определения фосфора методами РФА и ИСП-МС к сожалению пока не получили широкого распространения и используются только при наличии соответствующего дорогостоящего оборудования. Определение фосфора методом ЭТА-ААС возможно, но также используется редко из-за сопоставимой с фотометрическим методом скоростью выполнения анализа и более узкого динамического диапазона определяемых концентраций.

6.74. Каковы особенности фотометрического определения фосфора?

В основе фотометрических методов определения фосфора лежит способность фосфат-ионов образовывать с молибдатом аммония *фосфорномолибденовую гетерополикислоту* (ФМГПК) – устойчивое в кислой среде окрашенное в желтый цвет соединение:



Интенсивность окраски желтой ФМГПК слабая, поэтому для определения фосфора используют ее восстановленную форму, интенсивно окрашенную в синий цвет. Оптическую плотность растворов измеряют при длинах волн 724-770 нм.

При добавлении восстановителя Мо (VI), входящий в состав ФМГПК, переходит в Мо (V), образуется "*фосфор-молибденовая синь*". Свободные, не входящие в состав ФМГПК, Мо (VI) и Мо (V) также образуют окрашенные в синий цвет соединения. Чтобы избежать восстановления Мо (VI), входящего в состав молибденово-кислого аммония, процедуру восстановления ФМГПК проводят в мягких условиях. В качестве восстановителей чаще всего используют SnCl_2 и аскорбиновую кислоту в присутствии антимонилтарtrate калия – $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, который ускоряет образование восстановленной формы ФМГПК и способствует ее устойчивости.

Образование окрашенного в синий цвет комплекса происходит в слабнокислой среде. Главным мешающим компонентом при фотометрическом определении фосфора является Fe (III), для устранения влияния которого производят его восстановление до Fe (II).

6.75. Какие методы определения тяжелых металлов чаще всего используют при валовом анализе?

Элементы, относимые к группе тяжелых металлов, как правило, обладают хромофорными свойствами и образуют устойчивые комплексы с ЭДТА. Это позволяет проводить их фотометрическое и комплексонометрическое определение. В настоящее время эти классические методы теряют свою актуальность из-за того, что по большинству характеристик они уступают таким инструментальным методам, как РФА, ААС, ИСП-ОЭС и ИСП-МС. Основные недостатки классических методов определения тяжелых металлов заключаются в их недостаточной селективности в условиях анализа растворов, полученных при разложении почв и необходимости устранения мешающего влияния большого числа сопутствующих элементов и их соединений. Кроме того, современные тенденции развития как аналитической химии, так и почвоведения и других естественных наук направлены на получение максимально возможной информации при максимальном сокращении времени выполнения анализа. Это приводит к ускоренному развитию и расширению области применения в первую очередь многоэлементных методов анализа.

Подробное рассмотрение методов определения тяжелых металлов при валовом анализе почв не входит в задачи данного издания. Некоторые особенности, касающиеся как методов разложения почв для определения тяжелых металлов, так и использования инструментальных методов измерения, изложены в этой главе ранее и в главе 4.

Глава 7.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ ПОЧВ.

7.1. Какой процесс лежит в основе методов определения углерода органического вещества почв?

Все методы определения углерода органических соединений почв основаны на его окислении до CO_2 .

7.2. Какие методы используют для окисления углерода органического вещества почв?

С этой целью используют методы сухого термического (кислородом) и мокрого (химическими реагентами – окислителями) озоления (окисления) органического вещества почв.

7.3. На чем основаны методы количественного определения углерода органического вещества почв?

Методы основаны: а) на количественном определении CO_2 , образовавшегося при окислении органического вещества почв; б) на титриметрическом определении количества вещества окислителя ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), пошедшего на окисление углерода органических соединений; в) на фотометрическом определении количества вещества восстановителя (Cr^{3+}), образовавшегося при окислении углерода органических соединений почв раствором дихромата калия.

7.4. Какие методы применяют для количественного определения CO_2 ?

При анализе почв для количественного определения CO_2 используют гравиметрические, газовольнометрические и титриметрические методы.

7.5. На чем основаны гравиметрические методы определения CO_2 ?

Методы основаны на поглощении CO_2 соответствующим поглотителем, последующем гравиметрическом определении увеличения массы поглотителя и расчете содержания в почве углерода органических

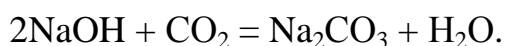
соединений по массе поглощенного диоксида углерода. Методы, основанные на гравиметрическом определении выделившегося при окислении углерода органических соединений почв CO_2 , называют *прямыми*. Без соответствующих преобразований эти методы не используют для анализа карбонатных почв.

7.6. Какие гравиметрические методы предложены для определения углерода органических соединений почв?

Для этой цели используют: 1. Метод Густавсона, основанный на сухом термическом озолении органического вещества почв. 2. Метод Кнопа–Сабанина, основанный на мокром окислении органического вещества серноокислым раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

7.7. Какие поглотители CO_2 используют в методах Густавсона и Кнопа-Сабанина?

Продукты разложения, производимого в закрытой аппаратуре, вытесняют потоком газа (кислорода или воздуха, не содержащего CO_2). Для поглощения CO_2 используют аскарит (асбест, пропитанный раствором NaOH), помещенный в U-образные поглотительные трубки:



Образующуюся в процессе реакции воду поглощают хлоридом кальция, который помещают в поглотительные трубки по ходу движения потока газа (кислорода, воздуха) *после* аскарита.

7.8. Как устраняют мешающее влияние других летучих компонентов, образующихся при определении органического вещества почв гравиметрическими методами?

Эти компоненты поглощают соответствующими поглотителями (галогены – серебряной спиралью или раствором AgNO_3 , воду – серной кислотой или хлоридом кальция), которые располагают по ходу движения газообразных продуктов окисления *до* поглотителей CO_2 .

7.9. На чем основан газовольюмометрический метод определения углерода органических соединений?

Метод основан на измерении объема диоксида углерода, выделившегося при озолении гумуса, и вычислении количества углерода по объему CO_2 с учетом температуры и давления. Разложение органического вещества проводят в токе кислорода в тугоплавкой трубке, помещенной в муфельную печь. Сначала измеряют объем смеси CO_2 и кислорода, затем поглощают диоксид углерода раствором щелочи и измеряют объем кислорода. Объем диоксида углерода вычисляют по разности.

7.10. На чем основан титриметрический метод определения углерода органического вещества почв И. В. Тюрина?

Титриметрический метод Тюрина основан на измерении количества вещества $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, пошедшего на окисление углерода органических соединений. При проведении анализа к навеске почвы добавляют точно отмеренный объем сернокислого раствора дихромата калия. Колбы с навеской и окислителем нагревают в строго контролируемых условиях до $140-160^\circ\text{C}$. При этом углерод окисляется до CO_2 , а Cr (VI) восстанавливается до Cr (III). Избыток не прореагировавшего с углеродом дихромата калия определяют титрованием раствором соли Мора (действующее вещество - FeSO_4). Параллельно проводят контрольный опыт, используя вместо навески почвы прокаленную пемзу, кварцевый песок или мелкоразмолотое стекло. Количество вещества $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, пошедшего на окисление углерода органических соединений, находят по разности.

7.11 Чему равна молярная масса эквивалента углерода в реакции его окисления до CO_2 ?

Если принять, что средний состав органического вещества в почве отвечает формуле $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$, то можно ожидать, что окислитель взаимодействует только с углеродом, окисляя его до CO_2 . При этом каждый атом углерода теряет 4 электрона, соответственно, на окисление 1 атома

углерода расходуется 4 эквивалента окислителя. Тогда молярная масса эквивалента углерода соответствует $12/4=3$ г/моль(экв) или 0,003 г/ммоль(экв).

7.12. На чем основан фотометрический вариант метода Тюрина ?

Фотометрический вариант основан на измерении количества вещества Cr^{3+} - продукта восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при окислении углерода органического вещества почв в условиях, которые предусмотрены в титриметрическом варианте метода. Количество вещества Cr^{3+} , образовавшегося в процессе анализа, эквивалентно количеству вещества углерода окисленного в процессе анализа до CO_2 .

7.13. Какие компоненты, присутствующие в почвах, кроме углерода органических соединений, окисляются дихроматом калия?

Дихромат калия может окислять водород, входящий в состав органических соединений; двухвалентное железо, характерное в основном для гидроморфных почв; хлорид - ионы, присутствующие в засоленных почвах. Все эти соединения могут завышать результаты определения углерода. Если соотношение водорода и кислорода в органическом веществе соответствует 2:1, водород не влияет на результаты определения углерода.

7.14. Как по результатам определения углерода принято рассчитывать содержание гумуса?

Приняв, что содержание углерода в гумусе составляет 58%, для пересчета содержания углерода в содержание гумуса (или органического вещества почвы) массовую долю углерода (%) традиционно умножают на коэффициент 1,724 ($100 : 58 = 1,724$).

7.15. Какие методы используют для определения азота в почвах?

Для определения азота в почвах используют: газоволюмометрические методы, основанные на термическом разложении органического вещества почв, измерении объема выделившегося азота или использовании детекторов газа; методы, основанные на мокром озолении органического вещества почв

концентрированной H_2SO_4 (метод Кьельдаля) или сернокислым раствором CrO_3 (метод Тюрина).

7.16. На чем основано определение азота в методе Кьельдаля?

Метод Кьельдаля основан на количественном определении аммония, образовавшегося при разложении органического вещества почвы концентрированной серной кислотой при кипячении в колбах Кьельдаля в присутствии катализаторов (Se , HgO , CuSO_4). При этом азот не окисляется, а переходит в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

7.17. Какова роль катализаторов при определении азота методом Кьельдаля?

Катализаторы (CuSO_4 , HgO , Se) используются для ускорения процесса разложения органического вещества почв - окисление углерода до CO_2 и водорода до H_2O .

7.18. Азот каких соединений можно определить с помощью метода Кьельдаля?

С помощью этого метода можно определить азот органических соединений и азот, находящийся в аммонийной форме. Азот нитратов и нитритов этим методом не определяется, так как в составе этих соединений азот находится в окисленной форме и в условиях проведения анализа методом Кьельдаля не переходит в аммонийную.

7.19 В составе какого соединения азот присутствует в продуктах разложения почв серной кислотой методом Кьельдаля?

В продуктах разложения почв азот присутствует в составе сульфата аммония.

7.20. Каким образом проводят количественное определение азота при анализе почв методом Кьельдаля?

Образующийся при озолении органического вещества почв сульфат аммония добавлением гидроксида натрия переводят в аммиак, который

отгоняют и поглощают соответствующими поглотителями – серной или борной кислотами.

При использовании для поглощения аммиака строго отмеренного объема титрованного раствора H_2SO_4 применяют метод обратного титрования. О количестве аммиака судят по разности между количеством миллимолей эквивалентов H_2SO_4 , взятых для поглощения аммиака, и количеством миллимолей эквивалентов серной кислоты, оставшемся после поглощения азота. Количество вещества избытка серной кислоты определяют титрованием раствором NaOH по фенолфталеину.

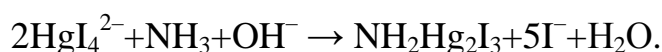
7.21. Какое соединение (эквивалентное содержанию азота) образуется при поглощении аммиака борной кислотой и какой раствор для его определения используют в качестве титранта ?

При поглощении NH_3 борной кислотой образуется борат-ион $H_2BO_3^-$, константа основности которого достаточна для проведения прямого титрования ($pK_b = 14 - pK_a = 14 - 9,25 = 4,75$). Борат-ион титруют кислотой.

7.22. Какие фотометрические методы используют для определения аммиака при анализе почв методом Кьельдаля?

Для этой цели используют метод Несслера и индофеноловый метод.

Метод Несслера основан на образовании окрашенного в желтый цвет соединения при взаимодействии реактива Несслера K_2HgI_4 с аммиаком в нейтральной или щелочной среде:



$NH_2Hg_2I_3$ является соединением, склонным к образованию коллоидных частиц с отрицательным зарядом. Для получения равномерной и устойчивой взвеси в раствор вводят защитный коллоид – желатин, поливиниловый спирт, кремнекислый натрий.

Оптическую плотность растворов измеряют при 400 нм.

В основе *индофенолового метода* лежит реакция аммиака с фенолом в присутствии окислителя гипохлорита или гипобромита натрия.

Продуктом реакции является индофенол, который в щелочной среде окрашивает растворы в синий цвет. Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны 625 нм.

7.23. В чем состоят преимущества индофенолового метода определения азота в почве по сравнению с методом Несслера?

Индофеноловый метод более удобен для фотометрического определения аммонийного азота, так как фотометрируют истинный раствор, а не коллоидный, как в методе Несслера. Кроме того, фотометрическому определению азота методом Несслера мешают ионы, выпадающие в осадок в щелочной среде и образующие нерастворимые соединения с иодид-ионами и ионами ртути (магний, железо, марганец, титан, сульфид-ионы и др.) Влияние ионов металлов устраняют маскированием с помощью тартратов или предварительной отгонкой аммиака. В связи с высоким содержанием мешающих компонентов метод Несслера для определения общего содержания азота в почвах широко не применяется. Его обычно используют для определения обменного или водорастворимого аммония. В этом случае анализируемые растворы содержат гораздо меньше мешающих компонентов.

7.24. Каким образом можно определить общее содержание азота, если в почве присутствуют в значительном количестве нитраты и нитриты?

В этом случае необходимо восстановление азота нитратов и нитритов. *Методом Йодльбауэра* органическое вещество озольют концентрированной серной кислотой в присутствии фенола. Нитраты и нитриты переходят в нитрофенол, который восстанавливается выделившимся при добавлении цинка водородом до аминифенола. При дальнейшем озолении аминогруппа переходит в аммиак, а затем в сульфат аммония.

7.25. Какую информацию дает отношение C:N? Как его рассчитывают?

Это отношение характеризует обогащенность гумуса азотом. Для большинства гумусовых горизонтов почв характерна величина C:N, равная 8

– 10, что отвечает высокой и средней обеспеченности гумуса азотом.

Отношение C:N рассчитывают по уравнению

$$\frac{C}{N} = \frac{C(\%)}{N(\%)} \cdot \frac{14}{12}.$$

7.26. На чем основано определение C, N, H, S в органическом веществе почв с помощью элементных анализаторов?

Определение основано на сухом озолении навески почвы в токе кислорода при температуре 1200° C с последующей очисткой и разделением продуктов сгорания. Количественное определение проводится с помощью специализированных детекторов. Азот восстанавливается до N₂ и направляется к детектору, CO₂, SO₂, H₂O предварительно поглощаются специальными ловушками, после вытеснения из ловушек последовательно поступают в детектор.

Глава 8.

ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ГРУППОВОГО (ФРАКЦИОННОГО) СОСТАВА СОЕДИНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ

8.1. Что называют группой или фракцией соединений химического элемента в почве?

Существующие в почве соединения химических элементов выполняют разные функции и обладают различными свойствами. Для удобства изучения соединения, обладающие схожими свойствами, объединяют в группы.

Группой, формой соединений или фракцией соединений химического элемента в почве называют совокупность соединений какого-либо химического элемента, обладающих в почве сходными химическими свойствами и извлекаемых из почвы с помощью одного вытесняющего раствора. Термины «группа соединений» и «форма соединений» чаще употребляется в отечественной литературе, термин «фракция» - в зарубежной. По своему смыслу они равнозначны.

8.2. Что называют групповым или фракционным составом соединений химических элементов в почве?

Групповым или фракционным составом называют совокупность групп или фракций соединений химического элемента, присутствующих в почве.

8.3. Какое место занимают показатели фракционного состава среди других показателей химического состава почв?

По своей информативности показатели фракционного состава занимают промежуточное положение между показателями валового состава и показателями вещественного состава почв.

8.4. В чём отличие показателей фракционного состава от показателей вещественного состава?

Вещественный состав характеризует содержание в почве *индивидуальных* химических соединений *известного состава*.

Групповой состав характеризует содержание в почве различных по составу, но близких по свойствам соединений химических элементов, *точный состав которых может быть неизвестен*.

Многокомпонентный состав почвы во многих случаях приводит к невозможности выделения и количественного определения индивидуальных химических соединений. Вследствие этого в почвоведении существует и используется гораздо большее количество показателей и методов определения группового или фракционного состава по сравнению с показателями и методами определения вещественного состава.

8.5. На каких принципах основано выделение фракций химических элементов в почвах?

Существует несколько принципов выделения фракций и определения фракционного состава соединений химических элементов в почвах.

1. *На основе прочности связи соединений химического элемента с почвой или на основе степени их подвижности в почве:*
 - а) фракция подвижных соединений;
 - б) фракция прочно связанных соединений.
2. *На основе различной растворимости соединений химических элементов:*
 - а) фракция легкорастворимых соединений;
 - б) фракция труднорастворимых соединений;
 - в) фракция соединений, растворимых в кислотах;
 - г) фракция соединений, растворимых в щелочах и т. д.
3. *На основе связи химических элементов с различными почвенными компонентами:*
 - а) фракция, связанная с карбонатами;
 - б) фракция, связанная с органическим веществом;

- в) фракция, связанная с оксидами/гидроксидами железа;
 - г) фракция, связанная с алюмосиликатами и т. д.
- 4) На основе различных механизмов или типов связи с почвой:
- а) фракция обменных катионов,
 - б) фракция специфически сорбированных катионов и т. д.

При фракционировании соединений химических элементов набор выделяемых из почвы фракций, а также принципы их выделения, могут быть различными, так как они обусловлены химическими свойствами элемента, особенностями его взаимодействия с почвенными компонентами, а также поставленной задачей.

8.6. На чём основаны методы определения фракционного состава соединений химических элементов в почвах (методы фракционирования)?

