

## МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОЧВЫ

### Методы определения макроэлементов в почве

Повышение эффективности органических, минеральных удобрений и мелиорантов невозможно без детального изучения свойств почвы и проходящих в ней процессов.

По содержанию питательных элементов, тяжелых металлов, кислотности и щелочности почвы судят о естественном и искусственном плодородии, влияющем на урожай сельскохозяйственных культур и его качество.

Эффективность удобрений зависит не только от содержания подвижных элементов питания в почве, но и от физических и биологических свойств ее. Поэтому наряду с определением элементов питания, кислотности и щелочности необходимо учитывать влагоемкость, плотность, скважность, микробиологическую активность почвы и другие показатели.

Анализ почвы на содержание валовых и подвижных форм элементов питания, определение физико-химических и биологических свойств почвы в хозяйствах осуществляет агрохимическая служба страны. Агрохимические картограммы обеспеченности почв усвояемыми питательными веществами служат основой для составления системы удобрения сельскохозяйственных культур.

Решение таких важных вопросов, как трансформация элементов питания в системе почва – удобрение – растение, невозможно без изучения фракционного состава азота, фосфора, калия и других элементов почвы. Постановкой полевых, вегетационных, лизиметрических опытов и всесторонним анализом почвы удастся изучить фиксацию, миграцию, химическое поглощение, газообразные потери, вынос и коэффициенты использования элементов питания из почвы и вносимых удобрений. Большие и сложные анализы почв возможны только при хорошем, качественном оснащении агрохимических лабораторий современным оборудованием и приборами.

Методы определения подвижных и валовых форм питательных элементов разнообразны и зависят от типа почвы, поэтому их используют применительно к конкретным условиям региона.

### Методы определения содержания азота в почве

Уровень плодородия почв в отношении азота и эффективность азотных удобрений зависят от содержания его валовых запасов и степени минерализации. Валовой азот почти на 98 % представлен органическими соединениями и лишь около 2 % приходится на минеральный (соли аммония, азотной и азотистой кислот). Поэтому даже на богатых гумусом почвах растения часто испытывают недостаток доступного азота.

Э. И. Шконде и И. Е. Королева разделили азотный фонд по степени участия в питании растений на четыре группы.

1. Негидролизуемый азот (гумины, меланины, битумы, необменный аммоний).

2. Трудногидролизуемый азот (амины, часть амидов, гумины, необмен-

ный аммоний).

3. Легкогидролизуемый азот (амиды, часть аминов).

4. Минеральный азот (соли аммония в почвенном растворе, аммоний в обменно-поглощенном состоянии, нитриты и нитраты).

При определении разных групп (фракций) азота для гидролиза используют серную кислоту различной концентрации.

По методике Э. И. Шконде и И. Е. Королевой, при определении легкогидролизуемого азота навеску почвы помещают в коническую колбу на 100 мл и приливают 50 мл 0,5 н. раствора  $H_2SO_4$ . Гидролиз ведут на плитке с закрытой спиралью в течение 3 ч. Затем суспензию отфильтровывают в мерную колбу на 250 мл. Почву на фильтре промывают горячей водой до исчезновения реакции на аммоний. Содержимое колбы доводят до метки. Весь фильтрат переносят в отгонную колбу, куда приливают 25 мл 50%-ного раствора гидроксида натрия. Общий объем жидкости в отгонной колбе составляет около 700 мл при концентрации щелочи в ней 0,3 н., или 1,5 %. Для восстановления нитратов в отгонную колбу вносят 2 г сплава Дебарда. Затем отгонную колбу присоединяют к приемнику с 20 мл  $H_3BO_3$ , с тремя каплями индикатора Гроага) оставляют на ночь. На следующее утро проводят отгонку аммиака. Вместо борной кислоты можно использовать 50 мл 0,1 н.  $H_2SO_4$  и 3 капли метилового розового.

В состав фракции легкогидролизуемого азота входят как минеральный восстановленные до аммиака нитраты, обменно-поглощенный и водорастворимый аммоний), так и органический азот в форме аминокислот и амидов.

При определении трудногидролизуемого азота используют 5 н.  $H_2SO_4$ . Кипячение проводят, так же как и при определении легкогидролизуемого азота, в течение 3 ч. В отгонную колбу приливают 120 мл 50%-ного  $NaOH$ . Отгонка аммиака аналогична определению легкогидролизуемого азота.

Трудногидролизуемый азот вытесняют 5 н.  $H_2SO_4$  при кипячении в течение 3 ч. Дальнейшее определение ведут в аппарате Кьельдаля. Негидролизуемый азот определяют по разнице между валовым и суммой трудногидролизуемой, легкогидролизуемой и минеральной фракций азота, т. е. трудногидролизуемый азот = валовой азот — (трудногидролизуемый + легкогидролизуемый + минеральный азот).

Методов определения доступного азота почвы известно много. Их можно подразделить на три группы: определение легкогидролизуемого азота; минерального азота (нитраты, соли аммония) и методы, основанные на определении биологически активного азота, накопившегося в инкубационных условиях за определенный промежуток времени, т. е. определение по нитрификационной способности почвы.

Минеральный азот, определенный вышеперечисленными методами, в агрохимической литературе иногда называют подвижным. Ввиду различной агрессивности вытеснителей содержание извлекаемого азота бывает разным, а поэтому градации обеспеченности азотом растений по каждому методу в количественном отношении не идентичны.

Прежде чем рекомендовать тот или иной метод, необходимо поставить

большое количество полевых опытов с одновременным проведением анализов почвенных образцов, отобранных перед закладкой их и в период вегетации растений. Метод может быть рекомендован, когда между содержанием азота почвы и урожайностью устанавливается тесная корреляционная связь.

Из химических методов наиболее удобным, простым и часто используемым является метод определения нитратного или суммы нитратного и аммонийного азота в почвах перед посевом.

При одинаковых количествах по годам общего азота в почве соотношение между нитратным и аммонийным азотом бывает различным и зависит от температуры почвы в весенний период, ее плотности и кислотности, содержания подвижных форм фосфора, предшественника, скорости таяния снежного покрова, выпавших осадков и др.

Многие исследователи полагают, что нельзя считать почвы, содержащие повышенное количество аммонийного азота, более плодородными, чем почвы с меньшим содержанием нитратного азота.

Количество легкогидролизуемого азота зависит прежде всего от содержания в почве гумуса и общего азота.

Одновременно учитывают сумму минерального ( $N-NO_3$  и  $N-NH_4$ ) и органического азота. Последний рассматривают как непосредственный источник образования минеральных форм азота.

Таким образом, методы прогноза эффективности азотных удобрений условно можно подразделить на четыре основные группы.

*К первой группе* относят методы, основанные на определении доступного для растений азота путем химического анализа почвы. Сюда относятся методы определения нитратного и аммонийного азота перед посевом или посадкой сельскохозяйственных культур; определение легкогидролизуемого азота по И. В. Тюрину и М. М. Кононовой; по К. Б. Крисджи, Ф. Г. Меркли; по А. Н. Корнфилду; по Э. И. Шконде и И. Е. Королевой; по Д. Р. Кинею и Д. М. Бремнеру и др.

*Ко второй группе* относят методы, характеризующие биологический процесс минерализации почвенного азота. Они включают компостирование почвы в условиях, способствующих микробиологической деятельности, с последующим химическим определением накопленных в почве нитратов, т. е. определение нитратов в результате нитрификационной способности почв. Сюда следует отнести метод С. П. Кравкова и его модификации (Почвенный институт, ЦИНАО, ВИУА и др.).

*К третьей группе* относят определение доступного растениям азота почвы по данным опытов с удобрениями, питательные вещества которых мечены стабильным изотопом  $^{15}N$ . Метод основан на том, что питательные меченые вещества, внесенные в почву с удобрениями, и такие же питательные вещества самой почвы поступают в растение пропорционально их содержанию в ней (Фрид и Дин). Определяя количество поступивших в растение питательных меченых веществ и зная дозу внесенного азотного удобрения, можно установить количество усвояемого азота почвы по формуле.

## Почвенная диагностика азотного питания зерновых культур

Минеральная часть азотного фонда почвы представлена водорастворимыми соединениями аммония, нитратами, отчасти нитритами, а также обменно-поглощенным аммонием и фиксированным аммонием (поглощенным необменно, вошедшим в кристаллическую решетку глинистых минералов). На долю минеральных форм азота приходится лишь 1,5% от общего содержания азота в почве. Однако растения в первую очередь усваивают минеральный азот, представленный нитратами, водорастворимым и обменно-поглощенным аммонием и нитритами.

Для диагностики обеспеченности почв азотом и расчета потребности сельскохозяйственных культур в азотных удобрениях в республике наибольшее распространение получило определение минерального ( $N - NO_3 + N + NH_4$ ) и усвояемого азота (сумма минеральных и легкогидролизуемых органических соединений).

Методика почвенно-растительной диагностики азотного питания зерновых культур разработана Н.Н. Семененко, А.З. Денисовой, Г.А. Корзун и др. (БелНИИПА). В соответствии с методикой, почвенная диагностика состоит в определении запаса усвояемого азота (суммы минеральных и легкогидролизуемых соединений азота) в слое 0 – 40 см (0,2 КОН вытяжка). Для растительной диагностики используются экспресс-анализ с индикатором «Индам» или лабораторные методы определения нитратного или общего азота (см. раздел «Анализ растений и кормов»).

Определив содержание в почве усвояемого или минерального азота, рассчитывают запас азота (А) в слое 0 – 40 см по формуле:

$$A = (C_1 n_1 a_1 + C_2 n_2 a_2) \cdot 0,1 (\text{кг} / \text{га})$$

где:  $C_1, C_2$  – содержание азота в пахотном и подпахотном горизонтах, мг/кг;

$n_1, n_2$  – мощность пахотного и подпахотного горизонта, см;

$a_1, a_2$  – плотность почвы пахотного и подпахотного слоев, г/см<sup>3</sup>.

Мощность пахотного и подпахотного слоев измеряется при отборе почвенного образца. Средняя плотность пахотного и подпахотного слоев измеряется при отборе почвенного образца. Средняя плотность пахотного и подпахотного слоев почвы разного грансостава, полученная на основании обобщения многочисленных результатов исследований приведена в таблице 1.

Таблица 1.– Плотность почвы пахотного и подпахотного слоев

Гранулометрический состав почвы	Объемная масса, г/см <sup>3</sup> (т/м <sup>3</sup> )	
	пахотный	подпахотный
Суглинки	1,2	1,4
Супеси связные	1,3	1,5
Супеси рыхлые и пески связные	1,4	1,6
Пески рыхлые	1,5	1,7

Дозы азота для основного внесения под яровые и озимые зерновые в зависимости от обеспеченности почв азотом приведены в табл. 2, для ранневесенней подкормки озимых зерновых культур в табл. 3.

Таблица 2.–Дозы азотных удобрений для основного внесения под яровые и озимые зерновые культуры, кг/га д.в.

Обеспеченность почв азотом, кг/га	Суглинистые почвы	Песчаные и супесчаные на песках
<b>Яровые</b>		
Менее 120	50 – 60	40 – 50
120 – 200	30 – 40	20 – 30
201 – 300	20 – 30	–
Более 300	не вносят	–
<b>Озимые</b>		
Менее 120	45 – 60 *	30
120 – 200	30 – 40	–
Более 200	не вносят	–

**Примечание.** \* Более высокие дозы азота применяют под пшеницу.

Необходимость в более поздних подкормках зерновых устанавливается по данным растительной диагностики. Ее проводят в фазах конец кущения, выход последнего листа, колошение.

Таблица 3.– Дозы азотных удобрений для ранневесенней подкормки озимых зерновых культур

Содержание азота в почве, кг/га		Дозы азота, кг/га *	
Усвояемого	N-NO <sub>3</sub> + N-NH <sub>4</sub>	озимая рожь	озимая пшеница
Менее 120	Менее 60	50 – 60	60 – 70
120 – 200	60 – 100	30 – 40	40 – 50
201 – 300	101 – 150	20 – 30	30 – 40
Более 300	Более 150	–	0 – 20

**Примечание.** \* Большие дозы применяют при густоте побегов менее 800 шт/м<sup>2</sup> озимой ржи и менее 900 – озимой пшеницы: при длительной холодной погоде (среднесуточная температура менее 10<sup>0</sup>С).

Чтобы определить дозы азотных удобрений для ранневесенней подкормки озимых зерновых культур, почвенные образцы на содержание усвояемого азота отбираются в третьей декаде октября – первой декаде ноября, на содержание минерального азота – весной. Для уточнения доз азотных удобрений в основное внесение под яровые зерновые культуры почвенные образцы на суглинистых и супесчаных почвах отбирают в третьей декаде октября – первой декаде ноября, на песчаных – весной после схода снега и подсыхания почвы (чтобы в ней не было избыточной влаги).

Пробы почвы отбирают буром в слое 0 – 40 см преимущественно диагональным способом отдельно для пахотного и подпахотного горизонтов.

**Методика отбора проб.** Пробы почвы анализируют в состоянии естественной влажности, но не более чем через 5 ч после их отбора, или доводят до

воздушно-сухого состояния путем высушивания при температуре до 40°C. Допускается хранение проб в состоянии естественной влажности не более двух суток при температуре 1 - 5 °С, после чего они должны быть проанализированы или высушены.

Пробу почвы в воздушно-сухом состоянии берут на анализ из коробки шпателем или ложкой, предварительно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов пробу высыпают на ровную поверхность, тщательно перемешивают, распределяют слоем не более 1 см и отбирают не менее чем из пяти точек.

Пробы в состоянии естественной влажности тщательно перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 см на ровной поверхности и отбирают не менее чем из десяти точек пробу для анализа.

### Ионометрический экспресс-метод определения нитратного азота

**Принцип метода.** Сущность метода заключается в извлечении нитратов 1%-ным раствором алюмокалиевых квасцов или 0,05%-ным раствором  $K_2SO_4$  при соотношении почвы к раствору 1:2,5 и последующем определении нитратов в вытяжке с помощью ионоселективного электрода. Метод используется для определения нитратов во всех почвах, кроме засоленных, в которых массовая доля иона хлорида в 50 раз и более превышает массовую долю нитратов.

