



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДВФУ)

ИНСТИТУТ МИРОВОГО ОКЕАНА (ШКОЛА)

ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ
Химия почвенных компонентов
Направление подготовки 06.03.02 Почвоведение
(Образовательной программы бакалавриата «Почвоведение»)
Форма подготовки очная

Владивосток
2023

Содержание

I. Перечень форм оценивания, применяемых на различных этапах формирования компетенций в ходе освоения дисциплины «Химия почвенных компонентов»	3-7
II. Текущая аттестация по дисциплине «Химия почвенных компонентов».....	8-43
III. Промежуточная аттестация по дисциплине «Химия почвенных компонентов»	43-51
IV. Шкала оценки уровня достижения результатов обучения для текущей и промежуточной аттестации по дисциплине «Химия почвенных компонентов»	52-55
Приложение 1 (справочное).....	56-58

I. Перечень форм оценивания, применяемых на различных этапах формирования компетенций в ходе освоения дисциплины «Химия почвенных компонентов»

№ п/п	Контролируемые разделы / темы дисциплины	Код и наименование индикатора достижения	Результаты обучения	Оценочные средства	
				Текущий контроль	промежуточная аттестация
1	Раздел 1. Химия твердой фазы почв	ПК-1.1 выбирает основные методы мониторинга объектов окружающей среды и оценки антропогенной нагрузки с учетом природно-климатических особенностей Дальнего Востока с целью сохранения плодородия почв	Знает: основные методы мониторинга объектов окружающей среды и оценки антропогенной нагрузки.	ПР-6 (лабораторная работа)	-
			Умеет: оценить антропогенную нагрузку с учетом природно-климатических особенностей Дальнего Востока.		
		Владеет: основными методами мониторинга объектов окружающей среды и оценки антропогенной нагрузки с учетом природно-климатических особенностей Дальнего Востока.			
		ПК-1.2 использует современную аппаратуру и	Знает: перечень современного оборудования для выполнения научно-исследовательских полевых и лабораторных работ при мониторинге объектов окружающей среды.		

		<p>оборудовани е для выполнения научно- исследовате льских полевых и лабораторны х работ при мониторинге объектов окружающе й среды</p>			
			<p>Умеет: использовать современную аппаратуру и оборудование для выполнения научно-исследовательских полевых и лабораторных работ при мониторинге объектов окружающей среды.</p>		
			<p>Владеет: навыками для выполнения научно-исследовательских полевых и лабораторных работ при мониторинге объектов окружающей среды.</p>		

2.	Раздел II. Химия жидкой фазы почв. Почвенные растворы	ПК-1.3 оценивает состояние объектов окружающе й среды и виды антропогенн ой нагрузки по результатам мониторинг овых исследовани й, с учетом природно- климатическ их особенносте й Дальнего Востока и современной нормативно- правовой базы в области	Знает: виды антропогенной нагрузки, влияющей на биоразнообразие и плодородие почв	УО-2 (коллоквиум) ПР-2 (контрольная работа)	
			Умеет: оценивать состояние объектов окружающей среды и виды антропогенной нагрузки по результатам мониторинговых исследований.		

		охраны окружающей среды с целью сохранения	Владеет: методикой оценки состояния объектов окружающей среды по результатам мониторинговых исследований, с учетом природно-климатических особенностей Дальнего Востока и современной нормативно-правовой базы.		
3.	Экзамен				ПР-1 (тест)
4.	Раздел III. Химия межфазовых взаимодействий	ПК-5.1 - Формулирует цель и задачи научных исследований	Знает: цель и задачи научных исследований	ПР-6 (лабораторная работа)	
			Умеет: сформулировать цель и задачи научных исследований.		
			Владеет: навыками для формулирования цели и задач научных исследований		
		ПК-5.2. Решает задачи научных исследований с помощью современной аппаратуры, оборудования, информационных технологий	Знает: возможности использования современной аппаратуры, оборудования, информационных технологий		
			Умеет: использовать современную аппаратуру, оборудование, информационные технологии		
			Владеет: навыками использования современной аппаратуры, оборудования, информационных технологий		

		ПК-5.3. оценивает биогеохими- ческие циклы с помощью современной аппаратуры, оборудовани- я, информацио- нных технологий для решения конкретных задач научных исследовани- й	Знает: принципы работы биогеохимических циклов.		
			Умеет: оценивать взаимосвязи внутри биогеохимических циклов с помощью современной аппаратуры, оборудования, информационных технологий для решения конкретных задач научных исследований		
			Владет: навыками необходимыми для оценки компонентов биогеохимических циклов с помощью современной аппаратуры, оборудования, информационных технологий для решения конкретных задач научных исследований.		
5.	Экзамен				ПР-1 (тест)