Методы определения фракционного состава (методы фракционирования) основаны на извлечении из почвы групп соединений химических элементов экстрагирующими растворами, оказывающими селективное воздействие на почву в соответствии с принципами, указанными в предыдущем вопросе.

8.7. Как производят выделение из почвы нескольких фракций химических элементов?

При определении в одной почвенной пробе содержания нескольких фракций соединений химических элементов, они могут быть выделены двумя различными способами:

1. Параллельной обработкой нескольких навесок почвы различными экстрагирующими растворами (параллельное фракционирование).
2. Последовательной обработкой различными экстрагирующими растворами одной и той же навески почвы (последовательное фракционирование).

При использовании последовательного фракционирования упрощается проведение расчётов массовой доли каждой выделенной из почвы фракции из-за их полной аддитивности.

8.8. Что понимают под селективностью выделения фракций?

Под селективностью выделения фракций или под селективностью фракционирования понимают вклад в извлечение элемента из почвы побочных реакций, затрагивающих те почвенные компоненты или соединения, которые в данную фракцию не должны переходить. Однако при проведении анализа это происходит потому, что в силу многокомпонентного состава почвы очень трудно, а чаще и просто невозможно подобрать такой экстрагирующий раствор, который бы извлекал из почвы только строго определенные соединения.

Селективность фракционирования максимальна, когда вклад побочных реакций минимален или совсем отсутствует, и наоборот. Например, выделение из почвы фракции железа, связанного с органическим веществом, приводит вследствие побочных реакций и к частичному растворению гидроксидов железа. Это приводит к получению завышенных результатов определения фракции железа, связанного с органическим веществом и к занижению результатов определения несиликатного железа.

Главной задачей подбора экстрагирующих растворов для фракционирования является минимизация побочных реакций, что означает увеличение селективности фракционирования.

8.9. Для каких целей используют результаты определения фракционного состава?

1. Для проведения более точной диагностики почв. Например, на основе группового состава гумуса (по соотношению гуминовых кислот к фульвокислотам).

2. Для оценки особенностей почвообразовательных процессов. Например, степень оглеения или гидроморфизма почв можно оценить по групповому составу соединений железа.
3. Для оценки почвенного плодородия. Например, по содержанию доступных форм соединений фосфора, калия и микроэлементов.
4. Для оценки роли отдельных почвенных компонентов в закреплении почвой различных химических элементов. Например, для оценки поведения тяжелых металлов в почве при загрязнении.

8.10. Групповой или фракционный состав соединений каких химических элементов в почвах определяют чаще всего?

В почвоведении чаще всего определяют фракционный состав органических соединений, а также соединений железа, марганца, алюминия, фосфора, калия и тяжелых металлов.

8.11. Какие группы соединений железа определяют в почвах?

Железо в почвах может присутствовать в составе нескольких групп соединений, в том числе:

1. Соединения железа в составе жидкой фазы почв.
2. Обменные катионы железа.
3. Железо, связанное с органическим веществом.
4. Оксиды и гидроксиды железа (несиликатные соединения железа).
5. Железо в составе алюмосиликатов (силикатные соединения железа).

Содержание железа в первых двух группах соединений незначительно по сравнению с валовым содержанием этого элемента, оно зависит от многих внешних факторов и поэтому подвержено значительному варьированию и требует высокочувствительных методов измерения. Наибольший интерес для почвоведов традиционно представляют три последних группы соединений, в сумме составляющих более 95-98% от общего содержания железа в почве.

8.12. Что называют группой силикатных соединений железа в почве?

Группой силикатных соединений железа (или силикатным железом) в почве называют минералы группы алюмосиликатов, имеющих в своём составе атомы железа либо в качестве основного компонента, либо в составе микропримесей. Железо, входящее в данную группу соединений, прочно закреплено в кристаллической решетке минералов и вследствие этого отличается очень малой степенью подвижности и биологической доступности и практически не участвует в протекающих в почве химических процессах.

8.13. Как определяют содержание силикатных соединений железа в почве?

Содержание силикатных соединений железа в почве находят по разности между валовым содержанием железа в почве и суммой несиликатных соединений железа и железа, связанного с органическим веществом.

8.14. Что называют группой несиликатных соединений железа в почве?

Группой несиликатных соединений железа (или несиликатным железом) в почве называют содержащие железо в качестве основного компонента минералы из группы оксидов и гидроксидов. Оксиды и гидроксиды железа, присутствующие в почве, существенно различаются по особенностям строения своих кристаллических решеток, что влияет на их поведение в почве и является причиной разделения данной группы соединений на две подгруппы. К первой подгруппе относят свежесаждаемые железистые минералы с недостаточно развитыми кристаллическими решетками (иногда называемые *слабоокристаллизованными* и *аморфными* железистыми минералами), менее устойчивые к химическому воздействию. Ко второй подгруппе относят более устойчивые железистые минералы с хорошо развитыми кристаллическими решетками (*хорошоокристаллизованные* минералы).

8.15. На чём основаны методы извлечения из почвы несиликатных соединений железа?

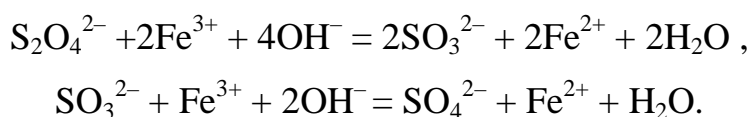
Методы извлечения из почвы несиликатных соединений железа основаны на растворении железистых минералов путём восстановления Fe (III) до Fe (II) (растворимость соединений двухвалентного железа обычно намного выше растворимости соединений трёхвалентного железа) и создании условий для удержания ионов железа в растворе (за счёт образования растворимых комплексных соединений).

8.16. Для чего используют метод Мера-Джексона?

Метод Мера-Джексона используют для извлечения из почвы всех несиликатных соединений железа вне зависимости от степени окристаллизованности их кристаллических решёток.

8.17. На чём основан метод Мера-Джексона?

Метод Мера-Джексона основан на восстановлении Fe (III), входящего в состав оксидов и гидроксидов, дитионитом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ до Fe (II). Восстановление проводят при нагревании в присутствии NaHCO_3 в нейтральной среде для предотвращения разложения дитионита. Восстановление Fe (III) дитионитом протекает следующим образом:



Для удержания в растворе высвобождающегося Fe (II) в систему добавляют цитрат натрия, который образует с двухвалентным железом устойчивое комплексное соединение. В полученном растворе определяют концентрацию железа любым подходящим инструментальным методом (см. далее).

8.18. В чём заключаются особенности измерения концентрации железа в растворах, полученных по методу Мера-Джексона?

Получаемые растворы имеют высокую концентрацию матричных компонентов и содержат вещества, являющиеся источниками различных

помех при анализе (сульфаты, органические соединения, перешедшие из почвы в раствор). В зависимости от применяемого метода измерения, необходимо принимать меры по устранению их влияния. В общем случае, это сводится к минерализации органических соединений перекисью водорода при нагревании и разбавлению анализируемого раствора до максимально возможного без потери качества измерения уровня.

8.19. Для чего используют метод Тамма?

Метод Тамма используют для извлечения из почвы железа, входящего в состав плохоокристаллизованных железистых минералов, то есть наименее устойчивой части несиликатных соединений железа.

8.20. На чём основан метод Тамма?

Метод Тамма предполагает обработку почвы оксалатно-аммонийным буферным раствором с рН 3,2 (реактивом Тамма). При этом происходит восстановление Fe(III) до Fe(II), растворение железистых минералов и удержание железа в растворе за счёт образования устойчивых оксалатных комплексов. Соединения железа, извлекаемые реактивом Тамма из почвы, часто называют *оксалаторастворимыми*.

Реактив Тамма обладает меньшей реакционной способностью по отношению к железистым минералам по сравнению с обработкой почвы по Мера-Джексону. При его использовании наиболее устойчивые хорошоокристаллизованные железистые минералы остаются в составе твердой фазы почвы (см. п. 8.22). Вследствие ограниченной восстановительной способности, однократная обработка почвы реактивом Тамма не позволяет извлечь из почвы все оксалаторастворимые соединения железа. В зависимости от содержания железа в почве, проводят двух- или трёхкратную обработку. Раствор от твёрдой фазы обычно отделяют центрифугированием. В полученном растворе определяют концентрацию железа любым подходящим инструментальным методом (см. далее).

8.21. В чём заключаются особенности измерения концентрации железа в вытяжках Тамма?

В отличие от метода Мера-Джексона, растворы, полученные по методу Тамма, содержат меньше матричных компонентов и их легче анализировать. Однако в вытяжки, получаемые по методу Тамма, переходит много соединений почвенного гумуса. Растворы имеют интенсивную окраску, что может вызывать ошибки при их непосредственном анализе фотометрическим методом. В случае использования методов с распылением пробы в пламя газовой или плазменной горелки, органические вещества откладываются на элементах системы ввода проб и снижают стабильность измерений. От окрашенных органических соединений необходимо избавиться, окислив их перекисью водорода в кислой среде при нагревании.

8.22. Что извлекает реактив Тамма из почвы при ультрафиолетовом облучении суспензии?

Ультрафиолетовое облучение суспензии почвы с реактивом Тамма существенно увеличивает его реакционную способность за счёт реакций фотохимического восстановления железа. При этом реактив Тамма становится способным к растворению и устойчивых хорошо окристаллизованных железистых минералов, приближаясь по своей эффективности к обработке почвы по Мера-Джексону.

8.23. Как находят содержание железа, входящего в состав хорошо окристаллизованных устойчивых железистых минералов?

Его находят по разности между содержанием железа, извлечённого по методу Мера-Джексона (либо по методу Тамма с ультрафиолетовым облучением) и содержанием железа, извлечённого по методу Тамма.

8.24. Насколько селективными являются методы Тамма и Мера-Джексона?

Основными почвенными компонентами, являющимися источниками железа в вытяжках, получаемых этими методами, являются железистые

минералы. Однако, в вытяжки также частично переходит железо, связанное с органическим веществом. Селективность реактива Тамма по отношению к железистым минералам выше, так как он оказывает меньше побочного влияния на другие компоненты. С целью увеличения селективности выделения из почв несиликатных соединений железа вместо обработки по Мера-Джексону целесообразно использовать обработку по Тамму с ультрафиолетовым облучением.

8.25. Каким методом извлекают из почв железо, связанное с органическим веществом?

Железо, связанное с органическим веществом (гумусом), извлекают из почв по методу Баскомба.

8.26. В чём заключается метод Баскомба?

Метод Баскомба заключается в обработке почвы раствором пирофосфата калия $K_4P_2O_7$ при pH 10. При этом происходит растворение значительной части соединений почвенного гумуса и перевод в жидкую фазу железа, с ними связанного. Кроме того, железо из состава комплексов с органическими соединениями переходит в более устойчивые пирофосфатные комплексы, образование которых не только повышает степень извлечения железа из почвы в раствор, но и препятствует его вторичному поглощению минеральными почвенными компонентами. В полученных вытяжках определяют содержание железа любыми подходящими инструментальными методами после специальной подготовки (см. далее).

8.27. Каковы особенности измерения концентрации железа в вытяжках Баскомба?

Получаемые по методу Баскомба пирофосфатные вытяжки имеют щелочную реакцию, высокую вязкость и интенсивно окрашены органическими соединениями. Это приводит к затруднениям при прямом анализе вытяжек (окраска растворов препятствует их фотометрированию, высокая вязкость приводит к нарушению всасывания и распыления раствора

в горелках, щелочная среда способствует выходу из строя систем ввода проб). Наилучшим способом подготовки пирофосфатных вытяжек к анализу является их выпаривание, полное окисление органического вещества перекисью водорода при нагревании, (это занимает много времени из-за большого его содержания) и растворения остатка в разбавленной азотной кислоте.

8.28. Какие группы соединений алюминия обычно определяют в почвах?

Традиционно в почвоведении определяют алюминий в составе алюмосиликатов, несиликатные соединения алюминия и алюминий, связанный с органическим веществом. Эти группы соединений включают в себя алюминий, прочно связанный с твердофазными почвенными компонентами. Существуют также методы, позволяющие определять содержание в почве подвижных форм соединений алюминия – алюминий, переходящий в водную вытяжку, обменный алюминий и подвижный алюминий, извлекаемый подкисленными буферными растворами, содержащими органические комплексообразующие реагенты (например, ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,8).

8.29. Что понимают под несиликатными соединениями алюминия в почвах?

Под несиликатными соединениями алюминия в почве понимают всю совокупность минеральных соединений алюминия, относящихся к группе оксидов и гидроксидов. Эти минералы различаются строением кристаллической решетки, её упорядоченностью, и, следовательно, устойчивостью к химическому воздействию.

8.30. Как определяют алюминий, связанный с алюмосиликатами?

Алюминий, связанный с алюмосиликатами, определяют по разности между валовым содержанием алюминия и алюминием, входящим в состав несиликатных соединений.

8.31. Какими методами определяют содержание в почве несиликатных соединений алюминия?

Для извлечения из почвы несиликатных соединений алюминия используют те же самые методы, что и для извлечения из почвы несиликатных соединений железа – методы Тамма и Мера-Джексона. Кроме того, применяют щелочной и комбинированный методы Дюшофура–Сушье. Для измерения концентрации алюминия используют инструментальные методы. Для устранения возможных помех при измерении необходимо разрушить перешедшие из почвы в вытяжки органические соединения.

8.32. В чём заключается различие в извлечении из почвы несиликатных соединений железа и алюминия при обработке почвы по Тамму и по Мера-Джексону?

В отличие от несиликатного железа, извлекаемого и удерживаемого в растворе путём его восстановления и образования устойчивых растворимых комплексных соединений, извлечение из почвы несиликатных соединений алюминия происходит только лишь за счёт образования устойчивых оксалатных или цитратных комплексов.

8.33. На чём основан щелочной метод Дюшофура-Сушье и каковы его особенности?

В основе щелочного метода Дюшофура-Сушье лежит извлечение из почвы алюминия из состава несиликатных соединений 1М раствором NaOH. Помимо растворения гидроксида алюминия, вследствие побочных реакций происходит частичное растворение гуминовых кислот и переход в раствор алюминия, с ними связанного. Кроме того, возможно частичное растворение прослоек гидроксида алюминия в составе глинистых минералов. Вследствие этого селективность данного метода невысока.

8.34. На чём основан комбинированный метод Дюшофура-Сушье и каковы его особенности?

Комбинированный метод Дюшофура-Сушье основан на воздействии на почву дитионита натрия в смеси с реактивом Тамма. Это приводит к более полному выделению из почвы алюминия из состава несиликатных соединений, по сравнению с другими методами. Жёсткое воздействие на почву смеси дитионита и реактива Тамма может приводить к снижению селективности из-за побочных реакций с участием глинистых минералов и органического вещества.

8.35. Как определяют алюминий, связанный с органическим веществом?

Алюминий, связанный с органическим веществом почв выделяют из почвы, так же, как и железо, с помощью метода Баскомба. Механизмы извлечения алюминия здесь такие же, как и в случае железа (см. п. 8.26).

8.36. Какова селективность извлечения из почв несиликатных соединений алюминия и алюминия, связанного с органическим веществом?

По сравнению с аналогичными группами соединений железа, извлечение алюминия из почв происходит гораздо менее селективно. Это связано как со слабой устойчивостью части почвенных гидроксидов алюминия к щелочным экстрагирующим растворам, так и со слабой прочностью комплексов алюминия с органическим веществом. Таким образом, при извлечении из почвы алюминия, связанного с органическим веществом, параллельно ему извлекается часть алюминия из несиликатных минеральных соединений, и наоборот.

8.37. Какие соединения фосфора наиболее характерны для почв?

В твердых фазах почв фосфор в основном находится в виде разноосновных фосфатов кальция, алюминия, железа и входит в состав органических соединений. Фосфаты также могут быть окклюдированы оксидами железа. Концентрация фосфора в жидкой фазе почв

контролируется реакциями осаждения-растворения фосфатов, в первую очередь, фосфата кальция.

8.38. Какие группы соединений фосфора определяют в почвах?

Методы определения группового состава соединений фосфора в почвах обычно позволяют извлечь в раствор фосфаты, связанные с различными почвенными компонентами и (или) имеющие различную степень подвижности в почве. К ним относятся фосфаты, связанные (соосажденные, окклюдированные и т. д.) с железистыми минералами и гидроксидами алюминия, фосфор, связанный с органическими соединениями, а также фосфаты железа, алюминия, кальция.

8.38. Каковы особенности определения группового состава соединений фосфора в почвах?

Для определения группового состава соединений фосфора обычно используют методы последовательного фракционирования из одной навески с использованием различных экстрагирующих растворов. В полученных вытяжках концентрацию фосфора обычно определяют фотометрическим методом.

8.39. Какие методы фракционирования соединений фосфора в почвах используют чаще всего?

В России в основном используют методы Чирикова, Чанга-Джексона, Гинзбург-Лебедевой, Olsen, Sommers. Для определения наиболее подвижных форм соединений фосфора существуют отдельные методы (см. главу 10). Любой метод фракционирования соединений фосфора подвержен влиянию побочных реакций, влияющих на перераспределение фосфора по выделяемым фракциям и искажающих фракционную картину. Побочные реакции зависят от состава и свойств почвы, поэтому рассматриваемые методы фракционирования имеют ограничения по использованию для анализа почв различных типов.

8.40. Какие группы соединений фосфора извлекают из почв методом Чирикова и каковы особенности его применения?

По методу Чирикова (в модификации Гинзбург) почву последовательно обрабатывают разбавленными растворами угольной, уксусной и соляной кислоты. Принято считать, что угольная кислота извлекает из почвы фосфаты щелочных металлов и аммония, гидрофосфаты кальция и магния, частично свежесажженные фосфаты кальция и магния. Уксусная кислота извлекает разноосновные фосфаты кальция и частично фосфат алюминия. Соляная кислота в основном извлекают высокоосновные фосфаты кальция типа апатита, разноосновные фосфаты алюминия и железа.