Пробу сухой почвы, просеянную через сито с отверстиями 1-2 мм, или сырой почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром 5 мм, массой 20 г помещают в банки или конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> добавляют 50 см<sup>3</sup> 1 %-ного раствора алюмокалиевых квасцов или 0,05% -ного раствора сернокислого калия и перемешивают в течение 3 мин. В полученной суспензии нитратным ионоселективным электродом измеряют активность иона нитрата. При определении нитратов в почве с естественной влажностью одновременно отбирают навеску массой 5 - 10 г для определения влажности почвы.

Содержание нитратного азота можно определить также по табл. 4.

Таблица 4– Вспомогательная таблица по расчету азота нитратов (мг/кг почвы) при соотношении почвы и раствора

1: 2,5 на основе формулы  $N - NO_3 \text{ мг/кг} = \text{Antilog}(4,54 - pNO_3)$

pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг	pNO <sub>3</sub>	мг/кг
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2,55	97,7	2,61	85,1	2,67	74,1	2,73	64,6	2,79	56,2	2,85	49,0
2,56	95,5	2,62	83,2	2,68	72,4	2,74	63,1	2,80	55,0	2,86	47,9
2,57	93,3	2,63	81,2	2,69	70,8	2,75	61,7	2,81	53,7	2,87	46,8
2,58	91,2	2,64	79,4	2,70	69,2	2,76	60,3	2,82	52,5	2,88	45,7
2,59	89,1	2,65	77,6	2,71	67,6	2,77	58,9	2,83	51,3	2,89	44,7
2,60	87,1	2,66	75,9	2,72	66,1	2,78	57,5	2,84	50,1	2,9	43,6
2,91	42,7	3,15	24,6	—	—	3,63	8,1	3,88	4,6	4,13	2,6
2,92	41,7	3,16	24,0	3,39	14,1	3,64	7,9	3,89	4,5	4,14	2,5
2,93	40,7	3,17	23,4	3,40	13,8	3,65	7,8	3,90	4,4	4,15	2,5

2,94	39,8	3,18	22,9	3,41	13,5	3,66	7,6	3,91	4,3	4,16	2,4
2,95	38,9	3,19	22,4	3,42	13,2	3,67	7,4	3,92	4,2	4,17	2,3
2,96	38,0	3,20	21,9	3,43	12,9	3,68	7,2	3,93	4,1	4,18	2,3
2,97	37,2	3,21	21,4	3,44	12,6	3,69	7,1	3,94	4,0	4,19	2,2
2,98	36,2	3,22	20,9	3,45	12,3	3,70	6,9	3,95	3,9	4,20	2,2
2,99	35,5	3,23	20,4	3,46	12,0	3,71	6,8	3,96	3,8	4,21	2,1
3,00	34,7	3,24	20,0	3,47	11,8	3,72	6,6	3,97	3,7	4,22	2,1
3,01	33,9	3,25	19,5	3,48	11,5	3,73	6,5	3,98	3,6	4,23	2,0
3,02	33,1	3,26	19,1	3,49	11,2	3,74	6,3	3,99	3,5	4,24	2,0
3,03	32,4	3,27	18,6	3,50	11,0	3,75	6,2	4,00	3,5	4,25	1,9
3,04	31,6	3,28	18,2	3,51	10,7	3,76	6,0	4,01	3,4	4,26	1,9
3,05	30,9	3,29	17,8	3,52	10,5	3,77	5,9	4,02	3,3	4,27	1,9
3,06	30,2	3,30	17,4	3,53	10,2	3,78	5,8	4,03	3,2	4,28	1,8
3,07	29,5	3,31	17,0	3,54	10,0	3,79	5,6	4,04	3,2	4,29	1,8
3,08	28,8	3,32	16,6	3,55	9,8	3,80	5,5	4,05	3,1	4,30	1,7
3,09	28,2	3,33	16,2	3,56	9,6	3,81	5,4	4,06	3,0	—	—
3,10	27,5	3,34	15,9	3,57	9,3	3,82	5,2	4,07	3,0	—	—
3,11	26,9	3,35	15,5	3,58	9,1	3,83	5,1	4,08	2,9	—	—
—	—	3,36	15,1	3,59	8,9	3,84	5,0	4,09	2,8	—	—
3,12	26,3	3,37	14,8	3,60	8,7	3,85	4,9	4,10	2,8	—	—
3,13	25,7	3,38	14,5	3,61	8,5	3,86	4,8	4,11	2,7	—	—
3,14	25,1	—	—	3,62	8,3	3,87	4,7	4,12	2,6	—	—

### Определение аммонийного азота методом индофеноловой зелени

**Принцип метода.** Метод основан на вытеснении катионов аммония из почвы 1 М раствором КС1 при соотношении почва : раствор – 1 : 2,5 с последующим фотоколориметрическим определением аммония в виде окрашенного индофенольного соединения, образующегося в щелочной среде при взаимодействии аммония с гипохлоритом и салицилатом натрия.

Образовавшееся соединение имеет голубую окраску, но добавляемые реактивы желтого цвета и в результате раствор приобретает зеленую окраску. В качестве катализатора используют нитропруссид натрия. Содержание азота определяют на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре по интенсивности окраски.

Таблица 5. – Шкала для определения N-NH<sub>4</sub> фотоколориметрическим методом

Показатель	№ колбы (раствора сравнения)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем исходного образцового раствора, см <sup>3</sup>	0	5	10	20	30	40	50	60
Содержание N-NH <sub>4</sub> мг/50 см <sup>3</sup> (шкала растворов сравнения)	0	0,005	0,010	0,020	0,030	0,040	0,050	0,060
Содержание N-NH <sub>4</sub> , мг/кг почвы	0	5	10	20	30	40	50	60

Навеску почвы массой 30 г взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, помещают в коническую колбу на 150 см<sup>3</sup> и добавляют пипеткой или мерным

цилиндром 75 см<sup>3</sup> 1 М раствора хлористого калия (реактив 1).

Содержание колбы перемешивают в течение 1 мин и оставляют на 18 - 20 ч. Затем суспензию вновь перемешивают и фильтруют. Пипеткой отбирают 2,5 см<sup>3</sup> фильтрата в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 45 см<sup>3</sup> рабочего окрашивающего реактива (реактив 2) и 2,5 см<sup>3</sup> рабочего раствора гипохлорита натрия (реактив 4), смесь перемешивают и оставляют на 1 ч для развития окраски. Окрашенные растворы фотокolorиметрируют в кювете толщиной в 1 см при длине волны 655 нм (красный светофильтр).

Фотометрирование заканчивают не позже чем через 2,5 ч после прибавления рабочего раствора гипохлорита натрия.

**Приготовление рабочей шкалы растворов сравнения.** Вначале готовят исходный образцовый раствор. Берут 0,382 г хлористого аммония (NH<sub>4</sub>Cl, х.ч.) с точностью до 0,0012 г, растворяют в растворе 1 М KCl и доводят объем этим же раствором до метки в мерной колбе вместимостью 1 дм<sup>3</sup>. Полученный раствор содержит 0,1 мг N-NH<sub>4</sub> в 1 см<sup>3</sup>. Затем в 8 мерных колб вместимостью 250 см<sup>3</sup> наливают бюреткой или пипеткой исходный образцовый раствор в количестве, указанном в табл. 2.13, и доводят объемы до метки раствором 1 М KCl.

**Вычисление результатов.** Содержание азота (мг/кг почвы) находят по калибровочному графику, построенному по шкале образцовых растворов (табл. 2.13) или по формуле, когда при анализе используют другие разведения:

$$N - NH_4 = \frac{aV \cdot 1000}{V_1 m}$$

где *a* — содержание азота по градуировочному графику, мг; *V* - общий объем вытяжки, см<sup>3</sup>; 1000 — коэффициент пересчета на 1 кг почвы; *V*<sub>1</sub> - объем вытяжки для колориметрирования, см<sup>3</sup>; *m* — масса почвы, г.

Градуировочный график строят по рабочей шкале растворов сравнения. Для этого из каждой колбы приготовленной шкалы образцовых растворов (табл. 2.13) отбирают пипеткой по 2,5 см<sup>3</sup> раствора и производят окрашивание так же, как это описано для почвенных вытяжек. По результатам фотокolorиметрирования строят градуировочный график.

### Определение усвояемого азота

**Принцип метода.** Метод был разработан в НИГПИПА Н.Н.Семененко с соавторами для дерново-подзолистых почв.

Под усвояемым азотом понимается сумма минеральных и легкогидролизуемых органических соединений азота, которая может быть усвоена растениями в течение вегетационного периода.

Сущность метода заключается в обработке почвы 0,2 М раствором КОН с последующим определением суммы азота минеральных и гидролизуемых органических соединений. Азот в аммонийной форме определяют по степени окрашенности индофенольного соединения, которое образуется при взаимодействии аммония с салициловокислым натрием и гипохлоритом натрия. Максимум поглощения при фотометрировании — 655 нм (красный свето-

фильтр).

Пробу на анализ отбирают шпателем или ложкой, предварительно тщательно перемешав почву на всю глубину коробки. Навеску воздушно-сухой почвы массой 5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,1 г, переносят в конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>. К навескам приливают по 50 см<sup>3</sup> 0,2 М КОН, добавляют около 0,5 г тонко растертого сплава Деварда и 4 - 5 капель минерального масла. Почву с раствором взбалтывают 3 мин и оставляют стоять на 18 + 0,5 ч в термостате при температуре 27 ± 1 °С.

Таблица 6.– Объемы исходных растворов для приготовления растворов сравнения

Показатель	№ колбы сравнения								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Исходный образцовый раствор, см <sup>3</sup>	0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	20,0	25,0
Концентрация азота в 250 см <sup>3</sup> , мг	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	2,0	2,5
Концентрация азота в пересчете на почву, мг/кг	0	11	22	33	44	55	66	88	110

По истечении указанного времени в колбы добавляют по 5 см<sup>3</sup> 15%-ного раствора сернокислого алюминия в 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Содержание колбы перемешивают и оставляют стоять на 15 - 20 мин. Затем суспензию фильтруют через бумажные фильтры, проверенные на присутствие аммония. Одновременно проводят двукратное холостое определение.

Для построения графика готовят шкалу образцовых растворов. Для этого в мерные колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают из бюретки указанные в табл.14 объемы исходного образцового раствора (реактив 3). Объемы растворов доводят до метки 0,2 М раствором КОН и тщательно перемешивают.

Из полученной вытяжки и растворов сравнения отбирают пипеткой или дозатором по 5 см<sup>3</sup> и переносят в бытовые банки или другие емкости. Добавляют к ним 43 см<sup>3</sup> рабочего окрашивающего раствора (реактив 5) и по 2 см<sup>3</sup> 0,2%-ного раствора гипохлорита натрия (реактив 7). После каждого добавления реагентов растворы перемешивают.

Окрашенные растворы фотоколориметрируют не ранее чем через 1 ч и не позже чем через 2,5 ч после добавления гипохлорита натрия в кювете с толщиной просвечивающего слоя 10 мм при 655 нм (красный светофильтр). Температура в помещении, где проводят анализы, должна быть не ниже 18°С.

Содержание азота в почвах находят по градуировочному графику, построенному по результатам фотоколориметрирования растворов сравнения. На оси абсцисс откладывают содержание азота в мг/кг почвы, а на оси ординат — оптические плотности.

Допустимые отклонения от среднего арифметического при повторных анализах проб — не больше 15%.

## Определение общего азота

Основная часть азота (94 – 95%) находится в почве в виде сложных органических соединений. Содержание азота в гумусе дерново-подзолистых почв равно примерно 5 % (т.е. примерно составляет  $\frac{1}{20}$  часть). В пахотном слое (25 см) почв разных типов количество его колеблется в широких пределах от 0,05 до 0,5% и зависит от содержания в них органических веществ: больше азота в торфяных почвах, меньше – в бедных гумусом дерново-подзолистых почвах.

В дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почвах содержание общего азота составляет 0,05 – 0,1 %, в суглинистых 0,08 – 0,13%. Наиболее богаты азотом торфяные почвы, где его содержание составляет от 0,5 – 1% до 2,5 – 5%, а запасы в пахотном слое – 16 – 20 т/га.

Органический азот практически недоступен растениям и переходит в усвояемую для растений форму лишь после минерализации. В дерново-подзолистых почвах количество минеральных соединений – нитратов и обменно-поглощенного аммония – невелико и не превышает 1 – 3% от общего содержания азота.

## Определение общего азота в почве по Кьельдалю

**Принцип метода.** Метод основан на окислении органического вещества почвы серной кислотой и переведении его азота в аммиак, который связывается избытком серной кислоты в сернокислый аммоний:  $2\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH} + 13\text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{CO}_2 + 16\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_2$ .

Раствор затем переносят в отгонную колбу Кьельдаля и щелочью разлагают сернокислый аммоний:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH}$ . Образующийся аммиак отгоняют в раствор кислоты и определяют его титриметрическим методом.

**Ход анализа.** Навеску почвы массой 2 г (для почв с массовой долей гумуса более 2%) или 4 г (для почв с массовой долей гумуса менее 2%) отвешивают с точностью до 0,001 г и с помощью пробирки и резинового шланга осторожно переносят на дно колбы Кьельдаля вместимостью 100—150 см<sup>3</sup>. Пустую пробирку с остатками почвы на ее стенках вновь взвешивают и по разности массы пробирки с почвой и без почвы определяют массу взятой почвы для анализа. Предварительно на технических весах определяют массу пустой пробирки с точностью до 0,01 г.