* Рекомендуемые формы оценочных средств:

- 1) собеседование (УО-1), коллоквиум (УО-2); доклад, сообщение (УО-3); круглый стол, дискуссия, полемика, диспут, дебаты (УО-4); и т.д.
- 2) тесты (ПР-1); контрольные работы (ПР-2), эссе (ПР-3), рефераты (ПР-4), курсовые работы (ПР-5), научно-учебные отчеты по практикам (ПР-6); лабораторная работа (ПР-7); портфолио (ПР-8); проект (ПР-9); деловая и/или ролевая игра (ПР-10); кейс-задача (ПР-11); рабочая тетрадь (ПР-12) и т.д.
- 3) тренажер (ТС-1); и т.д.

II. Текущая аттестация по дисциплине «Химия почвенных компонентов»

Текущая аттестация студентов по дисциплине «Химия почвенных компонентов» проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной.

Текущая аттестация по дисциплине «Химия почвенных компонентов» проводится в форме выполнения лабораторных работ, написания отчета по темам лабораторных работ, коллоквиумов, контрольных работ. Оценивание фактических результатов обучения студентов осуществляется ведущим преподавателем.

При этом дается характеристика процедуры оценивания в привязке к используемым оценочным средствам.

1. Лабораторные работы

1.1 Комплект типовых заданий для выполнения лабораторных работ (по темам).

Раздел I. Изучение состава и свойств почвенно-поглощающего комплекса.

Тема 1. Актуальная кислотность почв, способы ее оценки.

1.1 Потенциометрическое определение актуальной кислотности, определение рН водной суспензии

При определении рН существенное значение имеет соотношение между навеской почвы и количеством воды, взятой для приготовления суспензии. Почвенные суспензии не отличаются высокой буферностью, поэтому каждое дополнительное разбавление изменяет величину рН. Понятно, что при очень большом разбавлении рН суспензии практически окажется равным рН дистиллированной воды. Решением второго международного конгресса почвоведов было принято измерять рН водных вытяжек и суспензий при отношении почва : вода как 1 : 2,5.

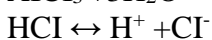
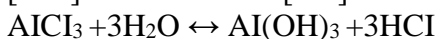
Выполнение определения

Взвешивают 10 г воздушно-сухой почвы и переносят в фарфоровый стаканчик емкостью 50 мл., прибавляют туда 25 мл. дистиллированной воды и взбалтывают стеклянной палочкой в течении 1 мин. После взбалтывания суспензии дают осесть крупным частицам почвы и через несколько минут (15 мин.) приступают к измерению рН на потенциометре (рН метре). В стаканчик с суспензией погружают электроды и через 60 сек. снимают показания с электронной шкалы прибора. После измерения вынимают электроды из суспензии, ополаскивают дистиллированной водой, слегка сушат их фильтровальной бумагой и опускают в очередную суспензию для измерения и т.д..

Тема 2. Обменная кислотность почв, способы ее оценки.

2.1 Определение обменной кислотности по методу Соколова.

Увеличение концентрации H^+ протонов при взаимодействии почвы с растворами нейтральных солей может происходить не только за счет перехода в раствор обменного водорода, но и иона Al^{+3}



Таким образом обменный алюминий, вытесненный из почвенного поглощающего комплекса катионами калия, в почвенном растворе образует дополнительное количество активных протонов H^+ , за счет диссоциации соляной кислоты, образовавшейся в результате гидролиза соли $AlCl_3$.

При исследовании почв часто проводят отдельное определение обменной кислотности, связанной с обменным водородом и обменным алюминием. В этом случае титруют две порции фильтрата. В одной порции фильтрата оттитровывают ионы H^+ , вытесненные из почвенного поглощающего комплекса и плюс ионы H^+ , образовавшиеся в результате гидролиза $AlCl_3$ (т. е.

общую обменную кислотность), а во вторую порцию фильтрата добавляют NaF, который связывает алюминий в комплекс

$AlCl_3 + 6NaF \leftrightarrow Na_3AlF_6 \downarrow$ т.е. не дают соли $AlCl_3$ гидролизаться и образовать дополнительную кислотность. В этой порции фильтрата остаются протоны H^+ , вытесненные из ППК, их и оттитровывают.