После обработки почвы соляной кислотой фосфор органических соединений и оставшиеся в почвах фосфаты алюминия и железа извлекают раствором аммиака.

Метод не рекомендуется применять на кислых субтропических почвах (красноземах, желтоземах), ожелезненных пойменных почвах, на карбонатных черноземах).

8.41. Какие группы соединений фосфора извлекают из почв методом Чанга-Джексона и каковы особенности его применения?

Метод Чанга-Джексона в модификации Аскинази, Гинзбург, Лебедевой предусматривает последовательное выделение из почвы восьми фракций с помощью соответствующих экстрагирующих растворов:

1. NH_4Cl - слабо связанные с почвой соединения фосфора.
2. NH_4F , pH 8,5 - фосфаты алюминия, значительная часть кислых фосфатов кальция и магния, частично - фосфаты кальция и железа и органофосфаты.
3. NaOH - фосфаты железа, значительная часть органофосфатов.
4. H_2SO_4 - разноосновные фосфаты кальция, а также фосфаты железа и алюминия, переосажденные при предыдущих обработках почвы.
5. $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - фосфаты, окклюдируемые гидроксидами железа, органофосфаты.

6. NH_4F , pH 8,5 - окклюдированные фосфаты алюминия.
7. NaOH - прочносвязанные с почвой (окклюдированные) фосфаты железа и алюминия.
8. Остаток (по разности между валовым содержанием фосфора и суммой выделенных фракций) - фосфаты, связанные с алюмосиликатами, фосфор в составе трудногидролизуемых органических соединений.

Метод не рекомендуется применять для анализа нейтральных и слабокислых почв.

8.42. Какие группы соединений фосфора извлекают из почв методом Гинзбург-Лебедевой и каковы особенности его применения?

Метод Гинзбург-Лебедевой является модернизированным методом Чанга-Джексона. Модернизация заключается в добавлении к первым двум экстрагирующим растворам $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, что, по мнению авторов метода, должно препятствовать переосаждению извлекаемых из почвы фосфатов и искажению фракционной картины. Метод предусматривает выделение шести фракций следующими экстрагирующими растворами:

1. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, pH 4,8 - фосфаты щелочных металлов и аммония, кислые и свежееосажденные фосфаты Ca (Mg); частично - фосфаты двухвалентного железа (фракция «фосфаты кальция-1»).
2. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONH}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, pH 4,2 - разноосновные фосфаты кальция и магния, значительная часть фосфатов двухвалентного железа (фракция «фосфаты кальция-2»).
3. NH_4F , pH 8,5 - фосфаты алюминия, часть фосфора органических соединений (фракция «фосфаты алюминия»).
4. NaOH - фосфаты железа, часть фосфора органических соединений, фосфаты, переосажденные при предыдущих обработках почвы (фракция «фосфаты железа»).
5. H_2SO_4 - высокоосновные фосфаты кальция (фракция «фосфаты кальция-3»).

6. Остаток (по разности между валовым содержанием фосфора и суммой выделенных фракций) - фосфаты, связанные с алюмосиликатами, фосфор в составе трудногидролизующих органических соединений.

Метод Гинзбург-Лебедевой не рекомендуется применять на торфяно-болотных почвах.

8.43. Какие группы соединений фосфора извлекают из почв методом Olsen, Sommers и каковы особенности его применения?

В данном методе авторы пытались учесть недостатки разработанных ранее методов фракционирования, связанные с их недостаточной селективностью. Для повышения селективности предложено выделять меньшее количество фракций следующими экстрагирующими растворами:

1. $\text{NaOH} + \text{NaCl}$ - неокклюдируемый фосфор, связанный с алюминием и железом.
2. $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{NaHCO}_3$ - фосфор, сорбированный карбонатами во время предшествующей обработки почвы щелочью.
3. $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - фосфор, окклюдируемый внутри оксидов и гидроксидов железа.
4. HCl - фосфаты кальция.

8.44. В чём принципиальное отличие фракционного состава тяжелых металлов в почвах от фракционного состава макроэлементов?

В отличие от основных составляющих почву химических элементов (Si, Al, Fe, Mn, S, P, Ca), образующих собственные твердые фазы, тяжелые металлы (ТМ) в почвах как правило существуют в виде микропримесей в составе этих фаз. Поэтому методы определения фракционного состава макроэлементов направлены на непосредственное извлечение из почвы соответствующих фаз, а методы определения фракционного состава ТМ направлены на извлечение из почвы металлов, связанных с данными фазами (фазами-носителями).

8.45. Какие фракции тяжелых металлов определяют в почвах?

Набор выделяемых из почвы фракций ТМ может быть различным, он определяется целями исследования и особенностями исследуемых почв. Чаще всего определяют следующие фракции:

1. Водорастворимые соединения ТМ;
2. Обменные катионы ТМ;
3. ТМ, специфически сорбированные различными почвенными компонентами и труднорастворимые соединения ТМ;
4. ТМ, связанные с органическим веществом;
5. ТМ, связанные с минералами железа и марганца;
6. ТМ, прочно связанные с алюмосиликатами (остаточная фракция).

В верхней части данного списка находятся наиболее легко извлекаемые и менее прочно связанные с почвой фракции ТМ (фракции 1-3), в нижней части - наиболее прочно связанные с почвенными компонентами и малоподвижные фракции ТМ (фракции 4-6).

8.46. Каковы особенности определения фракционного состава ТМ в почвах?

В отличие от большинства методов определения группового состава железа и алюминия, при определении фракционного состава ТМ применяют последовательное извлечение фракций из одной навески почвы различными экстрагирующими растворами. В связи с этим, при количественном измерении концентрации ТМ в полученных вытяжках необходимо принимать во внимание их различный матричный состав и предпринимать меры, направленные на устранение матричного эффекта и возможных ошибок, связанных с составом проб.

8.47. Какие соединения ТМ переходят в водную вытяжку?

В водную вытяжку переходят три группы соединений ТМ: 1. Легкорастворимые соли ТМ (присутствуют в почвах только при сильном уровне загрязнения). 2. Труднорастворимые соединения ТМ, переходящие в

раствор в соответствии со своими произведениями растворимости. 3. Растворимые в воде комплексные соединения ТМ. Концентрация ТМ в водной вытяжке из почвы являемся суммой концентраций этих трёх групп.

8.48. В чём различие химических свойств катионов щелочных и щелочноземельных металлов по сравнению с катионами ТМ при их взаимодействии с почвенным поглощающим комплексом?

Катионы ТМ, в отличие от катионов щелочных и щелочноземельных металлов, легко образуют координационные связи и устойчивые комплексные соединения. Это затрудняет их прямое взаимодействие с ППК и приводит к тому, что доля обменных катионов ТМ от общего содержания ТМ в почве гораздо меньше, чем доля классических обменных катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}). Вследствие этого методы извлечения из почвы, хорошо зарекомендовавшие себя для классических обменных катионов, не всегда подходят для вытеснения обменных катионов ТМ.

8.49. Каковы требования к вытесняющему раствору для извлечения из почвы обменных катионов ТМ?

Большое значение для правильного определения обменных катионов ТМ в почве принадлежит правильному подбору состава экстрагирующего раствора. Катион вытесняющей соли должен отвечать следующим требованиям: 1) иметь высокую энергию вытеснения; 2) не взаимодействовать специфически с почвенными компонентами, не образовывать с ними осадки и/или комплексные соединения; 3) его ионный радиус должен быть близок к ионному радиусу вытесняемого катиона; 4) он не должен создавать помех при анализе. Второе и четвертое условия относятся также и к аниону экстрагирующей соли.

Солями, наилучшим образом удовлетворяющих этим требованиям, являются нитрат и, в меньшей степени, хлорид кальция.

8.50. Что называют фракцией специфически сорбированных (специфически поглощённых) ТМ?

Под фракцией специфически сорбированных ТМ следует понимать катионы ТМ, удерживаемые различными твердофазными почвенными компонентами *необменно*. Это ионы ТМ, входящие в состав поверхностных комплексов, поверхностных осадков, закрепленные на дефектах кристаллических решеток и т. п.

8.51. Чем извлекают из почвы фракцию специфически сорбированных ТМ?

Специфически сорбированные катионы металлов, связанные с почвенными компонентами *наименее прочно*, могут участвовать в различных почвенных процессах, быть при определенных условиях подвижными и могут быть извлечены из почвы слабокислыми растворами, содержащими комплексообразующие реагенты, после предварительного выделения фракции обменных катионов. Для извлечения фракции обычно используют следующие экстрагирующие растворы: 0,1-1,0 М CH_3COOH (рН 2-3) и 1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (рН 4,8). Обработка почвы такими растворами приводит к частичной десорбции ионов ТМ с наиболее слабых сорбционных центров и к разрушению некоторых комплексов ТМ из-за образования более прочных комплексных соединений с компонентами экстрагирующего раствора.

Данные экстрагирующие растворы также растворяют присутствующие в почвах карбонаты щелочноземельных металлов и часть наименее устойчивых техногенных соединений, переводя в раствор ТМ, которые были с ними связаны. Вследствие этого, применительно к карбонатным почвам, фракцию ТМ, извлекаемую этими экстрагирующими растворами, часто называют фракцией, связанной с карбонатами.

8.52. Как выделяют из почвы фракцию ТМ, связанную с органическим веществом?

Для этого используют один из двух подходов:

1. Выделение в раствор ТМ вместе с органическими соединениями, с которыми они связаны – *экстракция щелочными растворами*. Используемые экстрагирующие растворы: NaOH, 0,1M $K_4P_2O_7$.
2. Полное разрушение органического вещества и перевод в раствор ионов ТМ, с которым они были связаны – *использование сильных окислителей*. Используемые методы: а) обработка почвы H_2O_2 в кислой среде при нагревании; затем растворение соединений ТМ в кислоте; б) обработка почвы H_2O_2 в кислой среде при нагревании, затем удержание ТМ в растворе с помощью комплексообразующих реагентов (ЭДТА, CH_3COONH_4)

8.53. Каковы достоинства и недостатки различных способов выделения из почвы фракции ТМ, связанной с органическим веществом?

Обработка почвы щелочными экстрагирующими растворами.

Достоинства: меньше чем при использовании сильных окислителей, воздействие на алюмосиликаты, удерживание извлечённых из почвы ТМ в растворе за счёт образования устойчивых пирофосфатных комплексов (при использовании щелочного раствора пирофосфата калия). Вследствие этого снижается вторичное поглощение ТМ минеральными почвенными компонентами и повышается селективность извлечения фракции.
Недостатки: частичное растворение железистых минералов, неполное выделение органического вещества; получение вязких сильно окрашенных растворов (см. п. 8.27.).

Использование сильных окислителей. Недостатки: трудоёмкая процедура окисления, приводящая к потере вещества пробы при её переносе из одной посуды в другую и разбрызгивания при кипении; частичное растворение некоторых алюмосиликатов и других компонентов вследствие низких значений рН; невозможность добавления в систему органических комплексообразующих реагентов *перед и во время окисления*, вследствие чего удержание извлечённых из почвы ТМ в растворе затруднено из-за значительного вторичного поглощения. Для повышения общей

селективности последовательного фракционирования ТМ, при использовании перекиси водорода выделение фракции ТМ, связанной с органическим веществом, должно проводиться после выделения фракции ТМ, связанной с железистыми минералами.

8.54. Как выделяют из почвы фракцию ТМ, связанную с железистыми минералами?

ТМ, связанные в почве с оксидами/гидроксидами железа и марганца определяют, растворяя эти почвенные компоненты и переводя в раствор ионы ТМ, которые были с ними связаны. При этом используют методы, аналогичные применяемым для определения содержания в почве несиликатного железа (воздействие на почву растворами сильных восстановителей).

Используют следующие экстрагирующие растворы:

1. На основе щавелевой кислоты и оксалата аммония (реактив Тамма), при ультрафиолетовом облучении или в темноте.
2. На основе гидроксиламина солянокислого в кислой среде.

8.55. Каковы особенности использования реактива Тамма при выделении фракции ТМ, связанной с железистыми минералами?

Извлечённые реактивом Тамма ТМ удерживаются в растворе и слабо подвержены вторичному поглощению благодаря образованию прочных оксалатных комплексов. Воздействие реактива Тамма на почву приводит к частичному растворению органического вещества. Для обеспечения наилучшей селективности фракционирования ТМ, при использовании реактива Тамма выделение фракции, связанной с органическим веществом, должно проводиться с помощью щелочного экстрагирования и должно предшествовать выделению фракции, связанной с железистыми минералами.

8.56. Каковы особенности использования гидроксиламина солянокислого при выделении фракции ТМ, связанной с железистыми минералами?

В нейтральной среде гидроксиламин солянокислый взаимодействует в основном с минералами марганца. Для разрушения железистых минералов необходимо использовать подкисленный раствор. Подкисление может приводить к получению завышенных результатов в техногенно-загрязненных почвах из-за растворения техногенных оксидов ТМ. ТМ, извлечённые в раствор гидроксиламином, из-за отсутствия в растворе комплексообразующих реагентов могут реадсорбироваться оставшимися в системе минеральными почвенными компонентами. Вследствие этого, селективность извлечения ТМ гидроксиламином ниже селективности извлечения ТМ реактивом Тамма.

8.57. Что такое остаточная фракция ТМ?

Остаточной фракцией ТМ в почвах называют ТМ, прочно связанные в кристаллических решетках алюмосиликатов и находящиеся в составе других соединений, не извлечённые из почвы при последовательном выделении остальных фракций.

8.58. Как определяют содержание остаточной фракции ТМ в почвах?

Содержание остаточной фракции определяют либо по разности между валовым содержанием ТМ в почве и суммой выделенных из неё остальных фракций, либо по результатам определения валового содержания ТМ в остатке почвы после выделения из неё остальных фракций. Второй вариант предпочтительнее, так как упрощается расчёт доли каждой из фракций от валового содержания. Под валовым содержанием ТМ в данном случае понимают суммарное содержание ТМ в составе всех фракций, включая остаточную.

8.59. Какие методы последовательного фракционирования соединений ТМ в почвах используют наиболее часто?

В настоящее время наиболее часто используемыми методами фракционирования соединений ТМ в почвах являются методы McLaren, Crawford (1973), Tessier, Campbell, Bisson (1979), BCR (Ma, Uren, 1993). Несколько десятков других методов фракционирования являются вариантами или различными комбинациями перечисленных выше.

8.60. Каковы особенности метода и какие экстрагирующие растворы используют при фракционировании соединений ТМ в почвах по методу McLaren, Crawford?

Данный метод первоначально был разработан для фракционирования соединений меди в почвах и является первым научно-обоснованным методом фракционирования ТМ. Впоследствии было показано, что данный метод может использоваться и для фракционирования других ТМ. Особенностью метода является использование экстрагирующих растворов, содержащих комплексообразующие реагенты, что препятствует вторичному поглощению ионов ТМ твердыми фазами почвы и обеспечивает высокую селективность фракционирования. Используемые растворы оказывают на почву более мягкое воздействие, чем другие методы фракционирования (см. далее), что тоже способствует улучшению селективности, но может приводить к неполному извлечению фракций ТМ из почв.

Модифицированный метод McLaren, Crawford предполагает последовательное выделение фракций ТМ следующими экстрагирующими растворами:

1. Водорастворимая фракция ТМ- H_2O .
2. Фракция обменных катионов ТМ - $Ca(NO_3)_2$.
3. Фракция специфически сорбированных катионов ТМ - CH_3COOH .
4. Фракция ТМ, связанных с органическим веществом - $K_4P_2O_7$, pH 11.
5. Фракция ТМ, связанных с железистыми минералами - реактив Тамма.

6. Остаточная фракция - ТМ, прочно закрепленные в кристаллических решетках алюмосиликатов (кислотное разложение остатка почвы после выделения предыдущих фракций).

8.61. Каковы особенности метода и какие экстрагирующие растворы используют при фракционировании соединений ТМ в почвах по методу Tessier, Campbell, Bisson?

Данный метод был разработан для изучения фракционного состава ТМ в карбонатных осадках сточных вод. Впоследствии использование метода без каких-либо изменений было перенесено на почвы. Особенностью метода является сильное разрушающее воздействие экстрагирующих растворов на почву (особенно при выделении фракции ТМ, связанной с органическим веществом), использование для извлечения ТМ химических реакций, не характерных для почв (окисление и восстановление почвенных компонентов), а также низкая устойчивость к вторичному поглощению. Всё это приводит к искусственному перераспределению ТМ между почвенными компонентами в ходе фракционирования и к получению искаженных выводов о поведении ТМ в почве.

Метод предусматривает последовательное выделение пяти фракций следующими экстрагирующими растворами:

1. Фракция обменных катионов ТМ - $MgCl_2$.
2. Фракция ТМ, связанная с карбонатами (оригинальное название, относящееся к карбонатным почвам. В общем случае более подходящим следует считать название «фракция специфически сорбированных ТМ») - $CH_3COONa + CH_3COOH$.
3. Восстанавливаемая фракция ТМ (ТМ, связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца) - $NH_2OH-HCl + CH_3COOH$.
4. Окисляемая фракция ТМ (ТМ, связанные с органическим веществом) - кипячение со смесью $H_2O_2 + HNO_3$, затем - CH_3COONH_4 .

5. Остаточная фракция - ТМ, прочно закрепленные в кристаллических решетках алюмосиликатов (кислотное разложение остатка почвы после выделения предыдущих фракций).

8.62. Каковы особенности метода и какие экстрагирующие растворы используют при фракционировании соединений ТМ в почвах по методу BCR?