В колбу добавляют 4,5 г порошка смеси катализаторов. Мерным цилиндром туда же приливают 10 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты (пл. 1,84). Содержимое колбы перемешивают круговыми движениями и оставляют стоять на 2 - 3 ч, чтобы исключить вспенивание жидкости при нагревании. После этого колбу помещают в наклонном положении на газовую горелку или электронагреватель в вытяжной шкаф и начинают ее нагревание сначала при небольшой температуре. При вспенивании жидкости колбу снимают и прибавляют 2 - 3 капли спирта или 0,3 г парафина. Когда обра-

зование пены прекратится, температуру увеличивают и кипение жидкости регулируют так, чтобы пары  $\text{SO}_2$  находились в нижней трети горла колбы. Озоление органического вещества считают законченным, когда произойдет полное обесцвечивание надсадочной жидкости. Кипячение еще ведут в течение 15 - 20 мин и затем, сняв колбу, оставляют ее для охлаждения до комнатной температуры. Одновременно проводят контрольный анализ без почвы.

После сжигания приступают к отгону аммиака на аппарате Кьельдаля. Для этого в приемную коническую колбу или стакан вместимостью 200—300  $\text{см}^3$  наливают из бюретки 20  $\text{см}^3$  2%-ного раствора борной кислоты, прибавляют 2 - 31 капли индикатора и присоединяют приемник к шариковому холодильнику через аллонж таким образом, чтобы кончик трубки был погружен в раствор кислоты на 2 - 3 мм. Затем в отгонную колбу перегонного аппарата переносят через воронку по палочке содержимое колбы Кьельдаля, в которую предварительно наливают по стенкам 30 - 40  $\text{см}^3$  дистиллированной воды и осторожно взбалтывают.

Колбу споласкивают еще 4 - 5 раз водой по 20 - 30  $\text{см}^3$ , чтобы количественно перенести все содержимое. Если после этого в колбе еще останется часть песка, то его можно не переносить, а промыть 2 - 3 раза небольшими порциями (15 - 20  $\text{см}^3$ ) дистиллированной воды. Объем раствора в отгонной колбе доводят дистиллированной водой до 350 - 400  $\text{см}^3$ . В отгонную колбу с раствором, осторожно наклонив ее, не перемешивая содержимое, по стенке приливают раствор 40%-ной щелочи в количестве 80  $\text{см}^3$ . Жидкости в колбе при этой операции не должны перемешиваться. Для спокойного кипения раствора бросают 2 - 3 кусочка гранулированного цинка.

Не взбалтывая жидкость, отгонную колбу присоединяют через стеклянный каплеуловитель к холодильнику. После этого содержимое в отгонной колбе перемешивают круговыми движениями и включают холодильник, затем нагревательный прибор. Когда объем дистиллята в приемнике достигнет 50 - 70  $\text{см}^3$  и раствор из него начнет засасываться в аллонж, колбу-приемник опускают, чтобы конец аллонжа был выше уровня жидкости. Отгон продолжают до тех пор, пока объем дистиллята в приемнике не достигнет 150  $\text{см}^3$ .

Полноту отгона проверяют с помощью лакмусовой бумаги или реактива Несслера. Для этого конец аллонжа из промывалки обмывают дистиллированной водой и подставляют лакмусовую бумажку под каплю дистиллята. Если бумага не посинеет, то отгон считается законченным. При посинении лакмусовой бумаги отгон продолжают. Можно также, собрав в пробирку 0,5 - 1  $\text{см}^3$  отгона, прибавить каплю реактива Несслера; отсутствие заметного желтого окрашивания (сравнивают с пробиркой, где к 1  $\text{см}^3$  дистиллированной воды добавлена одна капля реактива) указывает на окончание отгона.

По окончании отгона приемную колбу отставляют. Взамен ее ставят любую пустую колбу или стакан, нагревание прекращают. Образовавшийся в приемной колбе борат аммония оттитровывают раствором серной кислоты концентрации 0,02 моль/ $\text{дм}^3$  до изменения зеленой окраски индикатора на красно-фиолетовую.

**Вычисление результатов.** Содержание азота (в %) в почве вычисляют по формуле:

$$N_n = \frac{V \cdot C \cdot 0,014 \cdot 100}{m}$$

где  $V$  – объем серной кислоты на титрование,  $\text{см}^3$ ;  $C$  – молярная концентрация серной кислоты используемой для титрования,  $\text{моль/дм}^3$ ; 0,014 – масса азота, соответствующая 1  $\text{см}^3$  0,02 М серной кислоты,  $\text{г/моль}$ ; 100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы;  $m$  – масса сухой почвы, г.

Из полученного результата вычитают количество азота, найденное при контрольном анализе.

Массу (в г) сухой почвы вычисляют по формуле:

$$m = \frac{m_1}{1 + 0,01 \cdot w}$$

где  $m_1$  – масса воздушно-сухой почвы, г;  $w$  – гигроскопическая влага, %.

Допустимые расхождения между результатами двух параллельных анализов не должны превышать значение:  $0,006 + 0,08 \times (x - \text{среднее арифметическое значение сравниваемых результатов, \%})$ .]

### **Фотометрический метод «индофеноловой зелени» определения общего азота (модификация ЦИНАО)**

**Разложение почвы.** Навеску почвы 0,200 г берут на лабораторных весах и помещают в термостойкую пробирку вместимостью 50  $\text{см}^3$ . В пробирку по стенке приливают 2  $\text{см}^3$  раствора с массовой долей перекиси водорода 30%, смачивая ею всю навеску почвы. Через 2 мин дозатором приливают 3  $\text{см}^3$  концентрированной серной кислоты, содержащей селен. Содержимое пробирки перемешивают круговыми движениями, ставят в устройство для нагревания пробирок, помещают его в вытяжной шкаф и постепенно нагревают пробирку до 400°C. Озоление ведут при этой температуре до полного обесцвечивания раствора. Затем раствор оставляют для охлаждения при комнатной температуре и доливают дистиллированной водой до метки на пробирке. При отсутствии термостойких пробирок или нагревательного устройства допускается использование колб Кьельдаля вместимостью 50  $\text{см}^3$ . В этом случае после озоления органического вещества раствор количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50  $\text{см}^3$  и доливают дистиллированной водой до метки. Одновременно проводят контрольный анализ без почвы.

**Определение азота.** 1  $\text{см}^3$  прозрачного раствора, полученного при разложении почвы, переносят дозатором в сухую плоскодонную или коническую колбу вместимостью 100  $\text{см}^3$ . К раствору добавляют дозатором 45  $\text{см}^3$  рабочего окрашивающего реактива и 2,5  $\text{см}^3$  рабочего раствора гипохлорита. После добавления каждого реактива раствор перемешивают. Колбу с раствором оставляют на 1 ч для образования устойчивой окраски. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют относительно нулевого раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см при длине волны 655

нм.

### **Обработка результатов.**

*При фотометрическом методе* строят градуировочный график. При построении графика по оси ординат откладывают величины измеренных оптических плотностей в растворах сравнения, по оси абсцисс соответствующие количества азота 0; 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,006; 0,008; 0,012 мг. Градуировочный график строят в день анализа так, чтобы прямая проходила как можно ближе к точкам, полученным в результате единичного измерения растворов сравнения. По графику находят количество азота в миллиграммах в анализируемом объеме раствора. Общий азот в почве ( $N_{об.}$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$N_{об.} = a \cdot V_1 \cdot 100 : (m \cdot V_2 \cdot 1000) = a \cdot V_1 : (m \cdot V_2 \cdot 10)$$

где  $a$  - количество азота в анализируемом объеме, найденное по графику, мг;  $V$ , - общий объем раствора после разложения почвы,  $см^3$ ;  $V_2$  - объем раствора, взятый для анализа,  $см^3$ ;  $m$  - масса сухой почвы, г; 100 - коэффициент пересчета на 100 г почвы; 1000 - коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

*Массу сухой почвы* ( $m$ ) в граммах вычисляют по формуле:

$$m = \frac{m_1}{1 + 0,01 \cdot W_2}$$

где  $m_1$  - масса воздушно-сухой почвы, г;  $W_2$  - гигроскопическая влага, %.

За окончательный результат принимают единичные определения. Допускаемые расхождения между результатами двух анализов при оперативном контроле воспроизводимости измерений в одной пробе, выполненных в одной лаборатории ( $d$ ) и разных лабораториях ( $D$ ) с доверительной вероятностью  $P = 0,95$  не должны превышать значений

$$d = 0,006 + 0,08 \cdot X; \quad D = 0,07 + 0,11 \cdot X,$$

где  $X$  - среднее арифметическое значение сравниваемых результатов измерений, %.

### **Метод с реактивом Несслера**

В основу метода положено взаимодействие иона аммония со щелочным раствором ртутно-йодистого калия с образованием нерастворимого йодистого меркураммония.

Метод очень чувствителен. Предельная концентрация, допускающая определение аммония, не должна превышать 0,15  $см^3$  азота в 100  $см^3$  раствора. Определению мешают катионы металлов. Для устранения этого в вытяжку перед добавлением реактива Несслера вносят комплексообразующий реактив.

#### **Ход анализа.**

Навеску почвы от 1,000 до 3,000 г (в зависимости от массовой доли гумуса) берут с помощью стеклянной пробирки, на дно которой надевают резиновую трубку, чтобы навеску легко можно было перенести на дно колбы Кьельдаля. Точную массу навески определяют по разности между весом пробирки с почвой и весом пустой пробирки.

После окончания сжигания образца почвы по методу Кьельдаля содержимое колбы количественно переносят при помощи дистиллированной воды в мерную колбу на 200 - 250 см<sup>3</sup>. Доливают содержимое колбы водой до метки, перемешивают и оставляют на несколько часов до полного осаждения осадка (лучше на ночь). Берут аликвоту (1-10 см<sup>3</sup>) в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>, доводят объем до 20 - 30 см<sup>3</sup> водой и приливают 10 см<sup>3</sup> комплексобразующего реактива.

Нейтрализуют раствор 2 н. раствором NaOH по универсальной индикаторной бумаге. Раствор должен быть нейтральным или слабощелочным. Сразу после прибавления щелочи в колбу вносят 2 см<sup>3</sup> реактива Несслера, доводят объем раствора до метки дистиллированной безаммиачной водой, хорошо перемешивают и через 10-15 мин измеряют оптическую плотность раствора. Максимум светопоглощения при длине волны 400 нм.

Рассчитывают общий азот (%) по формуле:

$$N = \frac{a \cdot p \cdot 100}{H \cdot 1000}$$

где а - количество азота, полученное после колориметрирования, мг; р - разведение; Н - навеска почвы, мг.

### **Определение фиксированного аммония в почве по Могилевской**

Фиксированным называется аммоний, который не извлекается из почвы при обработке ее 1 М раствором КС1.

Фиксация ионов аммония обуславливается вхождением их в межпакетные промежутки кристаллической решетки трехслойных почвенных глинистых минералов.

Фиксированный аммоний может быть частично использован растениями: доступна та его фракция, которая не является структурным элементом решетки.

Предварительное удаление из почвы обменного аммония и органических соединений азота достигается прокаливанием почвенного образца в муфеле. Для разрушения минеральной фракции почвы и определения аммония применяют метод Кьельдаля.

Берут 8 г воздушно-сухой почвы, растертой и пропущенной через сито с диаметром отверстий в 1 мм в фарфоровый тигель, и ставят в муфель, отрегулированный на температуру 400°С. При содержании в почве гумуса до 1,5% образцы выдерживаются в муфеле 24 ч, 1,5 - 5% - 48 ч, больше 5% - 72 ч.

После озоления образец переносят в колбу Кьельдаля емкостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 5 г К<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,05 г селена. Смывают приставшие к чашке частицы почвы и переносят в колбу Кьельдаля. Добавляют 15 см<sup>3</sup> концентрированной Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d = 1,84). Проводят сжигание 5 ч. Аммиак отгоняют в аппарате Кьельдаля в 4%-й раствор борной кислоты.

## Формы соединений фосфора в почве, методы их определения и использование для прогнозирования действия фосфорных удобрений

В составе земной коры содержание фосфора составляет 0,12 весового процента, в почвах 0,14 %.

Содержание валового фосфора в различных типах почв нашей страны составляет от 0,01 до 0,35 %  $P_2O_5$ , а в пойменных низинных торфяно-болотных почвах – 1,7 % [Гинзбург и др.]. Фосфор находится в почве в органических и минеральных формах.

Органические соединения фосфора в почве содержатся в гумусе (0,8–3 %  $P_2O_5$  к его массе). Насыщенность гумуса органическим фосфором зависит от типа почвы. Выше содержание  $P_{орг.}$  в гумусе дерново-подзолистой почвы, чем черноземе.

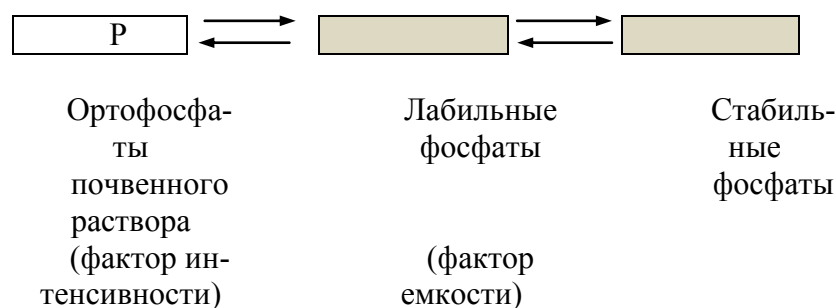
В большинстве почв минеральные фосфаты в почве преобладают над органическими. Однако имеются почвы, в которых преобладают органические фосфаты. Содержание их в различных почвах составляет от 10 до 80 % от валового фосфора. Представлены они двумя различными по природе группами соединений: соединениями индивидуальной природы (неспецифические органофосфаты) и гумусообразования (специфические соединения).

Исследованиями последних лет установлено, что неспецифические органофосфаты почв относят к трем основным классам соединений: фосфолипиды, нуклеиновые кислоты и инозитолфосфаты. Фосфолипиды составляют менее 1 % всего органического фосфора, нуклеиновые кислоты – до 10 % и инозитолфосфаты – 30–60 %.

Обнаруживается также небольшое содержание фосфорпротеинов, сахарофосфатов, глицерофосфатов (Андерсон). Больше половины фосфорорганических соединений почвы составляют новообразованные специфические фосфогумусные соединения. Формы этих соединений пока неясны, хотя некоторые данные позволяют считать, что фосфор в них связан с гумусовыми кислотами через ион металла.