Содержание алюминия, перешедшего в раствор при обработке почвы раствором KCl, рассчитывают по разнице между первым и вторым титрованием. Метод определения Al^{+3} косвенный, о количестве его судят по количеству протонов H^+ , образовавшихся при гидролизе соли $AlCl_3$. Этот метод был предложен Соколовым.

Выполнение определения

На технических весах отвешивают 100 г почвы, подготовленной к анализам, и помещают в колбу емкостью 500 мл. Приливают 250 мл 1н раствора KCl, взбалтывают на ротаторе 1 час, затем фильтруют через сухой беззольный фильтр (желательно средней плотности, т.е. с белой лентой).

Берут пипеткой две пробы прозрачного фильтрата по 50 мл каждая и помещают в конические колбочки емкостью 250 мл. Содержание обеих колбочек нагревают до кипения для удаления CO_2 .

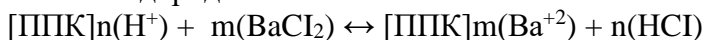
В одну из колбочек прибавляют 2 - 3 капли фенолфталеина и титруют горячий раствор 0,02 н раствором NaOH до слабо - розовой окраски не исчезающей в течение 1 минуты. Пошедшее на титрование этой пробы количество щелочи соответствует суммарному содержанию H^+ и Al^{+3} , т.е. общей обменной кислотности.

В другую колбочку прибавляют 3 мл 3,5% раствора NaF для связывания Al. Содержание колбочки хорошо перемешивают, дают осадку отстояться примерно 5 минут и титруют той же щелочью, что и первую пробу. Этим титрованием узнают количество H^+ , перешедшего в раствор из ППК. По разности миллилитров титрованного раствора NaOH, затраченных на первое и второе титрование, находят содержание водородных ионов эквивалентных подвижному алюминию. Обычно на второе титрование щелочи расходуется меньше, чем на первое. Когда подвижного алюминия в почве нет, на второе и первое титрование расходуется одинаковое количество щелочи. Количество обменного водорода и алюминия вычисляют в мл.эquiv. на 100 г почвы.

Пример вычисления: $(10,2 - 6,5) * 0,02 * 5 = 0,44$ мл.эquiv. Al на 100 г почвы 6,5 * 0,02 * 5 = 0,65 мл.эquiv. H^+ на 100 г почвы, где 10,2 – количество мл. щелочи пошедшее на титрование первой порции фильтрата, 6,5 – количество мл. щелочи пошедшее на титрование второй порции фильтрата, 0,02 – нормальность щелочи NaOH, 5 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

2.2 Определение обменной кислотности по методу Гедройца .

Обменный водород вытесняют из ППК многократной обработкой почвы 1 н раствором $BaCl_2$ до полного вытеснения H^+ ионов, способных к обмену в условиях опыта, т.е. при рН = 6,5. Обменный водород вытесняется по схеме:



Перешедшие в раствор H^+ ионы определяют титрованием щелочью. Метод позволяет получить прямые данные количественного содержания обменного водорода без применения условного множителя на неполноту его вытеснения. Содержание обменного водорода, т.е. величина обменной кислотности, характеризует ненасыщенность почв основаниями и служит показателем степени оподзоливания почв.

Выполнение определения

1-10 г почвы, подготовленной к анализу, помещают в стакан емкостью 100 – 150 мл, приливают небольшое количество 1 н. раствора $BaCl_2$, перемешивают и после непродолжительного отстаивания декантируют через плотный фильтр (синяя лента), постепенно перенося на него почву. Фильтрат собирают в колбу емкостью 500 мл. Когда объем фильтрата будет равен 300–400 мл, приступают к титрованию первой порции фильтрата. В фильтрат прибавляют 10–15 капель индикатора бромтимолового синего и титруют 0,02 н. раствором NaOH до появления синей окраски. Поскольку окраска индикатора быстро исчезает, прибавляют еще 1 - 2 капли щелочи, чтобы удостовериться в окончании титрования.

Если на титрование идет больше 1 мл щелочи, продолжают промывание почвы раствором BaCl_2 , при этом предварительно выливают из колбы оттитрованную первую порцию фильтрата, ополаскивают колбу 2 раза раствором хлорида бария. Когда объем фильтрата опять достигнет 300 - 400 мл титрование повторяют при тех же условиях, что и в первый раз. Промывание почвы хлоридом бария продолжают до тех пор, пока количество щелочи NaOH пошедшее на титрование новой порции фильтрата не будет превышать объема 1 мл.