Метод фракционирования BCR был разработан в Бюро по эталонам Евросоюза (Community Bureau of Reference, в настоящее время - Institute for Reference Materials and Measurements) и предложен как стандартный метод фракционирования соединений ТМ для европейских почв. Метод является модифицированным и упрощенным вариантом метода Tessier, Campbell, Bisson и предполагает выделение четырех фракций следующими экстрагирующими растворами:

1. Кислоторастворимая фракция ТМ - CH_3COOH (выделение отдельной фракции обменных катионов данным методом не предусмотрено).
2. Восстанавливаемая фракция ТМ (ТМ, связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца) - $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$.
3. Окисляемая фракция ТМ (ТМ, связанные с органическим веществом) - кипячение с H_2O_2 и обработка остатка $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.
4. Остаточная фракция - ТМ, прочно закрепленные в кристаллических решетках алюмосиликатов (кислотное разложение остатка почвы после выделения предыдущих фракций).

8.63. Что называют кислоторастворимыми формами соединений ТМ в почвах?

В России кислоторастворимыми формами соединений принято называть ТМ, извлекаемые из почвы 1 н. раствором азотной кислоты.

8.64. Что извлекает из почвы 1 н. HNO_3 ?

1 н. раствор азотной кислоты является экстрагирующим раствором комбинированного действия. Он интенсивно реагирует с почвой, переводя и

удерживая в растворе ионы металлов, которые входили в почвенный поглощающий комплекс в виде обменных катионов, были сорбированы минеральными почвенными компонентами, входили в состав комплексных соединений с почвенным органическим веществом. Кроме этого, кислота, изменяя кислотно-основную обстановку, способствует растворению карбонатов и других малорастворимых соединений ТМ.

В условиях техногенного загрязнения азотная кислота растворяет оксиды и сульфиды тяжелых металлов, являющиеся основными компонентами техногенных выбросов. По этой причине 1 н. HNO_3 часто применяют для диагностики степени загрязнения почв ТМ.

8.65. Что называют подвижными формами соединений ТМ?

В России подвижными формами соединений ТМ принято называть ТМ, извлекаемые из почвы ацетатно-аммонийным буфером с рН 4,8 (ААБ).

8.66. Что извлекает из почвы ААБ?

ААБ является экстрагирующим раствором комбинированного действия, способным к различным видам взаимодействия с почвой. Ионы аммония и водорода вытесняют ионы ТМ из ППК, кислая реакция среды способствует растворению некоторых труднорастворимых соединений и десорбции ионов ТМ с поверхности минеральных почвенных компонентов. Переходу металлов в раствор и их удержанию там способствует образование устойчивых ацетатных комплексов металлов.

8.67. Для каких целей определяют содержание в почве подвижных соединений ТМ?

Определение подвижных соединений металлов в ацетатно-аммонийных вытяжках из почв традиционно проводят для оценки количества доступных для растений микроэлементов, а также для оценки экологического состояния почв при их загрязнении тяжелыми металлами. Содержание в почве подвижных форм Cr (III), Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb нормируется ПДК, установленными ГН 2.1.7.2041-06.

Глава 9.

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ

9.1. Какие соединения обычно определяют, изучая вещественный состав почв?

Карбонаты щелочноземельных металлов, гипс и легкорастворимые соли.

9.2. Какие показатели используют для характеристики вещественного состава почв?

Показатели вещественного состава почв приведены в таблице 9.1.

9.3. Какими соединениями представлены карбонаты в почвах?

Основную массу карбонатов в почвах составляют трудно растворимые карбонаты щелочноземельных металлов и легкорастворимые карбонаты щелочных металлов. При оценке карбонатности почв определяют общее содержание карбонатов, однако суммарный результат принимают за содержание карбоната кальция в связи с относительно невысоким содержанием карбонатов магния и щелочных металлов.

9.4. С какой целью определяют содержание карбонатов в почвах?

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

9.5. На какие химические свойства почв влияют карбонаты щелочноземельных металлов?

Карбонаты щелочноземельных металлов влияют на состав обменных катионов, рН, подвижность химических элементов и другие свойства почв.

Таблица 9.1. Показатели вещественного состава минеральной части почв.

Свойства почвы	Показатели свойств	Единицы
Карбонатность	Содержание карбонатов в почвенных горизонтах.	%
	Запас карбонатов в слое почвы.	т/га
	Распределение карбонатов в почвенном профиле.	-
Гипсоносность	Содержание гипса в почвенных горизонтах.	%
	Запас гипса в слое почвы.	т/га
Химизм засоления	Содержание ионов (CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+). Соотношение количества вещества анионов или катионов.	ммоль(экв)/100 г Относительные величины
Степень засоления	Концентрация солей в почвенном растворе.	мг/л
	Плотный, или сухой остаток водной вытяжки.	%
	Сумма солей.	%
	Сумма токсичных солей.	%
	Удельная электрическая проводимость фильтратов из водонасыщенных паст.	мСм/см, дСм/м
	Запас легкорастворимых солей в слое почвы.	т/га
Щелочность почв	pH почвенных растворов, паст, суспензий.	Единицы pH
	Общая щелочность ($\text{Щ}_{\text{общ}}$), карбонатная щелочность (CO_3^{2-} и HCO_3^-), органическая и другие виды щелочности. Остаточный карбонат натрия RSC ($\text{Щ}_{\text{общ}} - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$).	ммоль(экв)/100г ммоль(экв)/100г
Распределение солей в почвенном профиле	Солевой профиль (графическое изображение распределения анионов и катионов в почвенном профиле).	-

9.6. Как в полевых условиях обнаружить карбонаты щелочноземельных металлов и приблизительно оценить их содержание?

Обнаружить и установить примерное содержание карбонатов в почвах можно по реакции почвы с соляной кислотой (см. табл. 9.2).

Таблица 9.2. Визуальные и звуковые эффекты реакций карбонатов с HCl в зависимости от содержания карбонатов в почве (Guidelines..., 2006).

CaCO₃, %	Карбонатность почвенного образца	Визуальный и звуковой эффект
0	Некарбонатный (N)	Нет видимых или слышимых признаков выделения пузырьков
0-2	Слабо карбонатный (SL)	Есть слышимые признаки, видимых признаков нет
2-10	Умеренно карбонатный (MO)	Есть видимые признаки: слабое вскипание, ограниченное отдельными пузырьками
10-25	Сильно карбонатный (ST)	Сильное, хорошо видимое выделение пузырьков, пузырьки образуют тонкий слой пены
>25	Очень сильно карбонатный (EX)	Очень сильная реакция, быстро образуется толстый слой пены

9.7. На каких принципах основаны методы определения карбонатов щелочноземельных металлов в почвах?

Методы определения карбонатов щелочноземельных металлов основаны, главным образом, на измерении массы, объема или количества вещества диоксида углерода, выделившегося при разложении карбонатов.

9.8. Какие методы используют для определения CO₂ карбонатов щелочноземельных металлов в почвах?

Наиболее часто для этого используют гравиметрические и титриметрические методы.

9.9. На чем основаны гравиметрические методы определения карбонатов?

Гравиметрические методы основаны на разложении карбонатов, отгонке диоксида углерода и определении его массы, которое может быть проведено двумя путями.

Диоксид углерода может быть поглощен аскаритом (асбестом, пропитанным NaOH) и определен по увеличению массы поглотительных трубок (см. пункт 7.7). Определение карбонатов может быть проведено по потере массы диоксида углерода с помощью приборов, специально разработанных для анализа почв на содержание карбонатов.

9.10. Какие титриметрические методы определения общего содержания CO₂ карбонатов используются?

Для этого используют ацидиметрический и алкалиметрический методы.

9.11. На чем основан ацидиметрический метод определения CO₂ карбонатов?

Ацидиметрический метод основан на обработке навески почвы титрованным раствором HCl, который добавляется в избытке. Часть кислоты реагирует с карбонатами:



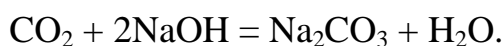
Избыток кислоты определяют титрованием щелочью по фенолфталеину и по разности находят содержание CO₂ карбонатов.

9.12. Почему результаты определения карбонатов, полученные ацидиметрическим методом, могут оказаться завышенными?

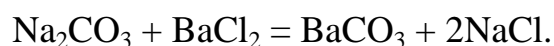
Соляная кислота при взаимодействии с почвой реагирует не только с карбонатами. Она нейтрализует любые компоненты, обуславливающие щелочность почв, растворяет присутствующие в почве гидроксиды и оксиды. Поэтому результаты определения карбонатов могут быть завышенными. В связи с этим, ацидиметрический метод используют при анализе почв с высоким (более 20%) содержанием карбонатов.

9.13. На чем основан алкалиметрический метод определения CO₂ карбонатов?

Алкалиметрические методы также основаны на разрушении карбонатов кислотой. Выделившийся диоксид углерода поглощают титрованным раствором NaOH, при этом CO₂ переходит в CO₃²⁻:



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



Избыток NaOH определяют титрованием кислотой и по разности вычисляют содержание карбонатов. На этой основе разработаны методы с различным техническим оформлением. В России широко используется метод, предложенный Ф. И. Козловским.

9.14. Какие приемы используют для отдельного определения карбонатов кальция и магния?

Один из приемов предложен С. А. Кудриным. При проведении анализа навеска почвы взбалтывается с 250–500-кратным по отношению к массе почвы объемом 0,02М раствора HCl , при этом карбонаты кальция и магния разрушаются. В фильтрате определяют кальций и магний. При наличии в почве гипса в фильтрате определяют и сульфат-ионы. Количество Ca и Mg легкорастворимых солей определяют методом водной вытяжки. По результатам этих анализов рассчитывают содержание карбонатов кальция и магния:

$$\text{CaCO}_3, \% = (c\text{Ca} - c\text{SO}_4 - c1\text{Ca}) \cdot 0,050;$$

$$\text{MgCO}_3, \% = (c\text{Mg} - c1\text{Mg}) \cdot 0,042,$$

где $c\text{Ca}$, $c\text{Mg}$, $c\text{SO}_4$ – количество миллимоль эквивалентов кальция, магния, сульфат-ионов, извлекаемых из почвы 0,02М HCl , $c1\text{Ca}$, $c1\text{Mg}$ – количество кальция и магния легкорастворимых солей, ммоль(экв)/100 г почвы; 0,050 и 0,042 – молярные массы эквивалентов карбонатов кальция ($1/2 \text{CaCO}_3$) и магния ($1/2 \text{MgCO}_3$), г/ммоль(экв).

9.15. К каким солям по растворимости относится гипс?

К. К. Гедройц относил гипс к среднерастворимым солям. В связи с невысокой растворимостью его относят к нетоксичным солям. По сравнению с легкорастворимыми солями, растворимость гипса невелика (0,2 г на 100 г

воды). Кальцит (CaCO_3) имеет еще меньшую растворимость – $6,5 \cdot 10^{-3}$ г на 100 г воды (при P_{CO_2} атм. воздуха). ПР гипса – $4,37 \cdot 10^{-5}$, ПР CaCO_3 – $2,88 \cdot 10^{-9}$. Поэтому в незасоленных почвах, в частности, в некоторых подтипах черноземов и в каштановых почвах, гипс в почвенном профиле залегает ниже карбонатов и выше легкорастворимых солей.

9.16. Каково влияние гипса на свойства почв и урожай растений?

В зависимости от содержания, формы существования и распределения в почвенном профиле гипс может оказывать разное действие на свойства почв и урожай растений. Небольшие количества гипса (до 2% от массы почвы) благоприятны для роста растений; мучнистый гипс при содержании 2–25% оказывает слабое вредное, либо вовсе не оказывает вредного действия, но при содержании, превышающем 25%, он может быть причиной существенного уменьшения урожая.

9.17. Почему гипс солонцовых почв рассматривают как их мелиорант?

Кальций гипса, замещая натрий в почвенном поглощающем комплексе, способствует улучшению химических и физических свойств почв, в частности, улучшается структура почв, снижается щелочность. При внесении гипса необходимые дозы рассчитывают с учетом ЕКО почв, величин общей щелочности и содержания обменного натрия (см. п. 11.34.).

9.18. Какие методы используют при определении гипса? На чем они основаны?

Для определения гипса используют две группы методов. Первая группа – химические методы, основанные на растворении гипса и дальнейшем определении кальция или сульфат-ионов, вторая – термические методы, в соответствии с которыми учитываются потери кристаллизационной воды гипса при нагревании почв, позволяющие рассчитать массу гипса.

9.19. С помощью каких экстрагирующих растворов извлекают гипс из почвенной пробы?

Извлечение гипса из анализируемой навески почвы проводят: разбавленными растворами HCl, растворами солей или водой.

В большинстве методов, применяемых в России, гипс извлекают из почв 0,1–0,25 М HCl или солянокислыми и азотнокислыми растворами солей.

9.20. Каким образом извлекают гипс из почвенной пробы?

При извлечении гипса из почвы используют однократную обработку при широком соотношении почвы и реагента (1:25, 1:40, 1:250 и более) или навеску почвы обрабатывают реагентом многократно.

9.21. Какие экстрагирующие растворы и приемы обеспечивают более полное извлечение гипса?

Многократная обработка почвы 0,2 М соляной кислотой практически полностью растворяет гипс даже при его высоком содержании (10% и более). Однако извлечение соляной кислотой может быть очень продолжительным (до двух-трех недель). Комбинированный метод, предложенный Н. Б. Хитровым, основан на разрушении карбонатов 0,2М соляной кислотой и последующем извлечении гипса солевым раствором с кислой реакцией среды (рН 2). Метод позволяет произвести полное растворение гипса даже при его высоком содержании за один–два дня.

9.22. Какие положительные стороны имеет извлечение гипса из почв растворами солей?

Замена кислоты на соль дала возможность избежать появления в фильтрате многочисленных примесей из-за разрушения кислотой алюмосиликатной части почв и карбонатов.

9.23. Растворы каких солей используются для извлечения гипса?

В качестве солевого экстрагирующего раствора используют водные растворы NaCl, NaNO₃, NH₄Cl, NH₄NO₃.

9.24. С чем связаны заниженные результаты определения гипса при его извлечении соляной кислотой из карбонатных почв?

Уменьшение извлечения гипса происходит в результате разложения CaCO_3 соляной кислотой и появления в растворе кальция, который подавляет растворимость гипса.

9.25. Какой экстрагирующий раствор дает заниженные результаты извлечения гипса и почему?

Вода. При высоком содержании гипса и при наличии малорастворимых пленок карбонатов на поверхности кристаллов гипса может происходить неполное растворение гипса водой. Методы, базирующиеся на растворении гипса в воде, как правило, дают заниженные результаты (до 50%). Однако с помощью этих методов можно оценить количество "активного" гипса, который потенциально может легко вымываться из почвы при орошении.

9.26. Что лежит в основе расчета содержания гипса?

Содержание гипса обычно вычисляют по разности, вычитая из общего количества извлеченных из почвы сульфат-ионов (или кальция) сульфат-ионы (или кальций) "негипсовой" природы.

9.27. Какие соединения кроме гипса, содержащие сульфат-ионы и кальций, могут поставлять эти ионы в водные, кислотные и солевые вытяжки из почв?

При извлечении гипса SO_4^{2-} и Ca^{2+} могут переходить из почвы в раствор при растворении сульфатов натрия и магния, хлоридов и карбонатов кальция. Кальций, кроме того, может вытесняться из ППК вследствие ионообменных реакций.

9.28. Как рассчитать долю сульфат-ионов, перешедших в раствор из-за растворения гипса, от общего их содержания в водной вытяжке?

При вычислении содержания гипса из найденного при обработке почвы раствором HCl содержания сульфат-ионов обычно вычитают то их

количество, которое было определено в той же почве методом водной вытяжки. Этот прием, хотя и рекомендуется во многих руководствах, не является корректным, так как водную вытяжку получают при относительно широком соотношении почвы и воды (1:5) и в нее частично переходит и гипс.

9.29. Какие из приемов вычисления содержания гипса более корректные?

Более корректно вычитать из результатов определения сульфат-ионов, полученных при извлечении гипса из навески почвы, результаты определения сульфат-ионов в фильтрате из насыщенной водой почвенной пасты.

9.30. Какие еще оригинальные приемы определения содержания гипса были предложены?

В ряде методов предложено использовать водно-ацетоновые и водно-спиртовые растворы, в которых не растворяется гипс, что позволяет селективно определять SO_4^{2-} легкорастворимых солей и вводить в расчеты по гипсу соответствующие поправки.

9.31. С какой целью в почвах определяют содержание (ионный состав) легкорастворимых солей?

Определение проводят для оценки химизма (типа) и степени засоления почв, плодородия и мелиоративных особенностей засоленных почв.

9.32. Какие соли принято относить к легкорастворимым?

Почвоведы к легкорастворимым относят соли, растворимость которых выше растворимости гипса (0,2 г в 100 г воды). В обычных условиях давления и температуры свойства легкорастворимых солей проявляют карбонаты и гидрокарбонаты щелочей, хлориды и сульфаты щелочей и магния, хлориды кальция, а также нитраты и нитриты щелочных и

щелочноземельных металлов. Растворимость этих солей превышает 10 г безводного вещества в 100 г воды при 20 °С.

9.33. Какие соли считают токсичными для растений?

Все легкорастворимые соли считают токсичными для растений. Они увеличивают осмотическое давление почвенной влаги, снижая ее доступность для растений. Некоторые соли могут оказывать специфическое токсическое воздействие на растения.

9.34. Какие методы используют для извлечения легкорастворимых солей из засоленных почв?

Используют метод водной вытяжки, метод насыщенных водой (водонасыщенных) почвенных паст и выделение почвенных растворов.

9.35. Какой из методов наиболее адекватно отражает особенности засоления почв?

Наиболее адекватно засоление почв и влияние солей на рост растений отражают результаты анализа почвенных растворов. Выделение почвенных растворов трудоемко и в производственных целях анализ почвенных растворов для оценки засоления почв, как правило, не проводят. В качестве компромиссного используют метод водонасыщенных паст, который позволяет получить фильтраты из паст, по своим свойствам приближенные к почвенным растворам. Однако определять этими методами общее содержания солей нельзя, так как при приготовлении паст не все соли переходят из твердой фазы в жидкую. Для определения запасов солей используют метод водной вытяжки.