Общее определение органического фосфора производится методом Мета. При определении почва последовательно обрабатывается концентрированной  $HCl$  в течение 30 мин при температуре 70 °С и 0,5 н.  $NaOH$  на холоду 16–18 часов. Затем вытяжки объединяются, и определяется общий фосфор в вытяжках, для чего производится окисление органических веществ  $HClO_4$ , а также  $P_{мин.}$  Тисдал и Нельсон считают, что если  $C : P_{орг} < 200$ , то фосфорорганические соединения представлены неустойчивыми легкоминерализуемыми формами.

Минеральные фосфаты по современным представлениям и степени участия в фосфорном питании можно разделить на 3 большие группы, находящиеся в динамическом равновесии:



Первая группа – это фосфаты почвенного раствора полностью доступные растениям. Эта фракция интенсивно используется растениями в начальный период роста и развития растений. Важным показателем этой фракции является фактор «интенсивности», который дает возможность судить о способности твердой фазы почвы отдавать в раствор ионы фосфора. Мерилом этой способности является установление концентрации фосфора в почвенном растворе. Но выделение почвенного раствора сложно, поэтому исследователями предложены водные и солевые вытяжки.

В частности, для определения фактора интенсивности (I) используется метод Карпинского и Замятиной. Метод основан на определении концентрации ортофосфата в вытяжке 0,03 н.  $K_2SO_4$ . Соотношение почва : раствор = 1 : 5, взбалтывают 5 мин, фильтруют и определяют фосфор фотоколориметрически одним из методов (молибдатным и т. д.).

В настоящее время для определения степени подвижности фосфора широко используется метод Скофилда. Метод основан на определении концентрации ортофосфата в вытяжке 0,01 М  $CaCl_2$ . Соотношение почва : раствор 1 : 5.

Градации по обеспеченности почв фосфором по методу Скофилда приведена в табл. 7.

Вторая группа фосфаты осажденные или абсорбированные на поверхности твердых частиц почвы, лабильные (метастабильные фосфаты), способные при нарушении фосфатного равновесия между твердой и жидкой фазами переходить в почвенный раствор путем самодиффузии. Эта фракция фосфора характеризует запас подвижных фосфатов почвы, ее фосфатную емкость и является резервом длительного снабжения растений фосфором ( $CaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ), одно и двухзамещенные фосфаты железа, октакальцийфосфат,  $Ca_4H_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$ .

Таблица 7. – Градации по содержанию фосфора в почвах республики

Группы по содержанию фосфора	Содержание $P_2O_5$ , мг/кг почвы (по методу Кирсанова)		Концентрация $P_2O_5$ в 0,01 М вытяжке $CaCl_2$ , мг/л
	минеральные	торфяно-болотные	
1. Очень низкое	менее 60	менее 200	менее 0,10
2. Низкое	61–100	201–300	
3. Среднее	101–150	301–500	0,10–0,20
4. Повышенное	151–250	501–800	0,21–0,60
5. Высокое	251–400	801–1200	0,61–2,00
6. Очень высокое	более 400	более 1200	более 2,00

Для определения запаса подвижных фосфатов почвы (фактор «емкости Q» в дерново-подзолистых почвах используется метод Кирсанова. Извлечение производится 0,2 М HCl при отношении почва : раствор на минеральных почвах 1 : 5, а на торфяно-болотных почвах 1 : 50. На количество извлекаемых фосфатов из почвы влияет температура. Извлечение ведется при температуре  $18 \pm 3$  °С.

Группировка по обеспеченности почв подвижных форм фосфора по методу Кирсанова приведена в табл. 2. Этот метод является стандартным только для пахотного горизонта и не пригоден для подпахотных. Здесь в вытяжку 0,2 М HCl переходит значительное количество фосфатов, которые плохо доступны растениям.

На отдельных почвах определение подвижного фосфора дает плохое представление о степени доступности фосфатов. Поэтому следует сочетать определение подвижного фосфора и степени подвижности фосфатов.

Усвояемые или доступные фосфаты – это те соединения, которые поступают в растения во время роста и развития растений. В настоящее время радиоизотопным методом можно определить запас усвояемого фосфора в почве путем постановки вегетационного опыта с меченым фосфором.

Третья группа – это труднорастворимые фосфаты, заключенные в минеральном скелете почвы в первичных и вторичных минералах. Эта фракция почвенного фосфора не участвует в кинетическом обмене между твердой и жидкой фазами почвы и фактически не имеет практического значения в питании растений в данный момент. Это так называемые стабильные фосфаты (стренгит  $(\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ , вивианит  $(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ , вавеллит  $(\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ , карандалит  $(\text{Ca}_3\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5$ , аморфный гидроксил апатит, фосфаты невыветрившейся материнской породы.

В стационарных опытах по эффективности различных форм фосфорных удобрений, по исследованию влияния на превращение фосфатов почвы и удобрений известкования, различных систем удобрения и других представляет несомненный интерес определение общего фосфора, органических и минеральных фосфатов, а также фракционного состава минеральных фосфатов.

Для определения фракционного состава минеральных фосфатов чаще всего используются методы Чирикова, Гинзбург-Лебедевой и Чанга и Джексона.

Метод Чирикова (вариант Шконде) отношение почва : раствор = 1 : 100.

1.  $\text{H}_2\text{CO}_3$  0,04–0,06 н.

2. 0,5 н.  $\text{CH}_3\text{COOH}$

3. 0,5 н. HCl

4. 3 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$

5. P в остатке почвы.

Недостатком метода Чирикова является то, что он не позволяет строго селективно выделить отдельные формы фосфора. Однако он дает неплохое представление о растворимости фосфатов почвы накопившихся в результате применения фосфорных удобрений. В таблице 2 представлены формы фосфора выделяемые этим методом.

При использовании метода Гинзбург-Лебедевой навеска почвы последова-

тельно обрабатывается пятью вытяжками (1 : 50) в центрифужных пробирках. Фосфор в вытяжках определяется фотоколориметрическим методом.

1) 1 %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  + 0,25 %  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ . pH 4,8

Выделяется фракция наиболее растворимых фосфатов кальция. В эту фракцию входят фосфаты щелочных металлов, кислые и свежееосажденные фосфаты Ca (Mg);  $\text{Fe}^{2+}$ -P (типа вивианита частично).

2) 0,5 н  $\text{CH}_3\text{COOH}$  +  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  + 0,25 % Mo, pH 4,3

(разноосновные фосфаты  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  типа ди-, три-, октакальций-фосфатов и др. Ca-P<sub>II</sub>. Ca-Mg,  $\text{Fe}^{+2}$ -P – значительно.

3) 0,5 н  $\text{NH}_4\text{F}$ ; pH 8,5 (Al-P) – типа варисцита, вавеллита и др.

4) 0,1 н р-р NaOH 0,5 – Fe P (типа стренгита, дифренита и др.).

5) 0,5 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – CaP<sub>III</sub> – высокоосновные фосфаты

В таблице 2 представлены формы выделения фосфора этим методом. С помощью этого метода можно с достаточно высокой точностью изучать содержание конкретных по природе форм фосфатов в зависимости от типа почв, состав и превращение их в процессе регулирования почвенного плодородия. Метод не рекомендуется применять на торфяно-болотных почвах.

При использовании метода Чанга-Джексона для фракционирования почвенных фосфатов одна навеска почвы последовательно обрабатывается различными растворителями, каждый из которых извлекает определенные фракции минеральных фосфатов почвы (Ca-P, Fe и др.). В таблице 2 приведены формы фосфатов, выделяемые этим методом.

При проведении анализа по методу Чанга-Джексона навеска почвы в центрифужных пробирках последовательно обрабатывается четырьмя вытяжками. Соотношение почва: раствор = 1 : 50. Фосфор в вытяжках определяется фотоколориметрическим методом.

1) 1 н.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  вытяжка (рыхлосвязанные фосфаты).

2) 0,5 н.  $\text{NH}_4\text{F}$  вытяжка (фракция – Al-P).

3) 0,1 н. NaOH вытяжка pH 8,5 (фракция Fe-P)

4) 0,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Ca-P).

Следует учитывать, что во фторидную вытяжку наряду с Al-P переходят и некоторые соединения Ca-P типа моно-, дикальцийфосфатов и др. Многие исследователи не учитывают этот факт и делают ошибочные выводы о том, что основным источником питания растений фосфором на различных типах почв являются фосфаты алюминия.

В этом методе отмечается также значительное вторичное осаждение фосфора, поэтому каждая последующая вытяжка может быть засорена фосфатами, извлеченными в предыдущей вытяжке. Все это следует учитывать при интерпретации данных, полученных по методу Чанга-Джексона.

### Определение калия

Валовое содержание калия в почве в несколько раз превышает содержание азота и фосфора. В пахотном слое дерново-подзолистой тяжелой суглинистой почвы общего калия содержится 2,2—2,6 %, .пота 0,12—0,25, фосфора 0,12—0,18%. В черноземе выщелоченном высокогумусном тяжелого гра-

нулометрического состава содержится калия 2,0—2,4 %, азота 0,4—0,6, фосфора 0,15—0,22 %. В торфяных почвах калия содержится 0,1—0,4 %, в то время как азота до 3 %. Калий в почве образуется в результате физического, биологического, химического выветривания первичных минералов: полевого шпата, мусковита, или калиевой слюды, биотита, нефелина, лейцита и других минералов. На долю полевого шпата приходится около 80 %, в нем содержится 11—14 %  $K_2O$ .

В результате выветривания полевого шпата и других минералов образуются вторичные минералы: гидромусковит, или иллит, гидробиотит.

В процессе выветривания происходит измельчение минералов, а с уменьшением почвенных частиц с 2 до 0,01 мм снижается содержание минералов группы полевых шпатов и возрастает содержание глинистых минералов. Растения усваивают калий на 70 % из тонкодисперсных фракций гидробиотита и гидромусковита (Минеев).

В. В. Прокошев, И. П. Дерюгин отмечают, что по мере выветривания в процессе образования почвы происходят измельчение частиц, потеря (выщелачивание) калия и повышение емкости катионного обмена, которые определяют важнейшие свойства почвы, в частности ее водно-воздушный режим и динамику всех почвенных процессов.

В тяжелосуглинистых почвах с большим количеством илистых частиц общего калия больше, чем в песчаных и супесчаных. Почвы с высоким содержанием органического вещества, особенно торфяные, содержат меньше валового калия, чем бедные, малогумусные почвы.

В. У. Пчелкин подразделил валовой или общий калий по степени участия в питании растений на следующие группы (фракции).

1. Водорастворимый калий (полностью доступный для растений).
2. Обменный или обменно-поглощенный калий (хорошо доступный для растений).
3. Подвижный калий (сумма водорастворимого и обменного калия).
4. Необменный гидролизуемый калий (труднодоступный или резервный), служащий резервом для питания растений.
5. Кислоторастворимый калий, объединяющий все четыре предыдущие группы.
6. Необменный калий, определяемый по разнице между валовым и кислоторастворимым калием.
7. Органический калий, входящий в состав пожнивно-корневых остатков и микроорганизмов почвы.

В. В. Прокошев, И. П. Дерюгин считают, что для характеристики плодородия почвы следует выделять четыре фракции калия, которые в природной почве неразрывно связаны между собой и постоянно меняются для достижения равновесия.

1. Калий минерального скелета — основная часть калия почвы, обусловленная почвообразующими калийсодержащими первичными и вторичными минералами, в основном недоступная для растений.

2. Калий необменный — часть калия почвы, находящаяся в структуре

слюдopodobных минералов и органоминеральных комплексов, участвующая в формировании равновесной системы, частично доступная для растений. К необменному относится также фиксированный калий. Фиксированный калий находится в основном между пакетами решетки глинистых минералов. Он имеет как положительное, так и отрицательное значение в питании растений. Положительное заключается в том, что, находясь в фиксированном состоянии, он не подвержен вымыванию в подпахотные слои почвы, а при освобождении равномерно снабжает калием растения. Отрицательное заключается в том, что, проникая между слоями пакетов кристаллической решетки минералов, в засушливые периоды в условиях дефицита влаги он может «зашемляться» и становиться недоступным растениям. Содержание фиксированного калия во многом зависит от гранулометрического состава, типа минералов, количества вносимых удобрений, погодных условий, других факторов и может достигать 3000 мг/кг почвы.

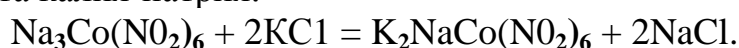
3. Калий обменный — часть калия почвы, расположенная на поверхности органоминеральных коллоидов и на специфических позициях вторичных минералов, в основном способствующая достижению динамического равновесия калия за счет процессов сорбции и десорбции его, взаимодействия с обменным калием. В почве его может быть 50—150 мг, а на окультуренных 300 мг и более на 1 кг почвы. Эта фракция калия считается доступной для растений.

4. Калий почвенного раствора — находящийся в водорастворимой форме, является непосредственным источником питания для растений. Содержание его в почвенном растворе невелико и составляет около **1/10** части количества обменного калия.

При определении калия в почве независимо от формы соединения и фракций его необходимо перевести в раствор (водный, солевой, кислотный). Переведенный в раствор калий определяют химическими или физическими методами. К физическому методу относят потенциометрический, пламенно-фотометрический, атомно-абсорбционный.

Из химических методов в недалеком прошлом широко использовали: кобальтнитритный, хлорплатинатный, тетрафенилборатный и др.

Кобальтнитритный метод основан на осаждении калия в растворе кобальтнитритом натрия в виде труднорастворимой комплексной соли кобальтнитрита калия-натрия:



Осаждению калия не мешают кальций, магний, железо, алюминий, анионы азотной, соляной и серной кислот. Фосфорная кислота и соли аммония мешают определению калия.

Осажденный калий определяют весовым и объемным методами. При весовом методе раствор фильтруют через плотный и взвешенный фильтр, промывают 2,5%-ным раствором сульфата натрия или 1%-ным раствором уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Осадок сушат 1—2 ч при температуре 110 °С. Умножая массу осадка на коэффициент 0,210, получают содержание  $\text{K}_2\text{O}$  во взятом для анализа объеме фильтрата.