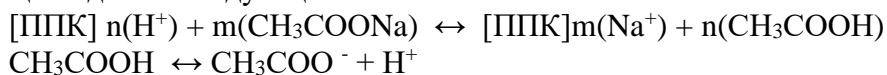
Суммируют количество NaOH , затраченного на титрование всех порций фильтрата, и на основании полученной величины вычисляют содержание H^+ в почве.

Пример вычисления: $(10,2+4,6+0,7) * 0,02 * 10 = 3,1$ мл.экв на 100 г почвы, где $(10,2+4,6+0,7)$ – суммарное количество щелочи пошедшее на титрование трех порций фильтрата, 0,02 – нормальность щелочи NaOH , 10 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

Тема 3. Гидролитическая кислотность почв, способы ее оценки

3.1. Определение гидролитической кислотности по Каллену

Гидролитическая кислотность определяется при взаимодействии почвы с растворами гидролитически щелочных солей, чаще всего в анализе почв используют уксуснокислый натрий. Реакция идет по следующей схеме:



Образовавшуюся уксусную кислоту титруют раствором NaOH и таким образом определяют количество ионов водорода, соответствующих гидролитической кислотности, т.е. потенциальной кислотности почв.

Уксуснокислый Na , как соль сильного основания и слабой кислоты в водном растворе гидролизует с образованием OH^- , вследствие чего раствор, с которым взаимодействует почва имеет щелочную реакцию. В условиях щелочной среды в раствор переходят не только ионы H^+ , обуславливающие обменную кислотность (ионы диффузного слоя противоионов), но и ионы водорода, прочносвязанные, находящиеся на границе с потенциалопределяющим слоем. Многие почвы, не имеющие обменной кислотности, обнаруживают гидролитическую. Эта кислотность менее вредна для растений, так как ионы H^+ гидролитической кислотности отличаются малой подвижностью и поэтому не вызывают сильного подкисления почвенного раствора.

В естественных условиях крайне редко возникают условия, когда может возникнуть гидролитическая кислотность, для этого необходимо значительно сдвинуть рН почвенного раствора в щелочную сторону.

Тем не менее, величина гидролитической кислотности дает представление об общем содержании в почве поглощенных ионов H^+ , что служит показателем ненасыщенности почв основаниями. Эту величину используют при вычислении емкости поглощения кислых почв и при установлении доз извести при известковании.

Выполнение определения

На технических весах отвешивают 40 г воздушно-сухой почвы, подготовленной к анализу. Навеску помещают в колбу емкостью 250 мл, приливают 100 мл 1н раствора CH_3COONa и взбалтывают на ротаторе в течение 1 часа. Раствор фильтруют через сухой складчатый фильтр (с белой лентой), берут пипеткой 50 мл прозрачного фильтрата, помещают в коническую колбочку емкостью 250 мл, прибавляют 2-3 капли фенолфталеина и титруют 0,1 н раствором NaOH до слабо розовой окраски.

Гидролитическую кислотность вычисляют в мл экв. на 100 г почвы.

$N * A * K * 1,75$, где N – нормальность щелочи, A – количество мл щелочи пошедшее на титрование, K – коэффициент пересчета на 100 г почвы, 1,75 – условный коэффициент неполноты вытеснения (при однократной обработке почвы уксуснокислым натрием поглощенный водород вытесняется не полностью, поэтому умножают на этот коэффициент).

3.2 Расчет доз извести.

В России расчет доз извести проводят по общей потенциальной (гидролитической) кислотности или по ее доле. Потребность почв в извести рассчитывают по уравнению: $\text{ППИ, т/га} = 63810010101050 \cdot \text{H} \cdot \text{h} \cdot \text{p} \cdot \text{общ}$, где $\text{H}_{\text{общ}}$ – общая потенциальная (гидролитическая)

кислотность, ммоль (экв)/100 г почвы; 108 – площадь одного гектара, выраженная в см², h – мощность слоя, см; ρ – плотность почвы, г/см³; 50 – молярная масса эквивалента карбоната кальция (1/2CaCO₃), г/моль, 10³ – перевод моль в ммоль, 10⁶ – перевод граммов в тонны, 100 – перевод величины общей потенциальной кислотности, выраженной в ммоль(экв)/100 г почвы в ммоль(экв)/г почвы.