9.36. Какие из методов наиболее часто используют для оценки засоления почв?

В России для оценки и мониторинга засоления почв наиболее часто используют метод водных вытяжек, в США и в ряде других стран – метод насыщенных водой почвенных паст.

9.37. Что составляет основу метода водных вытяжек?

Методом водных вытяжек легкорастворимые соли извлекают *пятикратным* по отношению к массе почвы объемом дистиллированной воды без CO_2 . Это соотношение сохраняется *для всех почв независимо от их гидрофизических свойств*.

9.38. Что составляет основу метода насыщенных водой почвенных паст?

В методе водонасыщенных паст легкорастворимые соли извлекают *разными* объемами дистиллированной воды для каждой анализируемой почвы *в зависимости от ее водоудерживающей способности*. Масса добавленной воды в примерно 2-7 раз меньше массы почвы. Добавленный объем воды создает влажность, которая в 2 раза превышает влажность почвы при ее наименьшей влагоемкости.

9.39. В чем заключается принципиальное отличие методов водных вытяжек и насыщенных водой почвенных паст?

Методы водных вытяжек и насыщенных водой почвенных паст основаны на разных подходах. При проведении анализа почв методом водных вытяжек используется широкое отношение почва – вода (1:5). Это приводит к резкому нарушению сложившихся в почве взаимосвязей между компонентами. Из почвы извлекаются все содержащееся в ней легкорастворимые соли, однако водная вытяжка не отражает свойств почвенного раствора.

В методе насыщенной водой почвенной пасты делается попытка как можно меньше нарушить химические равновесия, свойственные почве в природных условиях, и получить фильтрат, по свойствам приближающийся к реальной жидкой фазе почвы.

9.40. Как готовят водную вытяжку?

К навеске почвы добавляют пятикратный по отношению к массе почвы объем дистиллированной воды, не содержащей CO_2 , суспензию взбалтывают 3 минуты и фильтруют. Полученный фильтрат называют водной вытяжкой.

9.41. Какие выводы можно сделать по внешнему виду водной вытяжки?

Быстрофильтрующиеся суспензии и прозрачные водные вытяжки получают при анализе почвенных проб, содержащих легкорастворимые соли, которые коагулируют почвенные коллоиды. Если солей мало, и особенно в тех случаях, когда суспензия имеет щелочную реакцию, фильтрование идет медленно, фильтрат опалесцирует или бывает мутным. В этих случаях происходит пептизация коллоидов. Щелочные вытяжки из органогенных горизонтов бывают окрашены в желтый или бурый цвет.

9.42. Какие процессы сопутствуют растворению легкорастворимых солей при получении водных вытяжек?

При добавлении к почвам воды растворяются не только легкорастворимые соли, но и менее растворимые соединения, такие как гипс и карбонаты щелочноземельных металлов, нарушаются ионообменные равновесия между жидкими и твердыми фазами почв, усиливается гидролиз ППК, изменяется парциальное давление диоксида углерода.

9.43. Как влияет разбавление почв водой на ионообменные равновесия?

При получении водных вытяжек нарушаются ионообменные равновесия между твердой и жидкой фазами почв. В солонцеватых почвах, например, может происходить замена обменного натрия на кальций карбоната кальция, а в слабозасоленных почвах происходит усиление гидролиза почвенного поглощающего комплекса, содержащего обменный натрий:



В результате этих процессов происходит увеличение рН и титруемой щелочности.

9.44. Как изменяется парциальное давление диоксида углерода при получении водных вытяжек?

По мере добавления к почве воды происходит разбавление адсорбированного почвой диоксида углерода. Чем больше добавлено к навеске почвы воды, тем ниже парциальное давление диоксида углерода в

газовой фазе водной почвенной суспензии. От его уровня зависит растворимость труднорастворимых карбонатов, рН, а также определяемые величины карбонатной и общей щелочности.

9.45. Как гипс влияет на результаты определения легкорастворимых солей?

Количество извлекаемого из почвы гипса прямо зависит от отношения почва:вода. В связи с этим, количество извлекаемого из почвы гипса методом водной вытяжки может превысить то его количество, которое в природных условиях находится в почвенном растворе. Результаты определения легкорастворимых солей в почвах, содержащих гипс, методом водной вытяжки будут завышенными за счет растворения гипса, который в природных условиях находится в твердой фазе.

9.46. Как зависит от разведения (от соотношения почва:вода) извлечение легкорастворимых и труднорастворимых солей?

Общее количество извлекаемых из почвы легкорастворимых солей обычно не зависит от разведения (от количества добавленной к почве воды), тогда как их концентрации в вытяжках с увеличением разведения кратно уменьшаются. Концентрация гипса и других малорастворимых компонентов от разведения практически не зависит, а контролируется растворимостью соединений, тогда как количество извлеченного гипса кратно разведению.

9.47. Каковы достоинства метода водной вытяжки?

Метод водной вытяжки наиболее прост. Он позволяет определить состав и содержание солей и оценить химизм и степень засоления почв.

9.48. Каковы недостатки метода водной вытяжки?

Метод водной вытяжки для всех почв, независимо от их гидрофизических свойств, предусматривает одно и то же соотношение массы почвы и объема воды, в то время как наименьшая влагоемкость и водоудерживающая способность разных по гранулометрическому составу

почв различаются. Поэтому результаты анализа почв методом водной вытяжки не позволяют дать даже сравнительной оценки минерализованности почвенных растворов различающихся по гранулометрическому составу почв, так как одна и та же масса солей в природных условиях растворяется в разном объеме воды, зависящем от водоудерживающей способности почв.

9.49. Как приготовить насыщенную водой почвенную пасту и получить фильтрат из пасты?

Навеску почвы помещают в пластиковый контейнер и добавляют при перемешивании шпателем дистиллированную воду. Количество добавленной воды зависит от водоудерживающей способности почвы. Приготовленная паста должна отвечать ряду требований, изложенных ниже. Фильтрат получают с помощью обычной техники вакуумной фильтрации.

9.50. Какие тесты используют для контроля за правильностью приготовления насыщенной водой почвенной пасты?

Воду добавляют к почве до тех пор, пока смесь почвы и воды не будет удовлетворять ряду требований: 1) поверхность насыщенной водой почвенной пасты должна блестеть; 2) паста должна слегка течь, если наклонять сосуд, в котором пасту готовят; 3) паста должна слегка скользить по шпателю, за исключением почв с высоким содержанием глины. Приготовленную пасту выдерживают 4 часа или оставляют ее на ночь, и снова проверяют правильность ее приготовления по перечисленным тестам. Сухие торфяные почвы предварительно пропитывают водой в течение ночи, а затем готовят из них пасты.

9.51. Почему пасту нежелательно выдерживать более 6-8 часов?

Пасту нежелательно выдерживать длительное время, чтобы избежать влияния биологических процессов.

9.52. Какой категории влаги в почве соответствует влажность насыщенной водой почвенной пасты?

Для большинства почв, за исключением песчаных, органических и гипסодержащих, массовая доля влаги в насыщенных водой почвенных пастах приблизительно в 2 раза превышает влажность почв при наименьшей влагоемкости.

9.53. Как соотносятся концентрации солей в водных вытяжках и в почвенных растворах?

Содержащиеся в почвах соли в реальных условиях растворяются в том объеме воды, которую почва способна удержать, а этот объем зависит от гранулометрического состава (водоудерживающей способности). Известно, что песок и глина отличаются по водоудерживающей способности в несколько раз. В связи с тем, что при получении водных вытяжек к почвам независимо от их водоудерживающей способности добавляется одно и то же количество воды, соответствие между концентрацией солей в водных вытяжках и в почвенных растворах отсутствует.

9.54. Как соотносятся концентрации солей в фильтратах из водонасыщенных паст и в почвенных растворах?

Концентрация солей в жидких фазах водонасыщенных паст большинства почв приблизительно в 2 раза ниже, чем в природных почвенных растворах. Это позволяет рассматривать концентрацию солей в фильтратах из паст в качестве показателя засоления почв, отражающего условия, в которых происходит рост и развитие растений.

9.55. Каковы достоинства и недостатки метода насыщенных водой почвенных паст?

Достоинством метода насыщенных водой почвенных паст является то, что соотношение почвы и воды приближено к реальным почвенным условиям. К недостаткам метода относят его относительную трудоемкость,

необходимость иметь большую массу почвенной пробы и проводить визуальный контроль насыщения почвы водой.

9.56. Какую информацию о свойствах засоленных почв получают, проводя анализ почв методом водной вытяжки и методом насыщенных водой почвенных паст?

Информация, получаемая с помощью этих методов, характеризует разные аспекты засоления почв. С некоторыми допущениями можно полагать, что метод водной вытяжки позволяет оценить общее количество легкорастворимых солей в почвах, а метод насыщенных водой почвенных паст (также с рядом допущений) – получить представление о концентрации солей в почвенных растворах.

9.57. В каких единицах выражают результаты анализа почв методом водных вытяжек и методом насыщенных водой почвенных паст?

Для количественного выражения результатов анализа используют разные категории единиц. Результаты анализа почв методом водных вытяжек выражают массовой долей и числом миллимолей эквивалентов анионов и катионов в 100 г почвы. Для выражения результатов анализа почв методом насыщенных водой почвенных паст используют единицы, характеризующие количество вещества эквивалентов катионов и анионов легкорастворимых солей в растворе. Концентрацию легкорастворимых солей в фильтрах из паст можно также оценивать в единицах удельной электропроводности, так как она функционально связана с концентрацией электролитов в растворе.

9.58. Какой набор ионов определяют в составе легкорастворимых солей в методе водных вытяжек и в методе насыщенных почвенных паст?

Обычно определяют CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . Дополнительно можно определить NO_3^- , NO_2^- , H_2BO_3^- и другие ионы.

9.59. Как определяют CO_3^{2-} и HCO_3^- ионы?

Карбонат и гидрокарбонат ионы определяют титрованием сильной кислотой по индикаторам фенолфталеину и метиловому оранжевому. По индикатору фенолфталеину титрование проводят до первой точки эквивалентности, переводя CO_3^{2-} в HCO_3^- . В этом случае оттитровывают лишь половину щелочности, обусловленной CO_3^{2-} . Конечную точку титрования HCO_3^- до H_2CO_3 устанавливают по индикатору метиловому оранжевому.

9.60. Как поступают, если водные вытяжки или фильтраты из паст окрашены?

В тех случаях, когда вытяжки окрашены и переход окраски индикаторов при титровании плохо заметен, CO_3^{2-} и HCO_3^- определяют методом потенциометрического титрования. Титруют до заданных значений pH (8,2 и 4,5) или получают кривую потенциометрического титрования и по перегибам кривой находят точки эквивалентности.

9.61. Какие методы применяют для определения хлорид-ионов легкорастворимых солей?

Для определения хлорид-ионов можно использовать электрохимические методы (ионометрия и кондуктометрическое титрование), ионную хроматографию, а также классические титриметрические методы.

Наиболее часто для определения хлорид-ионов используют метод осадительного титрования. Чаще всего используют аргентометрический метод, осаждая хлорид-ионы ионом Ag^+ в виде AgCl . Методом осадительного титрования хлорид-ион можно определить, используя также в качестве титранта $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и осаждая Cl^- в виде малорастворимого соединения Hg_2Cl_2 . Этот метод называется меркурометрическим.

9.62. На чем основан аргентометрический метод определения хлорид-ионов (метод Мора)?

Аргентометрический метод определения хлорид-ионов по Мору основан на образовании труднорастворимого хлорида серебра. КТТ устанавливают по

методу Мора, проводя титрование в присутствии хромата калия. Применение K_2CrO_4 в качестве индикатора основано на способности хромат-иона реагировать с Ag^+ с образованием кирпично-красного осадка Ag_2CrO_4 . В условиях проведения анализа образование Ag_2CrO_4 начинается только после того, как хлорид-ионы будут практически полностью связаны в виде $AgCl$. Последовательность образования $AgCl$ и Ag_2CrO_4 обусловлена величинами их произведений растворимости (ПР). Расчеты по ПР $AgCl$ и Ag_2CrO_4 показывают, что хлорид серебра начинает осаждаться при меньшей концентрации Ag^+ , чем хромат серебра. В момент, когда начнется образование хромата серебра, хлорид-ионы будут оттитрованы.

9.63. Какими методами определяют сульфат-ионы легкорастворимых солей в почвах?

Сульфат-ионы в составе вытяжек могут быть определены инструментальными методами – фотометрически, методами ИСП-МС и ионной хроматографии, а также химическими - гравиметрическими и титриметрическими методами (комплексометрическим и методом осадительного титрования).

Все химические методы определения сульфат-ионов основаны на образовании труднорастворимых сульфатов, главным образом, сульфатов бария.

9.64. Какой из методов определения сульфат-ионов считается наиболее точным?

Наиболее точным считается гравиметрический метод.

9.65. Какими спектральными методами определяют сульфат-ионы?

Для этой цели используют нефелометрический, турбидиметрический и косвенный хроматный фотометрический методы.

9.66. На чем основаны нефелометрический и турбидиметрический методы определения сульфат-ионов?

Сульфат-ионы переводят в форму взвеси малорастворимого соединения (сульфата бария) и измеряют либо ослабление светового потока (турбидиметрический метод), либо интенсивность рассеянного светового потока (нефелометрический метод).

9.67. На чем основан фотометрический хроматный метод определения сульфат-ионов?

Фотометрический хроматный метод определения сульфат-ионов косвенный. В основе метода лежит реакция осаждения SO_4^{2-} в виде сульфата бария. В качестве осадителя используют солянокислый раствор хромата бария. Хромат бария трудно растворим в воде, но в кислой среде он переходит в растворимый дихромат BaCr_2O_7 .

При проведении анализа к аликвоте анализируемого раствора добавляют точно отмеренный объем раствора – осадителя. Часть ионов Ba^{2+} реагирует с SO_4^{2-} с образованием осадка BaSO_4 . Затем в систему добавляют аммиак, при этом дихромат-ион переходит в хромат и происходит осаждение непрореагировавшего избытка осадителя в виде BaCrO_4 . Вследствие того, что часть ионов Ba^{2+} оказывается связанной с ионами SO_4^{2-} с образованием BaSO_4 , часть ионов CrO_4^{2-} , эквивалентная количеству сульфат-ионов, остается в растворе. Хромат-ионы окрашивают растворы в лимонно-желтый цвет и могут быть определены фотометрически при 400-410 нм.

9.68. Какими методами определяют Ca^{2+} и Mg^{2+} в почвах?

Количественное определение ионов кальция и магния может быть проведено инструментальными методами ААС, ИСП-ОЭС и ИСП-МС. Часто используют классический метод комплексонометрического титрования.

9.72. Какими методами определяют Na^+ и K^+ в почвах?

В настоящее время натрий и калий в водных вытяжках, фильтрах из паст и почвенных растворах определяют методами фотометрии пламени и пламенной ААС.

9.73. С помощью каких показателей оценивают степень засоления почв?

Выбор показателей для оценки степени засоления почв зависит от метода выделения легкорастворимых солей из почвы (см. далее).

9.74. Какие показатели степени засоления почв используют при анализе почв методом водных вытяжек?

При анализе почв методом водных вытяжек для оценки степени засоления почв могут быть использованы массовые доли: 1) сухого, или плотного остатка водной вытяжки; 2) прокаленного остатка водной вытяжки; 3) суммы солей; 4) суммы токсичных солей. В современных почвенных классификациях России засоленные почвы классифицируют по сумме токсичных солей и сумме солей.

9.75. Какие свойства почв учитывают при их классификации по степени засоления?

Классификации по степени засоления разработаны в зависимости от химизма (типа) засоления почв.

9.76. Почему при оценке засоления почв необходимо учитывать химизм засоления?

В связи с разной токсичностью ионов. Токсичность убывает в ряду: CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} .

9.77. На какие две группы разделены все засоленные почвы в классификации почв России?

В Классификации почв России (2004) выделены почвы, засоленные нейтральными солями (хлоридами и сульфатами) и щелочные почвы, содержащие гидролитически щелочные соли, главным образом карбонаты и

гидрокарбонаты натрия. Такое деление принципиально, так как почвы этих двух групп резко различаются по химическим и физическим свойствам, различны и приемы их мелиорации.

9.78. Какими свойствами обладают нейтрально засоленные и щелочные почвы?

Характеристика почв, засоленных нейтральными солями и щелочных почв приведена в таблице 9.3. (Szabolch,1989):

Таблица 9.3. Свойства почв нейтрального и щелочного засоления.

Показатели и свойства почв	Почвы, засоленные нейтральными солями (saline soils)	Щелочные почвы (alkaline soils)
рН	<8,3 (8,5)	рН>8,5 в пределах профиля и (или) ESP* >15 в гор. В
Химизм засоления	Преобладают анионы SO ₄ ²⁻ и Cl ⁻	Преобладают HCO ₃ ⁻ или CO ₃ ²⁻ или оба аниона
Влияние электролитов на почву	Коагуляция коллоидов	Пептизация, диспергация
Токсичное влияние на растения	Высокое осмотическое давление почвенного раствора	Щелочность почвенного раствора
Основная цель мелиорации	Удаление избытка электролитов путем промывки (выщелачивания)	Снижение высокого рН, нейтрализация щелочности путем химической мелиорации

*Примечание: ESP - доля (%) обменного натрия от ЕКО.

9.79 По каким критериям выделяют почвы, засоленные нейтральными солями и щелочные почвы?

Этими критериями являются: величина рН, соотношение общей щелочности и суммы Ca²⁺+Mg²⁺ и доля общей щелочности от суммы анионов.