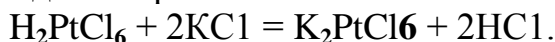
При объемном методе осадок кобальтнитрита калия-натрия отмывают от примесей, разрушают в кислой среде титрованным раствором перманганата калия:



Каждый миллилитр 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  соответствует 0,856 мг  $\text{K}_2\text{O}$ .

Разработаны и другие методы определения калия в осадке кобальтнитрита калия-натрия, в том числе и колориметрический.

Хлорплатиновый метод основан на том, что при взаимодействии калия в растворе с хлорплатиновой кислотой образуется нерастворимый в воде и даже в 80%-ном спирте осадок хлорплатината калия:



Ион аммония мешает определению и должен быть удален выпариванием и прокаливанием.

Осадок хлорплатината, промытый спиртом, переносят во взвешенный фарфоровый тигель, сжигают и прокаливают: 1 мг платины соответствует 0,481 г  $\text{K}_2\text{O}$ . Хлорплатинатный метод относится к наиболее точным и дорогим.

Тетрафенилборатный метод основан на том, что ионы калия в растворе с тетрафенилборатом натрия  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  образуют белый осадок тетрафенилборат калия  $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , нерастворимый в воде и слабых минеральных кислотах. Однако этим реактивом осаждают многие катионы и анионы, находящиеся в растворе.

При объемном методе для осаждения калия используют титрованный раствор тетрафенилбората натрия, избыток которого (не пошедший на связывание калия) оттитровывают хлоридом аммония, определяемым формалиновым методом, т. е. после промывания осадка тетрафенилбората калия водой. К фильтрату приливают учитываемый объем 0,03 н. раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и взбалтывают. Через 10 мин осадок тетрафениламмония  $\text{NH}_4\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  отсасывают с использованием тигля Гуча. Неосажденный аммоний в фильтрате нейтрализуют по метилроту 40%-ным раствором формалина ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) и титруют 0,05 н. раствором щелочи ( $\text{NaOH}$ ) до появления розовой окраски по фенолфталеину. 1 мл 0,03 н. раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  соответствует 1,29 мг  $\text{K}_2\text{O}$ .

В практике агрохимических лабораторий используют и другие химические методы определения калия, в частности перхлоратный, виннокислый и др. Все химические методы длительные, малопродуктивные, дорогие, поэтому в настоящее время используются крайне редко.

С 60-х годов XX в. для определения калия широко используют зарубежные и отечественные пламенные фотометры. Во всех пламенных фотометрах главные узлы одни и те же: система возбуждения излучений — пламя; оптическое устройство — светофильтры, линзы; приемник излучения — фотоэлемент и отсчетный прибор — гальванометр.

Для каждого определяемого элемента (калий, кальций, натрий) в пламенных фотометрах имеются соответствующие фотоэлементы.

Сгорающие элементы, возбуждаясь в пламени горелки, излучают световую энергию в виде спектра, линии которого присущи данному элементу. Интенсивность спектра зависит от природы и концентрации вещества в растворе. Спектр, излучаемый исследуемым элементом, направляется через светофильтр на фотоэлемент, с которого выбиваются электроны. По силе возникающего тока судят о концентрации изучаемого вещества. Приготовив шкалу образцовых растворов для определения элемента (в данном случае калия), пропустив ее через пламя горелки и взяв отсчет силы тока с гальванометра, строят график. По оси  $X$  откладывают концентрацию  $K_2O$  в приготовленной шкале, а по оси  $Y$  — показания прибора. Точность определения зависит от качества приготовленных образцовых растворов и настройки пламенного фотометра.

Для приготовления шкалы образцовых растворов при определении калия в почвах используют хлорид калия ( $KCl$ ), а при определении в растениях после озоления серной кислотой — сульфат калия ( $K_2SO_4$ ). Следует помнить, что присутствие соляной ( $HCl$ ), азотной ( $HNO_3$ ), серной ( $H_2SO_4$ ) кислот как в шкале образцовых растворов, так и в испытуемом растворе снижает интенсивность излучения. Поэтому образцовые растворы из солей калия необходимо готовить на тех же растворах (солевых, кислотных, щелочных), которые были использованы для извлечения калия из почв.

#### **Определение валового содержания калия**

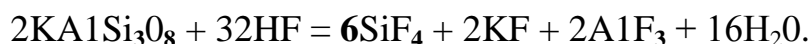
Валовой калий почвы более чем на 90 % представлен минералами, нерастворимыми в воде и слабых кислотах. Для перевода калия в растворимое состояние прибегают к спеканию навески или разрушению минералов плавиковой ( $HF$ ) кислотой в присутствии серной ( $H_2SO_4$ ).

Спекание почвы по методике Р. К. Смита проводят в платиновых тиглях в муфельной печи при температуре  $900\text{ }^\circ C$ . К навеске добавляют хлорид аммония ( $NH_4Cl$ ) и карбонат кальция ( $CaCO_3$ ) при соотношении 1:1:4. Почву берут растертой до состояния пудры. При высокой температуре силикаты разлагаются до растворимых в воде хлоридов калия, остальные соединения остаются в нерастворимой форме.

При охлаждении спекшаяся масса должна легко отделяться от стенок тигля, в противном случае необходимо провести дополнительное спекание. Спекшуюся массу растворяют горячей водой и отфильтровывают в мерную колбу на 250 мл, фильтрата должно быть около половины колбы. В фильтрате кроме хлорида калия могут находиться хлориды натрия и кальция, сульфаты. Для осаждения кальция в колбу приливают 25 мл 10%-ного раствора карбоната аммония  $[(NH_4)_2CO_3]$  и нагревают на водяной бане в течение 20 мин. После осаждения объем жидкости доводят дистиллированной водой до 250 мл, перемешивают и фильтруют. При использовании химических методов объем отбираемого фильтрата учитывают, при использовании пламенного фотометра берут 30—50 мл в маленький стаканчик и вносят в пламя горелки, относя определяемое количество  $K_2O$  на весь объем фильтрата 250 мл.

Валовое содержание калия можно определить после разрушения навески почвы плавиковой кислотой ( $HF$ ) в присутствии концентрированной серной

кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Перед взятием навески (0,5 г) почву необходимо тщательно растереть до состояния пудры. Навеску переносят в платиновую чашку, смачивают водой и ставят на 2 ч в муфельную печь для сжигания органического вещества при температуре 300 °С. После охлаждения в чашку приливают 1 мл дистиллированной воды, выпаривают досуха, а затем добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты, перемешивают платиновым или фторопластовым шпателем. После перемешивания приливают 15 мл фтористоводородной (плавиковой) кислоты. Последнюю операцию проводят в вытяжном шкафу. Почву с кислотами снова перемешивают и ставят на плитки в вытяжном шкафу. Нагревание и выпаривание продолжают до полного разрушения минеральной части почвы. Разложение происходит по следующей схеме:



Фтористый кремний (SiF<sub>4</sub>) — сильноядовитый газ, поэтому все операции с плавиковой кислотой должны вестись в вытяжном шкафу. Озоление считается законченным, если содержимое чашки хорошо рассыпается и появляются густые белые пары серного ангидрида (SO<sub>3</sub>).

К остатку в чашке приливают 5 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты, закрывают часовым стеклом и нагревают на плитке 10—15 мин до полного растворения содержимого чашки. Затем добавляют 10—15 мл горячей дистиллированной воды, раствор фильтруют в мерные колбы на 100 мл. Определение K<sub>2</sub>O в фильтрате проводят химическим или пламенно-фотометрическим методом.

#### ***Расчет валового калия.***

Для расчета валового калия в почве строят градуировочный график. При построении графика по оси абсцисс откладывают массовые концентрации калия в растворах сравнения, приготовленных по реактиву 46: 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 мкг/см<sup>3</sup>, а по оси ординат — соответствующие им показания фотометра в микроамперах. Градуировочный график строят в день анализа. По графику находят массовую концентрацию калия в мкг/мл анализируемого раствора и вычисляют валовый калий в почве (K<sub>2</sub>O) в процентах по формуле

$$K_2O = \frac{C \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot 100 \cdot 1,203}{V_2 \cdot m \cdot 1000000} = \frac{C \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot 1,203}{V_2 \cdot 10000 \cdot m},$$

где С—массовая концентрация калия, найденная по графику, мкг/см<sup>3</sup>;

V<sub>1</sub> — объем раствора после разложения почвы, см<sup>3</sup>;

V<sub>3</sub> — вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>;

V<sub>2</sub>—объем раствора после разложения почвы, см<sup>3</sup>;

m — масса сухой почвы, г;

100 — коэффициент пересчета на 100 г почвы;

1000000 — коэффициент пересчета микрограммов в граммы;

1,203 — коэффициент пересчета на оксид калия.

Из полученного результата вычитают результат контрольного анализа.

***Массу сухой почвы (m)*** вычисляют по формуле:

$$m = \frac{m_1}{1 + 0,01 \cdot W_r},$$

где  $m$  – масса воздушно-сухой почвы, г;  $W_r$  — гигроскопическая влага, %.

### **Определение водорастворимого калия в почве**

Содержание водорастворимого калия в незасоленных почвах обычно менее 10 мг на 1 кг почвы. Оно не характеризует плодородия почвы по калию, однако эта вытяжка широко используется при исследовании форм соединений калия, степени окультуренности и удобрённости почв.

#### **Ход анализа**

10 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с диаметром отверстий 1 мм, помещают в колбу. Приливают 50 см<sup>3</sup> предварительно прокипяченной дистиллированной воды, взбалтывают на ротаторе в течение 3 мин и фильтруют в сухую химическую посуду.

Определение содержания калия в фильтрате проводят на пламенном фотометре, также как и по методу Кирсанова.

### **Определение обменного калия по методу Масловой**

Метод основан на извлечении калия из почв 1,0 н. раствором уксуснокислого аммония с рН 7,0 при соотношении почва : раствор = 1:10. Метод рекомендован для определения обменного калия в некарбонатных почвах (дерново-подзолистых, серых лесных, черноземах, красноземах, желтоземах).

#### **Ход анализа.**

5 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с диаметром отверстий 1 мм помещают в колбу, приливают 50 см<sup>3</sup> 1,0 н. раствора уксуснокислого аммония (рН 7,0). Взбалтывают на ротаторе в течение 1 ч и фильтруют в сухую химическую посуду. Определение калия в фильтрате проводят на пламенном фотометре, также как и по методу Кирсанова.

### **Определение необменного калия по методу Гедройца**

5 г воздушно-сухой почвы помещают в колбу объемом 200 - 250 см<sup>3</sup> и приливают 50 см<sup>3</sup> 2,0 н. раствора соляной кислоты. Закрывают колбу пробкой с обратным холодильником, ставят на электроплитку и кипятят в течение 30 мин (при массовом анализе, когда трудно поддерживать равномерное кипение раствора, колбы ставят в термостат и выдерживают 1 час при температуре  $98 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Горячий раствор фильтруют в сухие мерные колбы на 50 см<sup>3</sup> и после охлаждения доводят объем до метки 2 н. раствором соляной кислоты.

Определение содержания калия в вытяжке провести на пламенном фотометре. Также как и по методу Кирсанова.

Одновременно в этой же почве провести определение обменного калия. По разнице между величиной содержания калия, переходящего в вытяжку 2,0 н. НС1, и содержанием обменного калия рассчитать величину необменного ка-

лия почвенных коллоидов и фиксированного калия удобрений. Результаты определения выражаются в миллиграммах на 100 г почвы. Расчеты см. метод Кирсанова. Шкалу образцовых растворов калия готовят на 0,4 н. HCl.

### **Определение обменного калия по методу Пчелкина**

Метод основан на положении о разной растворимости первичных калийсодержащих минералов в кислотах: легче растворяются слюды (биотит, мусковит), труднее - гидрослюды, нефелин и труднорастворимые полевые шпаты. В качестве показателя степени подвижности почвенного калия автор предложил разницу между количеством калия, переходящим в 2,0 н. вытяжку HCl, и величиной обменного калия, определенной либо в вытяжке 0,2 н. HCl, либо в вытяжке 1,0 н. уксуснокислого аммония. Чем больше разница между этими величинами, тем больше возможность мобилизации почвенного калия.

В колбу емкостью 200 см<sup>3</sup> помещают 2 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с диаметром отверстий 1 мм. Приливают 50 см<sup>3</sup> 2,0 н. раствора соляной кислоты и взбалтывают на ротаторе 1 ч. Колбы с суспензией закрывают стеклянными пробками-холодильниками или маленькими воронками и ставят на 48 ч в термостат при температуре 24°C. После термостатирования раствор фильтруют.

25 см<sup>3</sup> фильтрата переносят в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки, хорошо перемешивают и определяют содержание калия в растворе на пламенном фотометре.

Шкала образцовых растворов при построении калибровочного графика готовится на 0,5 н. растворе HCl.

Одновременно проводят определение обменного калия в той же почве. По разнице между содержанием калия, извлекаемого 2,0 н. HCl, и содержанием обменного калия рассчитывают величину обменного калия. Расчеты см. метод Кирсанова.

### **Определение подвижных форм микроэлементов в почве**

Для определения потребности в микроудобрениях и их рациональном использовании необходимо систематическое определение подвижных форм микроэлементов в почвах. В таблице 8 приведена градация почв по содержанию микроэлементов.

По данным агрохимического обследования, в настоящее время в Беларуси почвы первой и второй группы по обеспеченности бором соответствуют на пашне 77,8%, медью – 91,7% и цинком – 82,7%. Нередко почвы имеют низкое содержание по нескольким микроэлементам, и эффективным является применение смесей этих микроэлементов или комплексных микроудобрений, содержащих несколько микроэлементов.

Потребность в микроудобрениях определяется исходя из биологических особенностей сельскохозяйственных культур, содержание микроэлементов в

почвах. На почвах с низким содержанием микроэлементов внесение микроудобрений может повысить урожайность сельскохозяйственных культур на 10 – 15% и более. Микроудобрения существенно улучшают качество растениеводческой продукции так как они положительно влияют на накопление белков и углеводов. Микроэлементный состав сельскохозяйственной продукции - важный показатель ее биологической ценности. Отклонение содержания микроэлементов от оптимального в сторону уменьшения или увеличения имеют прямое отношение к проблеме здоровья человека и животных.