Тема 4. Показатели и способы оценки катионообменных свойств почв.

4.1 Определение обменных оснований по методу Гедройца.

Вытеснение обменных оснований аммонийным ионом 1 н раствора NH₄Cl протекает по схеме:



Образующиеся хлориды кальция, магния (возможно калия, натрия) хорошо растворимы, поэтому они переходят в раствор в процессе вытеснения. Метод считается наиболее пригодным для почв, насыщенных основаниями. Если почвы не насыщены основаниями, в раствор переходят полуторные оксиды, которые осложняют определение обменных катионов. В растворе кроме обменных Ca⁺² и Mg⁺² часто определяют обменные K⁺ и Na⁺.

Выполнение определения

На аналитических весах отвешивают 2 - 20 г почвы подготовленной к анализу и помещают в химический стакан емкостью 100 мл. К навеске почвы приливают такое количество 1н раствора NH₄Cl (рН = 7), чтобы раствор покрыл почву слоем в 1 см. Почву перемешивают с раствором, дают осесть на дно и декантируют суспензию через беззольный фильтр с белой лентой. Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 500 мл. После того как фильтрата соберется половина колбы, производят первую пробу на полноту вытеснения катионов. Для этого в чистую пробирку собирают 2-3 мл. фильтрата из под воронки, прибавляют туда 1мл хлоридно-аммиачного буфера рН = 10, несколько капель 5% водного раствора гидроксилamina солянокислого и несколько кристалликов индикатора хромогена черного. Синяя окраска показывает отсутствие в пробе Ca⁺² и Mg⁺². В этом случае прекращают обработку почвы раствором NH₄Cl, доводят объем раствора в мерной колбе дистиллированной водой до метки, перемешивают и определяют в аликвотных частях его содержание обменного кальция и магния, а также других катионов, если это требуется. Обменные катионы кальция и магния чаще всего в анализе почв определяют комплексонометрическим методом.

Комплексонометрическое определение кальция по индикатору флуорексону

Выполнение определения

После перемешивания фильтрата берут пипеткой 25-50 мл фильтрата и помещают в конические колбы на 250 мл. прибавляют 2-3 капли 1% раствора Na₂S и 1-2 мл. 5% раствора гидроксилamina солянокислого и перемешивают. И сульфид натрия, и гидроксилamin вносят в раствор для связывания и маскировки двухвалентных катионов Mn⁺², Ba⁺² и др., которые могут быть оттитрованы вместе с кальцием и завьсят результаты анализа.

Затем раствор разбавляют дистиллированной водой примерно до 100 мл, чтобы снизить концентрацию кальция в растворе, после чего приливают 20 мл. 20 % раствора NaOH или KOH, чтобы довести рН до 12,5. Снова перемешивают раствор, проверяют по индикаторной бумаге рН, вносят 30 -50 мг. (на кончике шпателя) сухой смеси флуорексона смешанного с KCl и перемешивают. Раствор становится желтоватым с интенсивной зеленой флуоресценцией. Титруют раствор 0,0125 м раствором комплексона III до оранжево-розовой окраски. Количество мл, пошедшего на титрование комплексона III используют для расчетов содержания кальция.

Вычисляют содержание Ca сначала в %

$$\text{Ca}\% = \frac{A * V * T_{\text{Ca}} * 100}{\Gamma * V_1}$$

А - мл. комплексона пошедшего на титрование
 Т_{Ca} - титр комплексона по Ca (для 0,0125 м раствора он равен 0,001002/2)
 V - объем всего фильтрата
 V₁ - объем аликвоты
 Г - навеска почвы
 Затем пересчитывают % в мл экв, %Ca * 1000 : экв масса Ca.

Определение магния по разности

Выполнение определения

После перемешивания фильтрата берут такую же аликвотную часть, как и для определения кальция, помещают ее в коническую колбу емкостью 250 мл. прибавляют 2-3 капли 1% раствора сульфида натрия 1-2 мл. 5% раствора гидроксилamina солянокислого, перемешивают и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл или больше (для уменьшения концентрации раствора). Приливают 10 мл буферного раствора с рН 10, перемешивают, проверяют рН по индикаторной бумаге (рН должен быть равен 10) и вносят 30 -50 мг. металлоиндикатора хромогена черного. Снова перемешивают и титруют раствор комплексонем той же молярности. Титрование ведут до изменения окраски раствора из фиолетовой в синюю. Содержание магния рассчитывают по разности:

$$\text{Mg \%} = \frac{(б-а) * T_{\text{Mg}} * V * 100}{Г * V_1}$$

б - количество комплексона, пошедшего на титрование суммы кальция и магния (второе титрование).