Засоление нейтральное – Щ_{общ}<Ca²⁺+Mg²⁺, рН<8,5, Щ_{общ}<20% от ∑ анионов.

Засоление щелочное: $\Sigma_{\text{общ}} > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, $\text{pH} > 8,5$, подразделяется на

а) *содовое:* $\Sigma_{\text{общ}} > 20\%$ от Σ анионов,

б) *с участием соды:* $\Sigma_{\text{общ}} < 20\%$ от Σ анионов.

9.80. Как оценить химизм засоления в почвах нейтрального засоления?

В основе классификации почв по химизму засоления лежат принципы, предложенные В. А. Ковдой. Для почв, засоленных нейтральными солями, в наименование химизма (типа) засоления включают те анионы, содержание которых превышает 20% от суммы количества вещества эквивалентов анионов. В названии химизма (типа) засоления преобладающий ион ставят на последнее место. Один ион в названии указывают в том случае, если его содержание более, чем в 2 раза превышает содержание других анионов.

9.81. Как установить химизм засоления для почв с щелочным засолением?

Более сложно обстоит дело, когда в почвах присутствуют карбонатные ионы и величина общей щелочности велика. В название химизма засоления включают слово «сода», если общая щелочность превышает 20% от суммы анионов. Например, выделяют хлоридно-содовый или содовый тип засоления. Если доля общей щелочности не достигает 20% от суммы анионов, но $\Sigma_{\text{общ}}$ превышает 1,4 ммоль(-)/100 г сумму кальция и магния, в названии химизма указывают "с участием соды" (Классификация ..., 2004).

9.82. Бывают ли случаи, когда полученные показатели не соответствуют приведенным выше критериям оценки химизма засоления?

Встречаются почвы, в которых общая щелочность равна или ниже суммы количества вещества эквивалентов Ca^{2+} и Mg^{2+} , и по этому показателю они должны быть отнесены к группе нейтрально засоленных почв. В то же время, общая щелочность этих почв составляет более 20% от суммы анионов, и по этому показателю они должны быть отнесены к группе щелочных почв. Значения pH суспензий этих почв могут быть как выше 8,5 (щелочное

засоление), так и ниже 8,5 (засоление нейтральными солями). Особенности химических свойств этих почв связаны с наличием в них карбонатов щелочноземельных металлов, и их выделяют в группу почв карбонатно-щелочноземельного засоления (Засоленные почвы России, 2006).

9.83. Что понимают под суммой солей и суммой токсичных солей?

Под суммой солей понимают суммарную массовую долю ионов, перешедших в водную вытяжку. Под суммой токсичных солей понимают массовую долю всех токсичных ионов, перешедших в водную вытяжку.

9.84. Как найти сумму солей?

Сумму солей находят, суммируя массовые доли ионов, извлеченных из почв методом водной вытяжки.

9.85. Какие ионы учитывают при оценке количества токсичных солей?

Принято считать, что ионы Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} переходят из почв в водные вытяжки главным образом вследствие растворения легкорастворимых, или токсичных солей. Тогда как HCO_3^- , SO_4^{2-} и Ca^{2+} могут поступать в водные вытяжки в результате растворения как токсичных солей, например NaHCO_3 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , так и солей малорастворимых, таких как гипс и кальцит, которые к токсичным не относят.

9.86. Как рассчитывают количество вещества токсичных ионов?

В почвах, имеющих слабощелочную, реакцию, можно принять Ca^{2+} за ион нетоксичный, считая, что он присутствует в виде карбоната кальция. Тогда содержание токсичных ионов можно рассчитать по уравнениям:

$$\text{HCO}_3^-_{\text{токс}} (\text{Щ}_{\text{токс}}) = \text{Щ}_{\text{общ}} - \text{Ca}^{2+}, \text{ если } \text{Щ}_{\text{общ}} > \text{Ca}^{2+};$$

$$\text{SO}_4^{2-}_{\text{токс}} = \text{SO}_4^{2-} - (\text{Ca}^{2+} - \text{Щ}_{\text{общ}}), \text{ если } \text{Щ}_{\text{общ}} < \text{Ca}^{2+};$$

где $\text{Щ}_{\text{общ}}$, SO_4^{2-} , Ca^{2+} - общее количество миллимолей эквивалентов ионов, которое было определено методом водной вытяжки, ммоль(экв)/100 г;

$(\text{Ca}^{2+} - \text{Щ}_{\text{общ}})$ - количество кальция, перешедшего в водную вытяжку вследствие растворения гипса, ммоль(экв)/100 г;

$\text{HCO}_3^-_{\text{ТОКС}}$ ($\text{Щ}_{\text{ТОКС}}$) и $\text{SO}_4^{2-}_{\text{ТОКС}}$ - количество вещества эквивалентов ионов, которое перешло из почвы в водную вытяжку вследствие растворения легкорастворимых токсичных солей, ммоль(экв)/100 г почвы.

9.87. Как находят сумму токсичных солей?

Сначала расчетным путем по приведенным выше уравнениям находят количество вещества эквивалентов токсичных ионов – HCO_3^- ($\text{Щ}_{\text{ТОКС}}$), $\text{SO}_4^{2-}_{\text{ТОКС}}$. Затем вычисляют и суммируют массовые доли всех токсичных ионов ($\text{Щ}_{\text{ТОКС}}$, $\text{SO}_4^{2-}_{\text{ТОКС}}$, Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ , K^+). Этот показатель называют "суммой токсичных солей" и обозначают символом $S_{\text{ТОКС}}$.

9.88. Что называют сухим (или плотным) остатком водной вытяжки?

Сухим (или плотным) остатком водной вытяжки называют массовую долю осадка, полученного выпариванием при 100-105° С аликвоты водной вытяжки.

9.89. Какие свойства засоленных почв позволяет оценить сухой остаток?

Сухой остаток дает представление об общем содержании в почве минеральных и органических соединений, извлекаемых из почвы методом водной вытяжки. По величине сухого остатка можно установить степень засоления почвы.

9.90. Почему сухой остаток нельзя отождествлять с суммой солей?

Следует понимать, что сухой остаток может быть не равен сумме солей, которую вычисляют, суммируя массовые доли всех анионов и катионов водной вытяжки. Он может быть как больше, так и меньше этой суммы. Это связано с тем, что в процессе высушивания остатка находящиеся в нем соли претерпевают изменения. В водную вытяжку переходят органические соединения, которые не учитываются в сумме солей. Гидрокарбонаты превращаются в карбонаты с выделением CO_2 и H_2O , хлориды магния превращаются в MgOHCl с выделением свободного хлора, образующиеся

при выпаривании водной вытяжки сульфаты кальция и магния удерживают кристаллизационную воду.

9.91. Как оценить степень засоления по величинам сухого остатка?

Разработаны градации степени засоления почв по величине сухого остатка водной вытяжки с учетом химизма засоления.

9.92. Как оценить степень засоления, используя результаты анализа водных вытяжек?

Для оценки степени засоления используют классификацию почв по степени засоления с учетом химизма засоления. Предварительно определив химизм засоления, оценку степени засоления проводят по сумме солей или по сумме токсичных солей, которые получают после соответствующих расчетов.

9.93. С помощью какого метода оценивают степень засоления при анализе фильтратов из насыщенных водой почвенных паст?

Степень засоления при анализе фильтратов из насыщенных водой почвенных паст можно определить по удельной электропроводности, которую измеряют кондуктометрическим методом. Измерение удельной электропроводности позволяет приблизительно оценить концентрацию солей в фильтратах, поскольку электропроводность функционально связана с концентрацией растворенных электролитов и зависит от общего числа зарядов.

9.94. Какие почвы относят к засоленным по величине удельной электропроводности?

Традиционно к засоленным относят почвы, удельная электрическая проводимость фильтратов из паст которых выше 4 мСм/см. Почвы, с удельной электрической проводимостью фильтратов из паст 4-8 мСм/см относят к слабозасоленным, 8-15 мСм/см - к средnezасоленным и больше 15 мСм/см - к сильнозасоленным. В последнее время граница засоления почв снижена до 2 мСм/см.

9.95. Можно ли по величинам удельной электропроводности оценить концентрацию солей?

Хотя группировку почв по степени засоления проводят в зависимости от удельной электропроводности (EC), предложены эмпирические уравнения для пересчета величин удельной электропроводности в концентрации солей:

$$c \text{ (мг/л)} = 640 EC \text{ (мСм/см)} \text{ для систем с } EC \text{ от } 0,1 \text{ до } 5,0 \text{ мСм/см,}$$

$$c \text{ (мг/л)} = 800 EC \text{ (мСм/см)} \text{ для систем с } EC > 5,0 \text{ мСм/см.}$$

9.96. Как влияет состав солей на электропроводность растворов?

Следует учитывать, что для разных по составу солей отмечаются достаточно большие различия в зависимостях между удельной электропроводностью и концентрацией, достигающие в отдельных случаях 30-50%. Это связано с различной долей однозарядных и двухзарядных ионов в фильтрах, полученных из почв разных типов засоления. Поэтому при необходимости перевода значений удельной электропроводности в суммарную концентрацию солей рекомендуется учитывать состав солей путем построения эмпирических зависимостей и корректировать полученные данные.

9.97. Почему при оценке засоления почв по массовым долям солей в % группировку почв по степени засоления нужно проводить с учетом гранулометрического состава?

При выражении результатов анализа на единицу массы почвы (независимо от того каким методом эти сведения получены), градации по засолению для различающихся по гранулометрическому составу почв должны быть разными в связи с разным объемом удерживаемой почвами влаги, в котором растворяются содержащиеся в почвах соли.

9.98. С помощью какого приема проверяется правильность результатов анализа водных вытяжек и фильтратов из паст?

Традиционным способом контроля точности выполнения анализа является сопоставление в составе водных вытяжек суммы количества вещества (миллимолей) эквивалентов анионов и катионов. Вследствие электронейтральности растворов суммарное количество вещества эквивалентов катионов должно соответствовать суммарному количеству вещества эквивалентов анионов.

9.99. Какова должна быть сходимость результатов при сопоставлении суммы молей эквивалентов анионов и катионов в фильтрате водной вытяжки или фильтрате из пасты?

Даже при правильном выполнении анализа могут быть некоторые расхождения между содержанием анионов и катионов, обусловленные переходом в водную вытяжку или в фильтрат из водонасыщенной пасты соединений, которые в составе водных вытяжек не всегда определяют, а также накопившейся суммарной ошибкой определений. Ошибка должна быть не более 10%.

9.100. Как представляют результаты анализа почв, полученных методом водных вытяжек?

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

9.101. Как строятся солевые профили засоленных почв?

При построении солевого профиля, на оси ординат показывают глубину почвенного профиля и анализируемых проб в сантиметрах. Слева от оси ординат на оси абсцисс последовательно откладывают число миллимолей эквивалентов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , справа - CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} в 100 г почвы, причем на оси абсцисс за нуль каждый раз принимают отложенное

значение предшествующего иона. Таким образом, крайне левая и крайне правая кривые будут характеризовать распределение по профилю суммы катионов и анионов. Полученное симметричное относительно оси ординат изображение солевого профиля позволяет более наглядно представить результаты анализа, оценить их правильность, а также сделать предположения о составе солей залегающих на разных глубинах по профилю почвы.

Глава 10.

ПОДВИЖНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ

10.1. Что понимают под подвижностью химических элементов в почвах?

Подвижность рассматривают как способность химических элементов переходить из твердых фаз почв в жидкие.

10.2. С помощью каких показателей оценивают подвижность химических элементов в почвах?

В качестве показателей подвижности химических элементов в почвах используют:

1. *Концентрацию (активность) химических элементов в почвенных растворах* или близких к ним по составу вытяжках (водных или солевых с низкой концентрацией электролита). Этот показатель называют *фактором интенсивности (степенью подвижности)*.
2. *Запас (содержание) подвижных соединений химических элементов.* Этот показатель называют *фактором емкости*. Он характеризует способность почв к возобновлению в почвенном растворе концентрации химического элемента при его потреблении или выносе.

Факторы интенсивности и емкости - два очень важных параметра, влияющих на доступность химических элементов растениям (Lindsay).

10.3. От чего зависит подвижность химических элементов в почвах?

Подвижность химических элементов в почвах зависит от свойств твердых фаз почв, процессов растворения-осаждения соединений, сорбции-десорбции, ионного обмена, комплексообразования и т.д.

10.4. Какие процессы контролируют степень подвижности почвенных фосфатов?

Концентрация фосфатов в жидких фазах почв, водных и солевых (с низкой концентрацией электролитов) почвенных суспензий ограничивается

образованием - растворением труднорастворимых фосфатов и влияющих на них сопутствующих процессов.

10.5. Какие процессы контролируют степень подвижности почвенного калия?

Концентрация калия в жидких фазах почв, водных и солевых (с низкой концентрацией электролитов) почвенных суспензий контролируется процессами ионного обмена.

10.6. Какие единицы используют для оценки показателей подвижности химических элементов в почвах?

Фактор интенсивности (степень подвижности) выражают в единицах концентрации химических элементов в растворе (мг/л, ммоль/л), фактор емкости, как правило, выражают в массовых долях химических элементов (или их оксидов) в единице массы почвы (мг/100 г или мг/кг почвы).

10.7. Какие соединения называют подвижными?

К подвижным относят соединения, извлекаемые из почвы любым из *экстрагирующих (вытесняющих) растворов*, предложенных для этой цели. Термин неоднозначный в связи с разным составом используемых экстрагирующих растворов (вода, растворы солей, кислот, комплексообразующих веществ и пр.).

10.8. Что понимают под экстрагирующим раствором?

Экстрагирующим или вытесняющим называют раствор, которым извлекают из почв интересующие исследователя компоненты.

10.9. Какие показатели подвижности химических элементов традиционно используют для оценки плодородия почв и необходимости внесения удобрений?

С этой целью, как правило, определяют *содержание (запас)* подвижных соединений химического элемента, или, так называемый фактор емкости.

Результат выражают в массовой доле химического элемента (или его оксида) на единицу массы почвы.

10.10. Как принято оценивать, например, подвижность фосфора в некарбонатных почвах?

Подвижность фосфора в некарбонатных почвах оценивают по методу Карпинского и Замятиной – в качестве фактора интенсивности используют концентрацию фосфора в 0,03 н. K_2SO_4 – вытяжке из почв (степень подвижности, мг/л), в качестве фактора емкости - содержание (запас) фосфора, переходящего в 0,2 н. HCl - вытяжку, получаемую по методу Кирсанова (мг/100 г почвы).

10.11. Какие методы традиционно используют для оценки содержания подвижного фосфора и подвижного калия в почвах?

С этой целью могут быть использованы методы *Кирсанова* (экстрагирующий раствор - 0,2 н. HCl , отношение почва – раствор 1:5), *Труога* (0,002 н. H_2SO_4 , 1:200), *Чирикова* (0,5 М CH_3COOH , 1:25), *Мачигина* (1%-ный раствор $(NH_4)_2CO_3$ с pH 9,0, 1:20), *Олсена* (0,5 н. $NaHCO_3$, 1:20), *Эгнера – Рима – Доминго (А – Л метод)* – раствор 0,1 н. лактата аммония, 0,4 н. уксусной кислоты и ацетат аммония при pH 3,7), *Ониани* – 0,1 н. H_2SO_4 , 1:25), *Брейя и Куртца* (0,03 н. NH_4F 0,025 HCl , pH 2,9; 1:7)

Для определения степени подвижности калия в почвах используется 0,0025 М раствор $CaCl_2$.

Глава 11.

КАТИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ПОЧВ

11.1. Какие свойства почв называют катионообменными?

Катионообменными называют свойства, которые отражают способность почв к катионному обмену.

11.2. Что понимают под катионным обменом в почвах?

Катионный обмен в почвах – обратимый процесс эквивалентного (стехиометрического) обмена катионов почвенного поглощающего комплекса на катионы контактирующего с ним почвенного раствора.

11.3. Что называют почвенным поглощающим комплексом (ППК)?

Почвенным поглощающим комплексом (ППК) называют совокупность минеральных, органических и органо-минеральных компонентов твёрдых фаз почвы, которые являются носителями электрических зарядов. К ППК относятся также и обменные катионы, компенсирующие отрицательные заряды ППК.

11.4. Чем обусловлена способность почв к катионному обмену?

Способность почв к катионному обмену обусловлена наличием отрицательных зарядов на поверхности частиц ППК.

11.5. Какие типы зарядов ППК существуют и каковы механизмы их формирования?

Выделяют два типа зарядов ППК: *постоянный (перманентный)* и *переменный (рН - зависимый)*. Постоянный заряд ППК формируется в результате гетеровалентных изоморфных замещений в кристаллических решетках минералов, за счет дефектов решеток и на сколах кристаллов и не зависит от рН контактирующей с ППК жидкой фазы.

Переменный заряд ППК возникает при диссоциации по кислотному типу поверхностных ОН-групп минералов и функциональных групп органических

соединений. Степень диссоциации, α , следовательно, и величина заряда зависит от рН контактирующей с ППК жидкой фазы.

11.6. Как переменный заряд ППК зависит от рН жидкой фазы?

При увеличении рН диссоциация функциональных групп ППК усиливается. За счёт диссоциации более слабых кислотных компонентов возрастает отрицательный заряд ППК и увеличивается количество обменных катионов, этот заряд компенсирующих.

11.7. С помощью каких показателей оценивают катионообменные свойства почв?

Система показателей катионообменных свойств почв приведена в таблице 11.1.

Таблица 11.1. Показатели катионообменных свойств почв.

Свойства	Показатели	Единицы
Катионообменная способность	Емкость катионного обмена (ЕКО)	ммоль (+)/100 г, моль (экв)/100 г, смоль (+)/кг, смоль (экв)/кг
	Сумма обменных катионов	
	Сумма обменных оснований	
Состав обменных катионов	Количество вещества обменных катионов	%
	Доля обменных катионов от ЕКО, от суммы обменных катионов или от суммы обменных оснований	
	Степень насыщенности почв основаниями	

11.8. Какие катионы называют обменными?