**Таблица 8.**– Градация почв по содержанию подвижных соединений микроэлементов, мг/кг почвы

Элемент	Вытяжка	Группы почв по содержанию микроэлементов			
		I (низкая)	II (средняя)	III (высокая)	IV (избыточная)
Cu	1,0 м HCl	Менее 1,5	1,6-3,0	3,1-5,0	Более 5,0
		Менее 5,0	1-9,0	9,1-12,0	Более 12,0
Zn	1,0 м HCl	Менее 3,0	3,1-5,0	5,1-10,0	Более 10,0
		Менее 10,0	10,1-15,0	15,1-30,0	Более 30,0
B	H <sub>2</sub> O	Менее 0,3	0,31-0,70	0,71-1,09	Более 1,0
		Менее 1,0	1,1-2,0	2,1-3,0	Более 3,0
Mn	1,0м H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Менее 25,0	25,1-100	100,1-200	Более 200
		Менее 45,0	45,1-300	300,1-600	Более 600
Mn	1м KCl	Менее 2,0	2,0-6,0	6,1-10,0	Более 10,0
		Менее 6,0	6,1-18,0	18,1-30,0	Более 30,0
Co	1,0м HNO <sub>3</sub>	Менее 1,0	1,1-2,5	2,51-3,0	Более 3,0
		Менее 3,0	3,1-7,5	7,51-9,0	Более 9,0
Mo	Аксалатный буфер, pH 3,3	Менее 0,1	0,11-0,20	0,21-0,40	Более 0,40
		Менее 0,3	0,31-0,60	0,61-1,20	Более 1,20

Применение микроудобрений является важным элементом высокой культуры земледелия. Поэтому применять их в первую очередь следует при возделывании сельскохозяйственных культур по современным технологиям для получения высоких урожаев сельскохозяйственных культур, а также на почвах первой и второй группы обеспеченности микроэлементами. Существует три основных способа внесения микроудобрений: в почву с последующей заделкой, в виде некорневых подкормок, при предпосевной обработке семян. Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом применения микроудобрений являются некорневые подкормки вегетирующих растений. При этом некорневые подкормки микроудобрениями рекомендуются на почвах первой и второй группы обеспеченности. Однако положительный эффект от некорневого внесения микроудобрений отмечен и при третьей группе обеспеченности микроэлементами. Дозы микроудобрений для почвенного внесения могут планироваться только, если почва по обеспеченности микроэлементом относится к первой группе. При содержании элементов в почве, соответствующей четвертой группе обеспеченности,

внесение микроэлементов не предусматривается.

## Определение бора

**Принцип метода.** Метод основан на получении окрашенного комплекса бора с азометином Н в водной среде и фотометрировании раствора. Влияние окраски органических веществ вытяжки устраняют окислением их перманганатом. Влияние меди, железа и алюминия устраняется связыванием их трилоном Б в комплексные соли. Необходимые для образования азометинового комплекса бора значения рН раствора создают с помощью ацетатного буферного раствора.

**Ход анализа.** 1. Навеску почвы 10 г помещают в коническую колбу на 150 - 250 мл, приливают 50 см<sup>3</sup> 0,1%-ного раствора сернокислого магния, накрывают маленькой воронкой и кипятят 5 мин. Затем горячую вытяжку фильтруют. Первые порции мутного фильтрата отбрасывают.

2. Одновременно проводят контрольный опыт без почвы.

3. Из полученного прозрачного раствора отбирают пипеткой по 5 см<sup>3</sup> в пробирки. Приливают по 0,5 см<sup>3</sup> окисляющего раствора, перемешивают и ставят пробирки в водяную баню, нагретую до температуры 90 – 100<sup>0</sup>С.

4. Спустя 10 мин пробирки охлаждают и приливают в них по 0,5 см<sup>3</sup> 1%-ной аскорбиновой кислоты.

5. После полного растворения бурой окиси марганца к прозрачному раствору приливают 4 мл смешанного азометинового окрашивающего раствора, перемешивают и оставляют на 2 ч.

6. Окрашенные растворы фотометрируют при длине волны 420 нм (синий светофильтр) в кюветах с толщиной просвечиваемого слоя 2 см относительно первого раствора сравнения, не содержащего бора.

7. Одновременно в шести мерных колбах емкостью 50 см<sup>3</sup> готовят растворы сравнения, помещая рабочие растворы в объемах, которые приведены в табл. 2.20. Затем эти объемы доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Из каждой колбы берут по 5 мл раствора и переносят в пробирки. В дальнейшем поступают, как описано в пп. 3,4, 5, 6.

8. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержание бора в почве (мг/кг), соответствующее раствору сравнения, а на оси ординат значение оптической плотности.

Содержание бора в почве находят по градуировочному графику, вычитая из него результаты контрольного опыта.

## Определение меди

**Принцип метода.** Для дерново-подзолистых почв используют при из-

влечении подвижных форм меди раствор HCl с концентрацией 1 моль/л с последующим определением меди методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Пробы почвы массой 5 г при анализе минеральных почв и 2,5 г при анализе торфяных почв заливают 50 см<sup>3</sup> экстрагирующего раствора (реактив 1), и перемешивают на ротаторе в течение 1 ч. Суспензии фильтруют через бумажные фильтры, стараясь перенести на них возможно большее количество почвы. Если фильтраты мутные, их возвращают на фильтры. Атомно-абсорбционный спектрофотометр настраивают на определение меди (аналитическая линия 324,7 нм) и непосредственно вводят вытяжку в воздушно-ацетиленовое или воздушно-пропан-бутановое пламя.

Градуировку прибора, выдающего результаты в единицах оптической плотности, проводят по серии растворов сравнения. Если прибор работает в режиме «концентрация», его градуируют по двум растворам сравнения: нулевому и последнему, добиваясь установки указанных значений, когда величина отсчета равна соответствующему значению массовой доли меди в почве. Отградуировав прибор по растворам сравнения, в пламя вводят вытяжки из почв и регистрируют соответствующие им показания измерительного прибора.

**Вычисления результатов.** При работе в режиме оптической плотности по данным, полученным для растворов сравнения, строят градуировочный график. Откладывания по оси абсцисс массовые концентрации меди, указанные в табл. 2.21, а по оси ординат - соответствующие им показания прибора. При работе в режиме «Концентрация» полученный отсчет равен массовой концентрации меди в анализируемом растворе.

Содержание меди в исследуемых пробах почв рассчитывается по формуле:

$$X = \frac{Y(A_1 - A_0)}{m},$$

где X - массовая доля меди в воздушно-сухой пробе почвы, мг/кг;

A<sub>1</sub> – концентрация меди в исследуемой вытяжке, найденная по градуированному графику, мг/кг;

A<sub>0</sub> - концентрация меди в контрольной пробе, контрольная проба по градуировочному графику, мг/кг;

Y – объем исследуемого раствора, см<sup>3</sup>;

m - масса воздушно-сухой пробы, г.

## Определение цинка

**Принцип метода.** Определение цинка проводят с использованием вытяжки раствором соляной кислоты с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> (1 н. HCl).

Подготовка вытяжки из почвы при определении цинка проводится

так же, как и при определении меди. Атомно-абсорбционный спектрофотометр настраивают на определение цинка (аналитическая линия 213,9 нм) и вводят вытяжку в воздушно-ацетиленовое или воздушно-пропан-бутановое пламя. Дальнейший ход определения цинка аналогичен определению меди.

**Вычисление результатов.** Расчет содержания цинка в почве проводят так же, как и содержание меди, в зависимости от режима работы прибора.

### **Атомно-абсорбционное определение обменного марганца в почве**

**Принцип метода.** Метод определения обменного марганца заключается в извлечении его из почвы раствором хлористого калия и последующем измерении поглощения света свободными атомами марганца, образующимися в пламени при введении в него анализируемого раствора. При использовании газовой смеси состава пропан-бутан-воздух для устранения влияния сопутствующих с марганцем труднодиссоциируемые соединения, в анализируемые растворы вводят избыток стронция.

**Ход анализа.** Пробы почв массой 5 г взвешивают с погрешностью не более 0,1 г и помещают в технологические емкости. К пробам дозаторам приливают по 50 см<sup>3</sup> 1 М раствора КС1. Почву с раствором перемешивают в течение 1 часа. Вытяжку фильтруют через складчатый фильтр.

В технологические емкости или конические колбы отбирают по 50 см<sup>3</sup> фильтратов. К пробам приливают по 25 см<sup>3</sup> рабочего раствора хлористого стронция. Разбавленные растворы вводят в пламя и измеряют поглощение света при длине волны 279,5 нм.

**Обработка результатов.** По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации марганца в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (мг/кг), а по оси ординат – соответствующие им показания атомно-абсорбционного спектрофотометра. Используя градуировочный график, находят массовую концентрацию марганца в почве по формуле (см. определение меди). Если массовая концентрация марганца в почве выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором 1 М хлористого калия. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько разбавлен фильтрат.

### **Определение подвижных форм тяжелых металлов в почве**

Среди широкого спектра загрязнителей почв наиболее опасными являются тяжелые металлы, отличающиеся высокими канцерогенами и мутаген-

ными свойствами даже при низких концентрациях. По имеющимся данным, около 70 % тяжелых металлов попадают в организм человека с продуктами питания и длительное их воздействие может приводить к серьезным заболеваниям. Загрязнение почв Беларуси тяжелыми металлами носит локальный характер: воздействие крупных промышленных предприятий и отдельных предприятий, почвы придорожных полос, пойм, земли, где в качестве органических удобрений использовались различные отходы (особенно в зонах влияния крупных городов). Наибольшей биологической активностью отличаются свинец, цинк и кадмий.

В связи с этим очень важно контролировать содержание тяжелых металлов в почвах. Предельно допустимая концентрация (ПДК) тяжелых металлов в почве – порог их токсичности. При содержании тяжелых металлов ниже ПДК важно получение сельскохозяйственной продукции, соответствующим санитарно-гигиеническим нормам. Градация почв по содержанию подвижных форм кадмия и свинца приведена в табл. 9.

Таблица 9.– Градация дерново-подзолистых почв по содержанию подвижных форм кадмия и свинца (экстрагент 1 м НСl), мг/кг

Группы по содержанию тяжелых металлов	Песчаные	Супесчаные	Суглинистые
Cd			
Фоновое	0,02 и менее	0,03 и менее	0,04 и менее
Повышенное	0,03 – 0,09	0,05 – 0,15	0,05 – 0,25
Высокое	0,10 – 0,20	0,16 – 0,30	0,25 – 0,40
Очень высокое (ОДК)	Более 0,20	Более 0,30	Более 0,40
Pb			
Фоновое	0,20 и менее	3,0 и менее	5,0 и менее
Повышенное	2,1 – 5,0	3,1 – 10,0	5,1 – 15,0
Высокое	5,1 – 10,0	10,1 – 15,0	15,0 – 25,0
Очень высокое (ОДК)	Более 10	Более 15,0	Более 25,0

### Определение кадмия

**Принцип метода.** Кадмий определяют в вытяжке 1 М НСl. Последняя способна извлекать 90 – 95% тяжелых металлов от их валового содержания. Определение производится на атомно-абсорбционном спектрофотометре в пламени ацетилен – воздух, аналитическая линия 228,8 нм.

**Ход анализа.** Пробу почвы массой 5 г для минеральных и 2.5 г для торфяных почв помещают в коническую колбу вместимостью 200 – 300 см<sup>3</sup>. К почве добавляют 50 см<sup>3</sup> 1 М НСl и взбалтывают на ротаторе в течение 1 ч или настаивают в течение суток после трехминутного встряхивания. Вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр с белой лентой, предварительно промытый 1 М НСl и вводят в пламя.

**Вычисление результатов.** Содержание кадмия в исследуемых пробах почв рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{Y (A_1 - A_0)}{m}$$

где X - массовая доля кадмия в воздушно-сухой пробе почвы, мг/кг;

A<sub>1</sub> – концентрация кадмия в исследуемой вытяжке, найденная по градуировочному графику, мг/кг;

A<sub>0</sub> - концентрация кадмия в контрольной пробе, найденная по градуировочному графику, мг/кг;

Y – объем исследуемого раствора, см<sup>3</sup>;

m – масса воздушно-сухой пробы, г.

Построение градуировочного графика производится на основании результатов определения растворов сравнения.

### Определение свинца

**Принцип метода.** Свинец определяет в вытяжке 1 М HCl на атомно-абсорбционном спектрофотометре в пламени ацетилен – воздух, аналитическая линия 217,0 нм.

**Ход анализа.** Пробу почвы массой 5 г (для минеральных) и 2,5 г (для торфяных) почв помещают в коническую колбу на 200 – 300 см<sup>3</sup> и добавляют 50 см<sup>3</sup> 1М HCl. Суспензию взбалтывают на ротаторе в течение часа или настаивают сутки после трехминутного встряхивания. Вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр с белой лентой, предварительно промытый 1 М HCl, и вводят в пламя.

**Вычисление результатов.** Содержание свинца в почве рассчитывают по той же формуле, что и кадмия, используя отсчёты по графику. Построение графика производится на основании результатов определения концентрации растворов сравнения.

### Определение подвижной серы в почве (по модификации цинао)

Сера – необходимый элемент питания растений. По физико-биохимическому значению она стоит в одном ряду с азотом, фосфором и другими важнейшими элементами питания. Общее содержание серы в почвах колеблется от 0,001 до 0,1%. Неорганические соединения серы в почве представлены сульфатами (CaSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, ангидрид CaSO<sub>4</sub>) и сульфидами (пирит FeS<sub>2</sub>), FeS. Сульфидная сера становится доступной растениям после перехода в сульфатную форму. Запасы доступной растениям сульфатной серы в дерново-подзолистых почвах колеблется от 30 до 90 кг/га. Большая часть серы (от 70 до 90%) присутствует в почве в виде органических соединений, которые не усваиваются растениями.