К обменным относят катионы ППК, способные замещаться другими катионами из контактирующей с ППК жидкой фазы. Как правило, при анализе почв определяют обменные Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ , Al^{3+} .

11.9. Какие катионы и почему относят к обменным основаниям?

В отличие от катионов H^+ и Al^{3+} – главных катионов, определяющих почвенную кислотность, к обменным основаниям относят катионы, кислотные свойства которых проявляются настолько слабо (см. п. 12.7.), что они как кислоты не влияют на свойства системы. К обменным основаниям относят Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ .

11.10. Что понимают под емкостью катионного обмена?

Под *емкостью катионного обмена* (*ЕКО, cation exchange capacity, СЕС*) понимают суммарное количество положительных зарядов обменных катионов, которые компенсируют отрицательные заряды ППК.

11.11. Какие виды емкости катионного обмена определяют в почвах?

В почвах определяют стандартную емкость катионного обмена ($ЕКО_{ст}$) и эффективную или реальную емкость катионного обмена ($ЕКО_{эфф}$).

11.12. Что понимают под стандартной емкостью катионного обмена ($ЕКО_{ст}$)?

Под стандартной емкостью катионного обмена понимают ЕКО, которую определяют в заданных условиях (рН и состав вытесняющего раствора).

11.13. Что понимают под эффективной емкостью катионного обмена ($ЕКО_{эфф}$)?

Эффективной, или реальной называют ЕКО, которую оценивают при значении рН, соответствующем кислотно-основным свойствам анализируемой почвы. Её рассчитывают как сумму обменных оснований, вытесненных из ППК раствором нейтральной соли (1 М КСl), и обменной кислотности.

11.14. Как определяют стандартную ЕКО?

При определении $ЕКО_{ст}$ навеску почвы многократно, до полного вытеснения обменных катионов, обрабатывают забуференным солевым раствором с заданным значением рН. Затем удаляют избыток механически

задержанного почвой вытесняющего раствора, после чего проводят количественное определение вошедшего в ППК катиона-вытеснителя. Количество вещества катиона-вытеснителя соответствует $EKO_{ст}$ анализируемой почвы.

11.15. Как EKO почвы зависит от величины рН контактирующего с почвой раствора?

EKO обусловлена количеством отрицательных зарядов ППК, часть которых возникает за счёт диссоциации кислотных функциональных групп органических и минеральных компонентов ППК. Количество диссоциирующих групп зависит от величины рН раствора, контактирующего с твёрдыми фазами почв: чем выше рН раствора, тем большее количество функциональных групп диссоциирует с образованием отрицательного заряда и тем выше EKO .

11.16. Каким методом определяют $EKO_{ст}$ в России?

В России $EKO_{ст}$ принято определять методом Бобко-Аскинази, предусматривающим обработку почвы забуференным раствором $BaCl_2$ при рН 6,5. Такое значение рН соответствует кислотности почвенных растворов многих почв.

11.17. Каковы особенности метода Бобко-Аскинази в модификации Алёшина?

При анализе карбонатных почв предварительно отмывают почву от карбонатов разбавленным раствором HCl . Навеску почвы многократно обрабатывают раствором $BaCl_2$ с рН 6,5, насыщая ППК ионами бария и перенося навеску почвы на фильтр. Полноту насыщения контролируют по величине рН – значение рН фильтрата должно быть равно значению рН исходного буферного раствора $BaCl_2$. Избыток насыщающего раствора удаляют однократным промыванием водой. Затем фильтр с почвой переносят в колбу, добавляют точно отмеренный объем раствора H_2SO_4 известной концентрации и содержимое колбы взбалтывают. При этом вследствие

образования труднорастворимого сульфата бария происходит полное вытеснение ионов бария из ППК и концентрация серной кислоты снижается.

Количество вытесненного из ППК бария и, следовательно, емкость катионного обмена, находят по разности между количеством миллимолей эквивалентов добавленной к почве H_2SO_4 и количеством миллимолей эквивалентов кислоты, оставшейся после взаимодействия с почвой.

11.18. Каковы недостатки метода Бобко-Аскинази-Алёшина?

Метод может давать завышенные результаты определения ЕКО по сравнению с суммой обменных катионов из-за:

- большего сродства ионов бария к почве, чем катионов Na, K, Ca, Mg (часть бария поглощается необменно);
- недостатка сведений о содержании бария в различных почвах;
- необменного поглощения SO_4^{2-} органическими компонентами почвы.

11.19. При каких значениях pH определяют ЕКО_{ст} за рубежом?

В методах определения ЕКО_{ст}, принятых в зарубежных странах, используется вытеснение обменных катионов ионами бария при pH 8,1-8,2. Такие значения pH соответствуют почвам, насыщенным основаниями и находящимся в равновесии с $CaCO_3$ при парциальном давлении CO_2 , соответствующем P_{CO_2} атмосферного воздуха.

11.20. Каковы особенности определения ЕКО_{ст} методом Мелиха-Баскомба?

Насыщение почвы барием производят путём трёхкратной обработки 1 М раствором $BaCl_2$ с pH 8,1 (с добавкой триэаноламина). Отделение раствора от почвы производят центрифугированием.

К насыщенной барием почве добавляют 0,02 М раствор $MgSO_4$. Барий вытесняется магнием из ППК и выпадает в осадок в виде сульфата. ЕКО рассчитывают по концентрации непрореагировавшего избытка магния в растворе после обработки почвы. Концентрацию магния определяют методом ААС.

11.21. Чем обусловлен выбор бария в качестве катиона - вытеснителя при определении ЕКО?

Выбор катиона-вытеснителя определяется поставленной задачей. Как правило, предпочтение отдается катионам, имеющим наиболее высокую энергию связи с ППК при практически полном отсутствии необменного поглощения этого катиона почвой. Наилучшим образом этим условиям удовлетворяет катион бария (Ba^{2+}). Кроме того, по сравнению с другими катионами его содержание в почвах мало и не вносит заметной ошибки в результат определения ЕКО.

11.22. С чем связана условность результатов определения ЕКО_{ст}?

ЕКО стандартную определяют при фиксированном значении рН, который далеко не всегда соответствует реальному значению рН почвы. Если величина рН раствора, при котором производится определение ЕКО, ниже величины рН жидкой фазы этой почвы, то меньшее количество обменных катионов будет вытеснено из ППК катионом-вытеснителем и величина ЕКО будет занижена. В случае большей величины рН диссоциирует большее число кислотных функциональных групп, и величина ЕКО будет завышена по сравнению с реальной ЕКО.

11.23. На чем основаны методы определения обменных оснований?

Определение обменных оснований основано на многократной обработке навески почвы раствором соли, содержащим катион-вытеснитель. Обменные основания вытесняются из ППК, в фильтрате их определяют соответствующими методами измерения.

11.24. Растворы каких солей используют для вытеснения из почв и определения обменных оснований?

Обменные основания чаще всего вытесняют растворами NH_4Cl , CH_3COONH_4 , NH_4NO_3 . В тех случаях, когда обменные кальций и магний определяют комплексонометрическим методом их вытесняют из почв раствором $NaCl$.

11.25. Чем ЕКО отличается от суммы обменных катионов и суммы обменных оснований?

В качестве суммы обменных катионов, как правило, рассматривают суммарное содержание обменных оснований - Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ и кислотности, т.е. содержания в ППК обменных H^+ и Al^{3+} , что не всегда соответствует величине ЕКО. При этом в зависимости от свойств почвы и условий определения величина ЕКО может быть как больше, так и меньше суммы обменных катионов. Кроме того, определение ЕКО и суммы обменных катионов проводят разными методами, что тоже приводит к несовпадению полученных результатов.

11.26. С чем связана предпочтительность вытеснения обменных оснований из кислых почв ацетатом аммония (метод Шолленбергера) по сравнению с вытеснением хлоридом аммония (метод Гедройца)?

Хлорид аммония извлекает обменные основания из почвы по схеме



при этом образующаяся сильная соляная кислота растворяет ряд почвенных компонентов, в результате происходит завышение результатов анализа.

Обработка почвы уксуснокислым аммонием ведет к образованию слабой уксусной кислоты, практически не влияющей на результаты:



Кроме того, при обработке почвы ацетатом аммония происходит более полное извлечение обменных кальция и магния за счет частичного их связывания ацетат - ионом.

11.27. Почему при определении ЕКО и состава обменных катионов проводят многократную обработку почвы вытесняющим раствором?

Реакцию вытеснения обменных катионов из ППК можно записать следующим образом: $\text{ППК-Me}^{2+} + \text{Ba}^{2+} \leftrightarrow \text{ППК-Ba}^{2+} + \text{Me}^{2+}$. Тогда, в соответствии с законом действующих масс,

$$\frac{C_{Ba}^{\wedge}}{C_{Me}^{\wedge}} = K \frac{C_{Ba}}{C_{Me}},$$

где K – константа равновесия реакции, C_{Ba}^{\wedge} , C_{Me}^{\wedge} - количество катионов в ППК, C_{Ba} , C_{Me} - концентрация соответствующих катионов в почвенном растворе. Отсюда следует, что при обмене равновалентных катионов в условиях равновесия отношение обменных катионов в ППК пропорционально отношению этих катионов в растворе независимо от концентрации. Следовательно, при однократной обработке почвы невозможно удалить из ППК все обменные катионы, часть их останется в ППК в соответствии с отношением катионов, которое установится в жидкой фазе суспензии. С каждой последующей обработкой концентрация вытесняемых катионов в жидкой фазе будет уменьшаться, что в конце концов приведёт к практически полному их вытеснению из ППК.

11.28. С чем связано отсутствие точных методов определения состава обменных оснований в карбонатных почвах?

Основной причиной является наличие в почвах малорастворимых карбонатов кальция и магния. При обработке почвы раствором катиона-вытеснителя наряду с выходом кальция и магния из ППК происходит частичное растворение карбонатов и завышение результатов анализа.

11.29. Каким образом устраняется влияние карбонатов при определении ЕКО в карбонатных почвах методом Айдиняна?

После насыщения ППК катионом-вытеснителем (Ba^{2+}) производится обработка почвы не водным, а водно-ацетоновым титрованным раствором сульфата натрия. При этом растворения карбонатов не происходит, и осаждение сульфат-ионов происходит только за счет ионов бария, вытесненных из ППК, т.е. обменных. Определение ЕКО производится по избытку сульфат-ионов, не осажденных обменным барием.

11.30. Каким образом определяют ЕКО и состава обменных оснований в засоленных, гипсосодержащих и карбонатных почвах методом Пфелфера?

Кроме собственно обменных катионов, входящих в состав ППК, указанные почвы содержат те же катионы, входящие в состав легкорастворимых солей, карбонатов и гипса. При вытеснении обменных катионов из ППК водными растворами катионов-вытеснителей в раствор будут переходить также и катионы этих солей. Поэтому необходимо использовать специальные приемы вытеснения, предусматривающие удаление легкорастворимых солей и снижение растворимости гипса и карбонатов.

11.31. В чем заключается особенность метода Пфелфера при определении обменных оснований в засоленных почвах?

При определении состава обменных оснований в засоленных почвах по методу Пфелфера легкорастворимые соли переводят в жидкую фазу путём добавления к почве воды до влажности соответствующей влажности водонасыщенных почвенных паст (20-40 % в зависимости от гранулометрического состава), после чего образовавшуюся жидкую фазу вытесняют 70-% этанолом. Затем из почв вытесняют обменные основания раствором хлорида аммония в 70-% - ом этаноле.

11.32. Что понимают под показателем SAR и зачем его используют?

SAR (sodium adsorption ratio) – показатель адсорбируемости натрия:

$$SAR = \sqrt{\frac{Na^+}{1/2(Ca^{2+} + Mg^{2+})}}$$

где Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} – концентрации ионов в фильтратах из насыщенных водой почвенных паст, ммоль(экв)/л. Установлена связь между SAR и долей обменного натрия от ЕКО, что позволило рассматривать этот показатель как альтернативу доле обменного натрия от ЕКО. Горизонты относят к

солонцовым, если SAR фильтратов из водонасыщенных паст равен или больше 13 (Soil taxonomy..., 1999). Роуэлл (1998) отмечает, что в пределах, представляющих интерес с практической точки зрения, доля обменного натрия от ЕКО при равновесии жидких и твердых фаз численно почти равна SAR.

11.33. Что оценивают по SAR оросительных вод?

По SAR оросительных вод оценивают опасность вхождения натрия в ППК и осолонцевания орошаемых почв или пригодность минерализованных вод для орошения. При этом учитывают доминирующий тип глинистых минералов в почвах, а также возможность осаждения CaCO_3 и в меньшей мере MgCO_3 , рассчитывая приведенный SAR (adjusted SAR).

11.34. Как рассчитывают дозы гипса при мелиорации солонцов?

При расчете доз гипса учитывают содержание обменного натрия, ЕКО и общую щелочность, принимая, что обменный натрий, содержание которого не превышает 5% от ЕКО, и общая щелочность, не превышающая 0,7 ммоль(экв)/100 г, не оказывают отрицательного влияния на свойства почв и развитие растений.

Расчет доз гипса при мелиорации *нейтральных почв* проводят по уравнению:

$$\text{Доза гипса, т/га} = \frac{(\text{Na} - 0,05 \cdot \text{ЕКО}) \cdot h \cdot 10^8 \cdot \rho \cdot 0,086}{100 \cdot 10^6},$$

где Na - содержание обменного Na^+ в почве, ммоль(экв)/100 г; 0,05 ЕКО - содержание обменного Na^+ , которое составляет 5% от ЕКО мелиорируемой почвы, ммоль(экв)/100 г; h - мощность мелиорируемого слоя, см; 10^8 - площадь гектара, выраженная в см^2 ; ρ - плотность почвы, г/см^3 ; 0,086 - молярная масса эквивалента гипса ($1/2 \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), г/ммоль.

При мелиорации *щелочных почв* (при общей щелочности $> 0,7$ ммоль(экв)/100 г) учитывают лишь ту часть общей щелочности, которую необходимо “нейтрализовать” гипсом ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaSO}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$):

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ т/Га} = \frac{[(Na - 0,05 \cdot EKO) + (Щ_{\text{общ}} - 0,7)]h \cdot 10^8 \rho \cdot 0,086}{100 \cdot 10^6},$$

Где $Щ_{\text{общ}}$ – общая щелочность, ммоль(экв)/100 г.

11.35. Что понимают под степенью насыщенности почв основаниями?

Под степенью насыщенности почв основаниями понимают долю (%) обменных оснований от суммы обменных катионов.

Степень насыщенности почвы основаниями рассчитывают по уравнению

$$V = \frac{S}{S + H} * 100\%,$$

где V – степень насыщенности, S – сумма обменных оснований, H – общая потенциальная (гидролитическая) кислотность почвы. Почва считается насыщенной основаниями, если величина V превышает 80 %, слабонасыщенной, если V находится в диапазоне 50-80 %, ненасыщенной – 30-50 %, сильноненасыщенной – если V менее 30 %.

11.36. Как оценивают степень солонцеватости почв?

Степень солонцеватости почв оценивают по доле (%) обменного натрия от суммы обменных оснований.

Глава 12.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЧВ

12.1. Что отражают (характеризуют) кислотно-основные свойства почв?

Кислотно-основные свойства отражают отношение почв к протону – протоно-донорную (кислотность) и протоно-акцепторную (щелочность) способность почв.

12.2. Что понимают под кислотностью почв?

Кислотность рассматривают как способность почв проявлять свойства кислот, или доноров протонов.

12.3. Какие категории почвенной кислотности принято оценивать при исследовании почв?

При химическом анализе почв принято оценивать актуальную и потенциальную кислотность.

12.4. Какую информацию о кислотно-основных свойствах почв дает актуальная кислотность, с помощью каких показателей ее оценивают?

Актуальная кислотность характеризует кислотность жидких фаз почвенных систем. Ее оценивают по величине рН водных почвенных суспензий (1:2,5), дающей информацию об активности H^+ в их жидких фазах.

12.5. Что понимают под потенциальной кислотностью почв ?

Под потенциальной понимают кислотность, которая проявляется при воздействии на почву (в природных условиях или при проведении анализа) катионов жидких фаз - K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Они замещают катионы ППК, обладающие кислотными свойствами (H^+ , Al^{3+}). В результате происходит подкисление почвенных растворов или жидких фаз анализируемых систем. Потенциальную кислотность определяют титрованием щелочью по фенолфталеину.

12.6 Какие виды почвенной кислотности оценивают в рамках потенциальной?

В рамках потенциальной оценивают несколько видов почвенной кислотности: общую потенциальную (гидролитическую) ($H_{\text{общ}}$), рН – зависимую ($H_{\text{рН}}$) и обменную ($H_{\text{обм}}$). Практически достаточно определить общую потенциальную (гидролитическую) и обменную кислотность, так как рН – зависимую находят по разности между ними. В России традиционно общую потенциальную кислотность называют *гидролитической*.

12.7. Какие компоненты обуславливают почвенную кислотность?

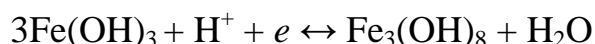
Кислотность почв обуславливают водородсодержащие минеральные (HNO_3 , H_2SO_4 и др.) и органические ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и др.) кислоты, водород OH^- групп минералов, аква - и аквагидроксикомплексы металлов, гидролиз которых приводит к появлению ионов H^+ . В таблице 12.1. приведены уравнения и константы равновесия реакций гидролиза аквакомплексов металлов или констант кислотности. Для сравнения в таблицу включена уксусная кислота.

Таблица 12.1. Уравнения реакций и константы кислотности.