Градации по содержанию подвижной серы приведены в табл. 10

**Таблица 10.**– Градации по содержанию и запасам серы

Группа	Содержание	Минеральные почвы	Торфяные почвы	Запасы в слое 0 – 25 см, кг/г
		МГ/КГ		
I	Низкое	Менее 6,0	Менее 20	Менее 20
II	Среднее	6,1 – 12,0	20,1 – 40,0	20,1 – 40,0
III	Высокое	12,1 – 18,0	40,1 – 60,0	40,1 – 60,0
IV	Очень высокое	Более 18,0	Более 60,0	Более 60,0

Сущность метода заключается в извлечении подвижной серы из почвы раствором хлористого калия, осаждении сульфатов хлористым барием и последующем турбидиметрическом определении их в виде сульфата бария по оптической плотности взвеси. В качестве стабилизатора взвеси используется растворимый крахмал.

**Подготовка к анализу.**

**Приготовление осаждающего раствора.** 20 г двуводного хлористого бария, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, приливают примерно 800 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 60 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>. Стакан помещают на кипящую водяную баню. В горячий раствор добавляют 5 г раствора крахмала, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г и предварительно разведенного небольшим количеством дистиллированной воды. Смесь нагревают на водяной бане при непрерывном помешивании до получения прозрачного раствора. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой объем раствора до метки и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более недели. Перед использованием раствор фильтруют через бумажный фильтр.

**Приготовление раствора серы массовой концентрации 0,1 мг/см<sup>3</sup>.** 0,443 г сернокислого натрия, высушенного до постоянной массы при температуре 100 – 105<sup>0С</sup>, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000см<sup>3</sup>, растворяют в растворе хлористого калия концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>, доводя объем раствора до метки, и тщательно перемешивают (табл. 11).

Таблица 11.– Приготовление раствора сравнения

Характеристика раствора	Номера сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора с массовой концентрацией серы 0,1 моль/дм <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	0	2	4	8	12	16	20	24

Концентрация серы: в растворах сравнения, мг/дм <sup>3</sup>	0	0,8	1,6	3,2	4,8	6,4	8,0	9,6
В пересчете на массовую долю в почве, мг/кг	0	2	4	8	12	16	20	24

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более 3 месяцев

**Определение серы.** В пробирки отбирают по 15 см<sup>3</sup> фильтратов и растворов сравнения. К пробам приливают по 15 см<sup>3</sup> осаждающего раствора и тщательно перемешивают.

Взвеси не ранее чем через 10 мин после прибавления осаждающего раствора фотометрируют в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 5 см относительно раствора сравнения №1 при длине волны 520 нм или используя светофильтр с максимумом пропускания в области 500 – 540 нм. Перед помещением в кювету фотоэлектроколориметра взвесь необходимо перемешать. Взвесь оптически устойчива в течение 7 ч.

Допускается пропорциональное изменение объемов проб анализируемых вытяжек, раствора сравнения и осаждающего раствора при погрешности дозирования не более 1%.

Кюветы фотоэлектроколориметра и пробирки после работы помещают в моющий раствор на 1 ч.

**Обработка результатов.** По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации серы в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (мг/кг), а по оси ординат - соответствующие им показания фотоэлектроколориметра.

Массовую долю серы в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику и вычисляют результат холостого опыта.

Если результат анализа выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм<sup>3</sup>. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализа.

За результат анализа принимают значение единичного определения серы.

Результаты анализа выражают в миллионных долях с округлением до первого десятичного знака.

Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле при доверительной вероятности Р=0,95 составляют 35% при массовой доле серы в почве до 2,5 млн<sup>-1</sup>, 15% - св. 2,5 до 5 млн<sup>-1</sup>, 10% - св. 5

млн<sup>-1</sup>.

## **Определение реакции, емкости поглощения почвы, обменных катионов и степени насыщенности почв основаниями**

### **Определение реакции почв потенциометрическим методом**

В зависимости от состояния ионов водорода различают следующие виды кислотности почвы: актуальную (активную) и потенциальную (скрытую).

**Актуальная кислотность** обусловлена содержанием свободных ионов водорода в почвенном растворе и действует непосредственно на корневую систему и почвенные микроорганизмы. Ее величина и стабильность определяются прежде всего буферными свойствами почвы. Актуальная кислотность тесно связана с потенциальной. Определяется она в водной вытяжке и измеряется в единицах рН.

**Потенциальная кислотность** зависит от наличия ионов водорода и алюминия в почвенном поглощающем комплексе, обладающих способностью обмениваться на другие ионы и подразделяется на обменную и гидролитическую.

Обменная кислотность определяется обработкой почвы раствором 1 М КС1. При этом в раствор вытесняются обменно-поглощенные ионы водорода и алюминия и происходит его подкисление. Однако однократной обработкой почвы нейтральной солью вытесняют лишь часть способных к обмену водородных ионов. Полную величину обменной кислотности можно установить многократной обработкой почвы раствором нейтральной соли.

По степени кислотности (рН в КС1) минеральные почвы подразделяются на следующие группы: I – сильнокислые (рН менее 4,5), II – среднекислые (рН 4,51 - 5,00), III – кислые (рН 5,01 - 5,5), IV – слабокислые (рН 5,51 - 6,00), V – близкие к нейтральным (рН 6,01 - 6,5), VI – нейтральные (рН 6,51 - 7,0), слабощелочные (рН более - 7,0).

Результаты определения обменной кислотности и используются для определения доз извести.

**Принцип метода.** Потенциометрическое определение рН заключается в измерении электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента, состоящего из двух электродов: сравнения с известным потенциалом и измерительного. В качестве измерительных (индикаторных) электродов используют стеклянные и мембранные электроды, а в качестве электродов сравнения (вспомогательных) чаще всего хлорсеребряные электроды. Измерение ведется в широком диапазоне рН.

Из подготовленного для анализа образца на технических весах берут навеску почвы 30 г, помещают в бытовую банку или химический стакан и прибавляют 75 см<sup>3</sup> дистиллированной воды (водная вытяжка) или 1 М раствора хлористого калия при отношении почвы к раствору 1:2,5.

Почву с раствором хорошо перемешивают в течение 1 мин на встряхивателе или электромеханической мешалке и в суспензии (без отстаивания жидкости) измеряют рН с помощью рН-метра или иономера ЭВ-74. Для этого после

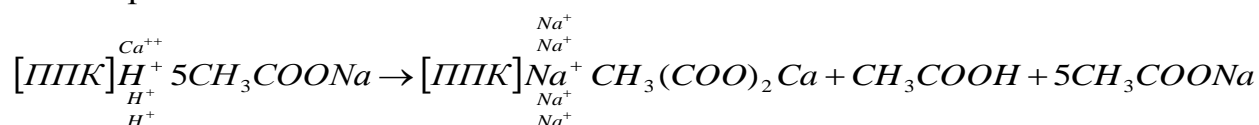
настройки прибора в стаканчик с суспензией почвы погружают измерительный электрод и солевой контакт электрода сравнения и спустя 1,5 мин измеряют рН.

Торфяные почвы по степени кислотности (рН в КС1) подразделяются на группы: I – сильнокислые (рН менее 4), II – среднекислые (рН 4,01 - 4,50), III – кислые (рН 4,51 - 5,0), IV – слабокислые (рН 5,01 - 5,50), V – близкие к нейтральным (рН 6,51 - 6,00), VI – нейтральные (рН 6,01 – 6,50), VII - слабощелочные (рН более 5,0).

Настройку рН-метра проводят по буферным растворам с рН 4,01, 6,86 и 9,18. Настройка прибора и техника определения рН даются в инструкциях к приборам.

### **Определение гидролитической кислотности по Каппену рН-метрическим методом в модификации ЦИНАО**

**Принцип метода.** Метод основан на определении гидролитической кислотности при обработке почвы 1 М раствором уксуснокислого натрия при соотношении почвы: раствор 1:2,5 для минеральных почв и 1:50 для торфяных с последующим определением кислотности в полученной суспензии по величине рН.



Согласно уравнению равновесие гидролиза уксуснокислого натрия смещается вправо, что приводит к образованию дополнительного количества уксусной кислоты, которую и определяют либо титрованием щелочью, либо рН-метрически.

При обработке почвы раствором уксуснокислого натрия в раствор переходит большее количество ионов водорода, чем при действии нейтральных солей (КС1). Гидролитически щелочная соль взаимодействует как с ППК, так и с почвенным раствором, поэтому гидролитическая кислотность больше обменной и является суммой актуальной и потенциальной кислотности. Схема определения гидролитической кислотности по Н.П.Ремезову представлена на рис.2.1.

Берут навеску 30 г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито с отверстиями диаметром 2 мм, пересыпают в банку или коническую колбу вместимостью 150 - 250 см<sup>3</sup> и приливают 75 см<sup>3</sup> 1м раствора уксуснокислого натрия (реактив 1). Содержимое взбалтывают в течение 1 мин и оставляют на сутки. На следующий день суспензию снова взбалтывают в течение 1 мин и определяют рН. Показания рН-метра снимают с точностью до сотых долей. Стекланный электрод при переносе из одной почвенной суспензии в другую дистиллированной водой не обмывают. При необходимости определения гидролитической кислотности в тот же день взбалтывание в течение 1 мин и последующее отстаивание до следующего дня можно заменить взбалтыванием в течение 1 ч. Настройку рН-метра проводят ежедневно в начале работы по трем буферным растворам с рН 4,01; 6,86; 9,18.

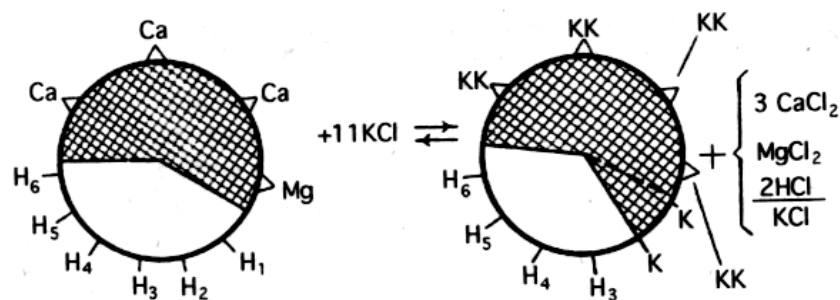


Рис. 2.1. Схема определения гидролитической кислотности по Н.П.Ремезову.

**Вычисление результатов анализа.** Величину гидролитической кислотности находят по величине рН, пользуясь данными табл. 12 или 13 (при анализе торфяных почв).

Таблица 12.– Перевод рН ацетатной вытяжки в единицы гидролитической кислотности для минеральных почв, мг-экв на 100 г почвы

рН суспензии	Сотые доли рН									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
6,0	17,3	16,9	16,6	16,2	15,8	15,5	15,2	14,9	14,5	14,2
6,1	13,9	13,6	13,3	13,1	12,8	12,5	12,2	12,0	11,7	11,5
6,2	11,2	11,0	10,8	10,5	10,3	10,1	9,84	9,64	9,44	9,23
6,3	9,04	8,83	8,65	8,45	8,28	8,11	7,92	7,76	7,59	7,41
6,4	7,28	7,11	6,97	6,81	6,69	6,53	6,38	6,25	6,11	5,98
6,5	5,85	5,73	5,61	5,48	5,37	5,25	5,14	5,03	4,92	4,82
6,6	4,71	4,61	4,52	4,42	4,32	4,23	4,14	4,05	3,96	3,82
6,7	3,79	3,71	3,63	3,56	3,48	3,40	3,33	3,26	3,19	3,13
6,8	3,05	2,99	2,92	2,86	2,80	2,74	2,68	2,62	2,57	2,52
6,9	2,46	2,41	2,35	2,31	2,25	2,21	2,16	2,11	2,07	2,02
7,0	1,98	1,94	1,90	1,86	1,82	1,78	1,74	1,70	1,67	1,63
7,1	1,60	1,56	1,53	1,50	1,46	1,43	1,40	1,37	1,34	1,31
7,2	1,28	1,26	1,23	1,20	1,18	1,15	1,13	1,10	1,08	1,06
7,3	1,03	1,01	0,99	0,97	0,95	0,93	0,91	0,89	0,87	0,85
7,4	0,83	0,81	0,80	0,78	0,76	0,75	0,73	0,72	0,70	0,68
7,5	0,67	0,66	0,64	0,63	0,61	0,60	0,59	0,58	0,56	0,55
7,6	0,54	0,53	0,52	0,51	0,49	0,48	0,47	0,46	0,45	0,44
7,7	0,43	0,43	0,42	0,41	0,40	0,39	0,38	0,37	0,37	0,36
7,8	0,35	0,34	0,33	0,33	0,32	0,31	0,31	0,30	0,29	0,29
7,9	0,28	0,28	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23
8,0	Менее 0,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-

По величине гидролитической кислотности можно определить полные дозы извести. Для этого величину гидролитической кислотности Нг, выраженную в м·экв в 100 г почвы, умножают на коэффициент 1,5. Доза  $\text{CaCO}_3$  т/га  $\text{Нг} \cdot 1,5$ .

Указанная формула получается в результате следующих расчетов. Для нейтрализации 1 м·экв кислотности (ионов  $\text{H}^+$ ) на 100 г почвы требуется 1

мг-экв CaCO<sub>3</sub> или 50 мг CaCO<sub>3</sub>, а на 1 кг - 500 мг CaCO<sub>3</sub>. Умножив эту величину на массу пахотного слоя 1 га почвы (3 000 000 кг) и разделив на 1 000 000 000 (для пересчета миллиграммов в тонны), получим:

$$\text{доза CaCO}_3 = \frac{H_z \cdot 500 \cdot 3000000}{1000000000} = 1,5$$

Например, Нг равна 5,23 м·экв в 100 г почвы, тогда доза CaCO<sub>3</sub> равна 5,23 x 1,5 = 7,8 т/га.

Таблица 13.– Перевод рН ацетатной вытяжки в единицы гидролитической кислотности для торфяных почв, м·экв на 100 г почвы

рН суспензии	Сотые доли рН									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
6,7	145	142	138	135	132	129	127	124	121	118
6,8	116	113	110	108	106	103	101	98,7	96,5	94,4
6,9	92,3	90,2	88,2	86,3	84,4	82,5	80,6	78,8	77,1	75,4
7,0	73,7	72,1	70,5	68,9	67,4	65,9	64,4	63,3	61,6	60,2
7,1	58,8	57,5	56,3	55,0	53,8	52,6	51,4	50,3	49,2	48,1
7,2	47,0	45,9	44,9	43,9	42,9	42,0	41,1	40,2	39,3	38,4
7,3	37,5	36,7	35,9	35,1	34,3	33,5	32,8	32,1	31,3	30,6
7,4	29,9	29,3	28,7	28,0	27,4	26,8	26,2	25,6	25,0	24,5
7,5	23,9	23,4	22,9	22,4	21,9	21,4	20,9	20,4	20,0	19,5
7,6	19,1	18,7	18,3	17,9	17,5	17,1	—	—		

### Определение гидролитической кислотности почвы по Каппену методом титрования

**Принцип метода.** Почву как и при определении гидролитической кислотности по Каппену рН-метрическим методом в модификации ЦИНАО обрабатывают 1М раствором уксуснокислого натрия при соотношении почвы: раствор 1:2,5 для минеральных почв и 1:50 для торфяных.

В результате реакций часть ионов натрия переходит из раствора в поглощающий комплекс; одновременно равновесие гидролиза уксуснокислого натрия смещается вправо, что приводит к образованию дополнительного количества уксусной кислоты (эквивалентного натрию, пошедшему на вытеснение ионов водорода), которое и определяют титрованием щелочью. По затраченной на титрование щелочи судят о величине кислотности почвы.

Таким образом, определение гидролитической кислотности – это определение суммы актуальной и потенциальной, т. е. всей почвенной кислотности, что необходимо знать, чтобы правильно рассчитать норму извести для ее нейтрализации. Результаты этого определения используют как для установления возможной эффективности известкования, так и для прогноза действия фосфоритной муки.

Навеску почвы 40 г помещают в колбу емкостью 250 - 300 мл и приливают в нее 100 мл 1 н. раствора уксуснокислого натрия (реактив 1). Содержи-

мое колбы взбалтывают в течение 1 ч, затем фильтруют через сухой складчатый фильтр, перенося на него как можно больше почвы.

Первые мутные порции фильтрата отбрасывают. 50 мл фильтрата пипеткой переносят в коническую колбочку на 150 - 200 мл, приливают туда же 2 - 3 капли фенолфталеина (реактив 2) и титруют на холоде 0,1 н. раствором щелочи (реактив 3) до не исчезающей в течение 1 мин слабо-розовой окраски.

**Вычисление результатов анализа.** Расчет проводят по формуле:

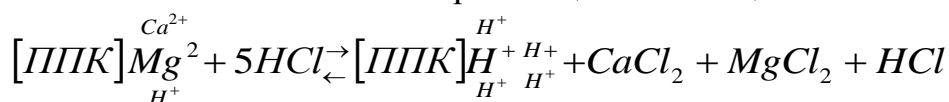
$$H = \frac{a \cdot 1,75 \cdot 100}{10 \cdot n}$$

где H - гидролитическая кислотность, мг · экв. на 100 г почвы; а - количество 0,1 н. щелочи, израсходованной на титрование; 10 - для перехода от числа миллилитров 0,1 н. щелочи к миллиэквивалентам (1 мл 0,1 н. щелочи отвечает 0,1 мг · экв. H-ионов); n - навеска почвы, соответствующая объему фильтрата, взятого для титрования; 100 - множитель для пересчета результатов на 100 г почвы; 1,75 - коэффициент; поправка на неполноту вытеснения ионов водорода при однократной обработке почвы уксуснокислым натрием (экспериментально установлено, что величина гидролитической кислотности в 1,5-2 раза больше определяемой при однократной обработке).

### Определение суммы поглощенных оснований по Каппену-Гильковицу

**Принцип метода.** Поглотительная способность почвы имеет важное значение для питания растений и взаимодействия между почвой и внесенными удобрениями. Поглощенные основания определяют реакцию почвенного раствора и питательный режим почвы в целом.

Метод основан на обработке почвы 0,1 М раствором HCl, при этом часть кислоты идет на вытеснение и нейтрализацию поглощенных оснований, а остаток ее учитывается титрованием 0,1 М раствором NaOH. По разности между взятым и оставшимся количеством HCl находят часть кислоты, которая израсходовалась на вытеснение и нейтрализацию поглощенных оснований:



На теххимических весах берут навеску почвы 20 г, помещают ее в колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> или бутылку на 500 см<sup>3</sup>, приливают из пипетки или бюретки 150 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора HCl (реактив 1). Колбу или бутылку закрывают пробкой и взбалтывают в течение 1 ч на встряхивателе и оставляют на 24 ч для взаимодействия кислоты с почвой. По истечении этого срока суспензию хорошо взбалтывают и фильтруют через складчатый фильтр. Первые мутные порции фильтрата отбрасывают или перефильтровывают.

Из полученного фильтрата берут пипеткой 50 см<sup>3</sup>, помещают в коническую колбу на 100 см<sup>3</sup>, кипятят 1 - 3 мин на газовой горелке или на электрической плитке, прибавляют 2 капли фенолфталеина (реактив 2) и горячий раствор титруют 0,1 М раствором гидроксида натрия (реактив 3) до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Сумму обменных оснований вычисляют по формуле:

$$S = \frac{(V - V_1)NV_3 \cdot 100}{V_2 \cdot m}$$

где  $S$  – сумма обменных оснований, м·экв в 100 г почвы;  $V$  – объем 0,1 М NaOH на титрование 50 см<sup>3</sup> 0,1 н. раствора HCl, взятого для приготовления вытяжки, см<sup>3</sup>;

$V_1$  – объем 0,1 н. раствора NaOH на титрование 50 см<sup>3</sup> вытяжки, см<sup>3</sup>;  $N$  – нормальность раствора NaOH, м·экв /см<sup>3</sup>;  $V_3$  – объем вытяжки; см<sup>3</sup>; 100 – коэффициент пересчета результатов анализа на 100 г почвы;  $V_2$  – объем вытяжки для титрования, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса почвы для приготовления вытяжки, г.

**Расчет степени насыщенности почв основаниями.** Результаты определения гидролитической кислотности и суммы поглощенных оснований используют для вычисления емкости поглощения ( $T$ ) в м·экв на 100 г почвы, и степени насыщенности оснований ( $V$ ) в %.

Емкость поглощения основаниями рассчитывается по формуле:

$$T = S + H_2,$$

где  $S$  – сумма поглощенных оснований;  $H_2$  – гидролитическая кислотность (т.е. сумма всех ионов  $H^+$ , находящихся в почве), мг · экв на 100 г почвы.

Емкость поглощения характеризует обменную поглотительную способность почвы, играющую важную роль при взаимодействии ее с удобрениями. Степень насыщенности почв основаниями ( $V$ ) показывает, какая часть емкости поглощения насыщена основаниями (%):

$$V = \frac{S \cdot 100}{T}$$

Степень насыщенности почв основаниями является важным показателем для обоснования известкования и внесения в почву разных форм извести.

### **Определение обменных кальция и магния методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии**

Метод основан на извлечении обменных оснований из почв 1 М раствором KCl при отношении почвы к раствору 1:2,5 с последующим определением кальция и магния методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии или фотоколориметрическим методом. Индексы обеспеченности почв кальцием и магнием приведены в табл. 14 и 15.

Таблица 14.– Градации по содержанию обменного кальция в почвах Беларуси, мг/кг

Группы по содержанию кальция	Минеральные почвы	Торфяно-болотные Почвы	Запасы в слое 0 - 25 см, т/га
1. Очень низкое	Менее 400	Менее 1200	Менее 1,2
2. Низкое	401 – 800	1201 – 2400	1,21 – 2,50
3. Среднее	801 – 1200	2401 – 3600	2,51 – 4,00
4. Повышенное	1201 – 1600	3601 – 4800	4,01 – 5,00
5. Высокое	1601 – 2000	4801 – 6000	5,01 – 6,00
6. Очень высокое	Более 2000	Более 6000	Более 6,00

Таблица 15.– Градации по содержанию обменного магния в почвах Беларуси, мг/кг

Группы по содержанию магния	Минеральные почвы	Торфяно-болотные почвы	Запасы в слое 0 -25 см, т/га
1. Очень низкое	Менее 60	Менее 200	Менее 200
2. Низкое	61 – 90	201 – 300	201 – 300
3. Среднее	91 – 150	301 – 450	301 – 500
4. Повышенное	151 – 300	451 – 900	501 – 1000
5. Высокое	301 – 450	901 – 1500	1001 – 1500
6. Очень высокое	Более 450	Более 1500	Более 1500

Отвешивают 30 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром 2 мм, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>. К пробе добавляют 75 см<sup>3</sup> 1 М КС1 с рН 5,6 - 6,0 и перемешивают почву встряхивателем или электромеханической мешалкой. Суспензию оставляют до следующего дня, затем перемешивают на мешалке 1 мин и отфильтровывают.

**Проведение анализа с использованием воздушно-пропан-бутанового пламени.** В химические стаканы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают пробы анализируемых вытяжек по 5 см<sup>3</sup>, приливают дозатором по 45 см<sup>3</sup> рабочего раствора хлористого стронция, содержащего 2,22 мг/см<sup>3</sup> Sr и перемешивают. Приготовленные растворы вводят в пламя горелки атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют оптическую плотность. Магний в этом случае определяют при повороте наконечника горелки на 30° относительно луча света лампы с полым катодом.

### **Определение обменного (подвижного) магния в почве фотоколориметрическим методом**

Приготовление вытяжки аналогично определению магния методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Пробы анализируемых вытяжек отбирают в конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Объем проб при анализе песчаных и супесчаных почв - 5 см<sup>3</sup>, суглинистых – 2 см<sup>3</sup>. К пробам приливают по 50 мл окрашивающего реактива и перемешивают. Затем при непрерывном перемешивании (медленно, в течение 10 – 15 с) приливают из бюретки 5 мл 2 М раствора КОН. Оптическую плотность полученного раствора при использовании поливинилового спирта измеряют не ранее чем через 5 минут и не позднее чем через 2 часа после прибавления раствора КОН. При использовании желатина оптическую плотность измеряют не ранее чем через 10 минут и не позднее чем через 1 час после прибавления КОН. Раствором сравнения при измерении оптической плотности служит нулевой раствор (см. приготовление рабочей шкалы образцовых растворов), не содержащий магния. Фотоколориметрирование проводят в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 3 см при 545 нм (желто-зеленый светофильтр).

Если фотоколориметрирование продолжается длительное время, нулевой раствор в кювете сравнения необходимо заменять свежеприготовленным не реже чем через 2 часа при использовании поливинилового спирта, и не реже чем через час при использовании желатина.

Содержание магния в анализируемых растворах находят по калибровочному графику непосредственно в м·эquiv на 100 г почвы или в мг/кг почвы, причем из полученных данных вычитают результаты холостого опыта со всеми реактивами, но без навески почвы. Если содержание магния в анализируемой пробе вытяжки слишком велико и выходит за пределы шкалы, определение повторяют, предварительно разбавив вытяжку 1 М КС1. Найденное затем по калибровочному графику содержание магния в почве увеличивают во столько раз, во сколько была разбавлена вытяжка.

Для приготовления окрашивающего реактива на магний 5 см<sup>3</sup> 1 М раствора хлористого кальция разбавляют примерно до 600 см<sup>3</sup> дистиллированной водой и затем прибавляют 12 см<sup>3</sup> 5%-ного раствора гидроксилamina, 25 см<sup>3</sup> разбавленного 1:4 триэталонамина, 50 мл 0,05%-ного титанового желтого и 5 см<sup>3</sup> 2%-ного поливинилового спирта или 0,5%-ного раствора спирта, или 10 см<sup>3</sup> 0,5%-ного раствора желатина, тщательно перемешивая смесь после прибавления каждого реактива. Затем доводят объем полученного раствора до 1 л дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор используют в день проведения анализа.

Для приготовления исходного образцового раствора 0,663 г оксида магния, доведенного до постоянной массы прокаливанием при 500<sup>0</sup>, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г и помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, прибавляют 10 см<sup>3</sup> 25%-ного раствора соляной кислоты и после растворения навески разбавляют примерно до 600 мл дистиллированной водой. В полученной смеси растворяют 75 г хлористого калия и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Полученный раствор хранят в хорошо закрытой склянке из химически устойчивого стекла. Раствор содержит 0,400 мг/см<sup>3</sup> магния.

Таблица 16.– Приготовление рабочей шкалы образцового раствора магния

№ колбы	Объем колб, мл	Объемы исходного образцового раствора Mg, мл		Содержание Mg в почве			
		проба вытяжки 2 см <sup>3</sup>	проба вытяжки 5 см <sup>3</sup>	проба вытяжки 2 см <sup>3</sup>		проба вытяжки 5 см <sup>3</sup>	
				мг/кг	м·эquiv	мг/кг	м·эquiv
1	100	0	0	0	0	0	0
2	100	2,5	1,0	25	0,206	10	0,082
3	100	5,0	2,0	50	0,412	20	0,162
4	100	7,5	3,0	75	0,618	30	0,247
5	100	10,0	4,0	100	0,824	40	0,329
6	100	12,5	5,0	125	1,03	50	0,412
7	100	15,0	6,0	150	1,23	60	0,494

8	100	20,0	8,0	200	1,65	80	0,658
---	-----	------	-----	-----	------	----	-------

При приготовлении рабочей шкалы образцовых растворов в мерные колбы вместимостью 100 мл берут пробы исходного образцового раствора в количествах, указанных в табл.2.6, и доводят объемы до метки раствором 1 М КС1. Из полученных растворов берут пробы, равные по объему пробам анализируемых вытяжек, помещают их в конические колбочки, окрашивают точно так же, как при анализе вытяжек из почвы, и фотоколориметрируют. По результатам фотоколориметрирования строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс содержание магния в почве, соответствующее данному раствору, а по оси ординат - оптическую плотность. Рабочую шкалу образцовых растворов готовят в день проведения анализов.