Уравнения реакций	pK_a^0
$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^0 + \text{H}_3\text{O}^+$	14,20
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	12,70
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	11,45
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	10,95
$\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	7,70
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$	6,74
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$	5,02
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$	2,19
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	4,75

12.8. Какие сопутствующие процессы могут повлиять на почвенную кислотность?

К изменению кислотности почв могут приводить окислительно-восстановительные процессы и процессы комплексообразования, осуществляющиеся с потреблением или высвобождением ионов водорода. Например, увеличить рН кислых почв в условиях избыточного увлажнения может процесс восстановления железа:



12.9. Что включает в себя система показателей кислотности почв?

Система показателей почвенной кислотности приведена в таблице 12.2.

Таблица 12.2. Система показателей почвенной кислотности.

Показатели	Единицы	Информативность показателей
Актуальная кислотность (проявляется в жидких фазах водных почвенных систем)		
$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	единицы рН	Активность ионов водорода в жидких фазах почв, водных почвенных суспензий.
Потенциальная кислотность (проявляется при взаимодействии почв с катионами растворов солей)		
Общая потенциальная (гидролитическая) кислотность - $\text{H}_{\text{общ}}$	ммоль(экв)/100г	Общее количество миллимолей эквивалентов кислотных компонентов, которое обнаруживается в почвах при взаимодействии с растворами гидролитически щелочных солей (ацетат натрия и др.) с рН 8.2 - 8.3.
pH_{KCl}	единицы рН	Активность ионов водорода в жидких фазах почвенных KCl – суспензий.
Обменная кислотность - $\text{H}_{\text{обм}}$	ммоль(экв)/100г	Количество миллимолей эквивалентов кислотных компонентов, вытесняемых из почв растворами нейтральных солей (KCl).
рН-зависимая (собственно гидролитическая по Гедройцу) кислотность- $\text{H}_{\text{рН}}$	ммоль(экв)/100г	Количество миллимолей эквивалентов кислотных компонентов, которое составляет разность между общей потенциальной и обменной кислотностью.

12.10. На чем основан метод определения обменной кислотности почв?

Метод определения обменной кислотности почв основан на обработке навески почвы 1М раствором KCl и титровании перешедших из почвы в вытяжку кислотных компонентов раствором NaOH по индикатору фенолфталеину. По количеству пошедшего на титрование раствора NaOH рассчитывают обменную кислотность.

В связи с тем, что KCl представляет собой соль сильного основания и сильной кислоты, не обладающую буферными свойствами, с некоторой долей условности можно считать, что обменная кислотность отражает кислотность почв в условиях, обусловленных кислотно-основными свойствами анализируемой почвы.

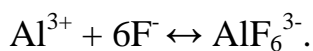
12.11. На чем основан метод раздельного определения обменной кислотности, обусловленной ионами водорода и ионами алюминия, предложенный А.В. Соколовым ?

Метод основан на образовании устойчивого фторидного комплекса алюминия (AlF_6^{3-}) при добавлении NaF к аликвоте KCl-вытяжки и селективном определении ионов H^+ титрованием раствором NaOH по фенолфталеину. При проведении анализа титруют 2 аликвоты 1М KCl вытяжки. В одной аликвоте титрованием NaOH определяют обменную кислотность, обусловленную ионами водорода и алюминия. Во вторую аликвоту добавляют фторид натрия и определяют кислотность, обусловленную H^+ ионами. Кислотность, обусловленную ионами алюминия, находят по разности между результатами первого и второго титрований.

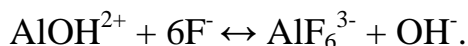
12.12 Почему при анализе почв методом Соколова результаты определения обменного алюминия могут быть завышенными, а обменного водорода заниженными?

Рассматриваемый метод не обладает высокой точностью. Если принять, что в анализируемой системе алюминий присутствует исключительно в виде

иона Al^{3+} , комплексообразование с фторид-ионом, не приводит к изменению в аликвоте KCl-вытяжки количества H^+ -ионов:



Однако алюминий в зависимости от pH системы находится не только в виде свободного катиона или аквакомплекса, но и в виде разнообразных гидроксокомплексов. Тогда при взаимодействии алюминия с F^- в системе могут появиться гидроксид-ионы:



В этом случае после добавления фторид-ионов еще до начала титрования часть ионов H^+ будет нейтрализована ионами OH^- , которые появились в системе в результате взаимодействия гидроксокомплексов алюминия с фторид-ионами. Таким образом, с помощью рассматриваемого метода получают заниженные результаты определения обменного водорода и завышенные результаты определения обменного алюминия.

12.13. Какую информацию о кислотности почв дает pH KCl-суспензии ?

Значение pH KCl - суспензии дает представление об активности ионов водорода в жидкой фазе суспензии. Оно обусловлено растворением кислотных компонентов и их вытеснением из ППК ионами K^+ . Таким образом, pH KCl - суспензии зависит от актуальной и от обменной кислотности почв.

12.14. Как соотносятся величины pH_{H_2O} и pH_{KCl} почвенных суспензий?

Соотношение pH_{H_2O} и pH_{KCl} почвенных суспензий зависит от знака заряда поверхности почвенных частиц и насыщенности почв основаниями. В кислых ненасыщенных основаниями почвах с отрицательным зарядом поверхности почвенных частиц ионы калия вытесняют из ППК положительно заряженные катионы, обладающие кислотными свойствами (H^+ , Al^{3+}). Кислотность жидких фаз при этом увеличивается, а pH уменьшается; в этих почвах $pH_{KCl} < pH_{H_2O}$. В насыщенных основаниями почвах и в почвах, поверхность частиц которых заряжена положительно,

$pH_{KCl} \geq pH_{H_2O}$. По Роуэлу, разница в значениях pH водных и KCl суспензий является характеристикой заряда почв.

12.15. На чем основан метод определения общей потенциальной (гидролитической) кислотности?

Метод определения общей потенциальной (гидролитической) кислотности основан на нейтрализации и вытеснении из почв кислотных компонентов буферным раствором CH_3COONa с pH 8,2 и титровании аликвот полученных вытяжек раствором NaOH по индикатору фенолфталеину. По количеству пошедшего на титрование раствора NaOH рассчитывают общую потенциальную (гидролитическую) кислотность.

В международной практике при определении общей потенциальной кислотности вместо раствора ацетата натрия используют раствор, содержащий $BaCl_2$ и ТЭА (триэтаноламин) с pH 8,2.

12.16. Почему при определении общей потенциальной (гидролитической) кислотности почв кислотные компоненты извлекают буферным раствором с pH 8,2?

Несмотря на то, что кислотность почв проявляется и при более высоких значениях pH (вплоть до 10 и выше), общую потенциальную кислотность определяют при pH 8,2 потому, что этому значению pH соответствует вполне определенное состояние почвы, Такое значение pH имеют почвы, насыщенные основаниями и находящиеся в равновесии с $CaCO_3$ при P_{CO_2} , соответствующем P_{CO_2} атмосферного воздуха.

12.17. Почему при обработке навески почвы раствором KCl в вытяжку переходит меньше кислотных компонентов, чем при обработке буферным раствором, имеющим щелочную реакцию (pH=8,2)?

Кислотность почв главным образом обусловлена слабыми кислотными компонентами. При обработке почвы раствором KCl в жидкую фазу переходят наиболее сильные из кислотных компонентов, встречающихся в

большинстве почв, ионы водорода и алюминия. Они способны к диссоциации или гидролизу при относительно низких значениях pH, обусловленных свойствами анализируемой кислой почвы. По мере увеличения pH все более слабые кислоты становятся способными к диссоциации, тем самым увеличивая определяемую при анализе величину кислотности почвы. Увеличить кислотность с ростом pH могут как слабые органические кислоты (специфические и неспецифические), так и минералы с переменным, зависящим от pH зарядом. К ним относятся полуторные оксиды, каолинит, аллофаны и др. Поверхностные OH⁻ - группы минералов в определенных интервалах pH способны отдавать протон, увеличивая кислотность. Поэтому при обработке навески почвы раствором с pH 8,2 определяют более высокую величину потенциальной кислотности, чем при обработке раствором нейтральной соли – KCl.

12.18. Как рассчитывают дозы извести при известковании кислых почв?

В России расчет доз извести проводят по общей потенциальной (гидролитической) кислотности или по ее доле. Потребность почв в извести рассчитывают по уравнению:

$$\text{ППИ, т/га} = \frac{H_{\text{общ}} \cdot 10^8 \cdot h \cdot \rho \cdot 50}{100 \cdot 10^6 \cdot 10^3},$$

где $H_{\text{общ}}$ – общая потенциальная (гидролитическая) кислотность, ммоль(экв)/100 г почвы; 10^8 – площадь одного гектара, выраженная в см², h – мощность слоя, см; ρ – плотность почвы, г/см³; 50 – молярная масса эквивалента карбоната кальция (1/2CaCO₃), г/моль, 10^3 – перевод моль в ммоль, 10^6 – перевод граммов в тонны, 100 – перевод величины общей потенциальной кислотности, выраженной в ммоль(экв)/100 г почвы в ммоль(экв)/г почвы.

12.19 Что понимают под щелочностью почв?

Щелочность почв рассматривают как их способность проявлять свойства оснований, или акцепторов протонов.

12.20. Какие соединения обуславливают щелочность почв?

Щелочность почв традиционно связывают с анионами слабых минеральных (H_2CO_3 , H_2BO_3 и др.) и относительно более сильных органических (CH_3COOH и др.) кислот, продуктом гидролиза которых является гидроксид - ион (OH^-): $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$. К появлению гидроксид-ионов может также привести гидролиз почвенного поглощающего комплекса, содержащего обменный натрий:



В таблице 12.3. приведен перечень компонентов, которые могут влиять на pH и определяемое в процессе анализа количество компонентов, обуславливающих щелочность почв.

Таблица 12.3. Уравнения и константы равновесия реакций.

Уравнения реакций	pK_b
$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HS}^- + \text{OH}^-$	1,10
$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$	1,65
$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	3,67
$\text{HSiO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{OH}^-$	4,29
$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{OH}^-$	4,80
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0 + \text{OH}^-$	5,90
$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$	6,80
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$	6,98
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$	7,64
$\text{RCOO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{RCOOH} + \text{OH}^-$	-

12.21. Какие процессы могут привести к увеличению щелочности почв и образованию соды?

К подщелачиванию системы в реальных условиях (in situ) и в процессе анализа может привести реакция ионного обмена натрия ППК на кальций карбоната кальция (реакция Гедройца), протекающая по схеме:



12.22. С помощью каких показателей оценивают щелочность почв?

Характеризуя щелочность почв, традиционно оценивают актуальную щелочность, щелочность, обусловленную CO_3^{2-} , и общую щелочность.

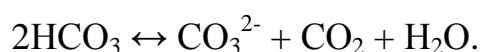
При использовании метода прямого и обратного потенциометрического титрования определяют общую, карбонатную ($\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$), органическую, боратную и сульфидную щелочность. По концентрации кремния в растворе расчетным путем может быть оценена силикатная щелочность .

12.23. Какую информацию о щелочности почв дает актуальная щелочность, как ее оценивают?

Актуальную щелочность характеризуют величиной рН почвенных растворов, водных почвенных суспензий, насыщенных водой почвенных паст. Она дает представление об активности ионов H^+ и OH^- ($\text{pOH} = 14 - \text{pH}$) в жидких фазах исследуемых систем.

12.24. Почему при анализе засоленных почв на измеряемое значение рН большое влияние оказывает CO_2 ?

В состав компонентов, обуславливающих щелочность практически всех почв, входят карбонатные (CO_3^{2-} и HCO_3^-) ионы. Диоксид углерода (CO_2) оказывает влияние на величину рН систем, содержащих карбонаты:



Поглощение CO_2 (увеличение P_{CO_2}) приводит к уменьшению рН, так как при этом CO_3^{2-} - ионы, обладающие относительно сильно выраженными свойствами оснований, переходят в гидрокарбонат-ионы – менее сильные основания. Удаление CO_2 (уменьшение P_{CO_2}) приводит к росту рН в связи с переходом HCO_3 в CO_3^{2-} .

12.25. На чем основано определение видов щелочности методом прямого и обратного потенциометрического титрования ?

В основе метода лежит разная форма кривых прямого и обратного потенциометрического титрования анионов, которая при проведении

прямого и обратного потенциометрического титрования позволяет определить общую, карбонатную ($\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$), органическую, боратную и сульфидную щелочность.

12.26. Как при анализе засоленных почв соотносятся значения рН, измеренные: 1) в водных почвенных суспензиях (1:5) и насыщенных водой пастах; 2) в суспензиях и фильтратах из суспензий (водных вытяжках); 3) в насыщенных водой пастах и фильтратах из паст?

1. Содержание влаги в водных почвенных суспензиях во много раз (в зависимости от гранулометрического состава почв) больше, чем в насыщенных водой пастах, что приводит к большему разбавлению адсорбированного почвенной массой диоксида углерода и уменьшению P_{CO_2} газовых фаз суспензий по сравнению с газовыми фазами паст. В системах, содержащих карбонаты кальция и натрия, с уменьшением P_{CO_2} рН растет. Таким образом, рН суспензий выше, чем рН насыщенных водой паст.

2. Значения рН суспензий, как правило, выше, чем рН фильтратов из суспензий (водных вытяжек). Уменьшение рН при фильтровании суспензий происходит потому, что P_{CO_2} газовых фаз водных почвенных суспензий ниже, чем P_{CO_2} атмосферного воздуха и происходит поглощение CO_2 , приводящее к уменьшению рН.

3. Значение рН насыщенных водой паст может быть выше, ниже или равно рН фильтратов из паст в зависимости от соотношения P_{CO_2} газовых фаз паст и P_{CO_2} атмосферного воздуха. Если P_{CO_2} газовых фаз паст соответствует P_{CO_2} атмосферы, значения рН равны, если P_{CO_2} газовых фаз паст ниже P_{CO_2} атмосферы, происходит поглощение CO_2 и рН фильтрата становится ниже, чем рН паст. Если P_{CO_2} газовых фаз паст выше P_{CO_2} атмосферы, CO_2 удаляется при фильтровании и рН фильтрата имеет более высокое значение, чем рН пасты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Ред. Р. Кельнер. М.: Мир, АСТ, 2004. 726 с.
2. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд - во МГУ, 1970. 487 с.
3. Базилевич Н. И., Панкова Е. И. Методические указания по учету засоленных почв. М.: Гипроводхоз, 1968. 91 с.
4. Воробьева Л. А. Химический анализ почв. М.: Изд - во МГУ, 1998. 272 с.
5. Гедройц К. К. Химический анализ почв. Избр. соч.: в 3-х т. М. Сельхозиздат, 1955, т. 2. 615 с.
6. ГН 2.1.7.2041-06. Гигиенические нормативы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. М.: Роспотребнадзор, 2006. 3 с.
7. ГН 2.1.7.2511-09. Гигиенические нормативы. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. М.: Роспотребнадзор. 2009. 7 с.
8. ГОСТ 8.417-2002. Единицы величин. Государственная система обеспечения единства измерений. М.: Госстандарт СССР, 2002. 28 с.
9. ГОСТ Р 52361-2005. Контроль объектов аналитических. Термины и определения. М.: Стандартинформ, 2005, 18 с.
10. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. М.: Госстандарт России, 2002. 32 с.
11. ГОСТ 17.4.3.03-85. Охрана природы. Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ. М.: Стандартинформ, 2008. 2 с.
12. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001. 263 с.
13. Засоленные почвы России. М.: ИКЦ Академкнига, 2006. 854 с.
14. Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии. М.: Химия, 1977. 740 с.

15. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
16. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977, 223 с.
17. Ковда В.А., Егоров В.В., Муратова В.С., Строганов Б.П. Классификация почв по степени и качеству засоления в связи с солеустойчивостью растений. Ботанический ж, 1960. №8. С. 189-201.
18. Ковда В.А. Происхождение и режим засоленных почв. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1946. 573 с.
19. Отто М. Современные методы аналитической химии. Том 1. М.: Техносфера, 2003. 416 с.
20. Пособие по проведению анализов почв и составлению агрохимических картограмм. 2-е изд., М.: Россельхозиздат, 1969. 328 с.
21. Растворова О. Г., Андреев Д. П., Гагарина Э. И. и др. Химический анализ почв. СПб.: Изд-во СПГУ, 1995, 263 с.
22. Роуэлл Д. Почвоведение: методы и использование. М.: Колос, 1998. 486 с.
23. Руководство по лабораторным методам исследования ионно-солевого состава нейтральных и щелочных минеральных почв. М.: ВАСХНИЛ, 1990. 236 с.
24. Теория и практика химического анализа почв. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
25. Agricultural salinity assessment and management. ASCE Manual and Reports on Engineering Practice, 1990. № 71. P. 619 – 625.
26. Diagnosis and improvement of saline and alkaline soils. USDA, Agriculture Handbook, № 60, 1954. 160 p.
27. Filgueiras A.V., Lavilla I. and Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental soil samples. J. Environ. Monit., 2002, 4. P. 823-857.
28. Guidelines for soil description Fourth edition. FAO, Rome, 2006. 98 p.
29. Lindsay W.L. Chemical equilibria in soils. N.Y. John Wiley and Sons, 1979. 449 p.

30. Pansu M., Gautheyrou J. Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods. Springer, 2006. 995 p.
31. Soil Survey Laboratory Methods Manual. Soil Survey Investigations Report № 42 , Version 4.0, USDA, November 2004. 700 p.
32. Soil Taxonomy. A basic system of soil classification for making interpretation soil survey. Washington, 1975. 754 p.
33. Soil Taxonomy. Agriculture Handbook. 1999. N. 436. 869 p.
34. Szabolcs I. Salt-Affected Soils. Florida. CRC Press, Inc. Boca Raton, 1989. 274 p.