а - количество комплексона, пошедшее на титрование кальция (первое титрование)

T_{Mg} - титр комплексона по магнию (для 0,0125 м раствора он равен 0,000608/2)

Г - навеска почвы

V₁ - объем взятой на титрование аликвоты

V - общий объем фильтрата

Также, как и в первом случае, т. е. при расчете кальция, процентное содержание магния переводим в мл.экв.

%Mg * 1000 * экв масса Mg

4.2 . Определение обменных оснований по методу Шолленберга

Вытеснение обменных катионов 1н раствором CH₃COONH₄ происходит по схеме:
 $[ППК]Ca^{+2}, Mg^{+2} + n(NH_4^{+}) + n(CH_3COO^{-}) \leftrightarrow [ППК]n(NH_4^{+}) + Ca^{+2} + Mg^{+2} + n(CH_3COO^{-})$

Ацетат аммония как вытеснитель удобен в том отношении, что при взаимодействии с кислыми (ненасыщенными основаниями) почвами, имеющими в коллоидном комплексе обменный водород, образуется слабая уксусная кислота, не оказывающая сильного разрушающего действия на почву и потому полученная солевая вытяжка не содержит много полоторных окислов и других мешающих определению Ca+2 и Mg+2 примесей.

В полученной вытяжке кальций и магний определяют комплексонометрически, а натрий и калий (если требуется) пламеннофотометрическим методом.

Выполнение определения

Отвешивают на аналитических весах 2 -20 г почвы, растертой и просеянной. Глинистые и богатые гумусом почвы берут в количестве 2 -2,5 г, супесчаные и песчаные – в количестве 20 г и больше.

Вытеснение обменных катионов 1 н раствором CH₃COONH₄ (рН = 7) производят тем же способом, как и хлоридом аммония, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 500 мл. По окончании вытеснения обменных катионов (пробу на полноту вытеснения обменных катионов производят не ранее, как соберут фильтрат в объеме немного больше половины мерной колбы,

пробу делают хромогеном черным), доводят объем раствора в мерной колбе дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Для комплексонометрического определения кальция и магния необходимо предварительно разрушить ацетат-анион и те органические вещества, которые перешли в вытяжку. С этой целью берут аликвотную часть раствора из мерной колбы, помещают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха.

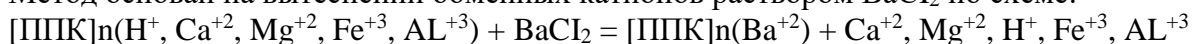
Сухой остаток подсушивают, а затем прокаливают в муфельной печи при температуре 450-500°С.

Белый прокаленный остаток в чашке растворяют в нескольких миллилитрах 10% раствора HCl, тщательно растирая его стеклянной палочкой. Желательно, полученный раствор профильтровать, собирая фильтрат и промывные воды в мерную колбу (лучше на 200 или 250 мл), так как если взять меньшую фильтрата может не хватить на титрование повторностей. Чашку и фильтр промывают горячей дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, присоединяя эту воду к фильтрату. Фильтрат в мерной колбе доводят до метки и берут из нее аликвоты на титрование кальция и магния в конические колбы емкостью 250 мл.

Кислый раствор аликвотной части, содержащий вытесненные из почвы обменные кальций и магний, нейтрализуют по бумажке конго красного, а дальше поступают так же, как при титровании кальция и магния в вытяжке NH₄Cl.

4.3 Определение стандартной емкости катионного обмена по методу Бобко-Аскинази в модификации Алешина.

Метод основан на вытеснении обменных катионов раствором BaCl₂ по схеме:



Барий используют в качестве вытеснителя по той причине, что он не содержится в больших количествах в почвах, обладает значительной энергией поглощения и легко определяется при вытеснении его из почвы. Бобко и Аскинази разработали этот метод для определения емкости поглощения ненасыщенных основаниями почв. Грабов и Уварова ввели предварительное разрушение карбонатов в карбонатных почвах, кроме того для вытеснения применили забуференный раствор этой соли с pH 6,5.

Применение забуференного раствора облегчает определение емкости поглощения, поскольку для вытеснения обменных катионов затрачивается сравнительно небольшое количество хлорида бария. Если почва содержит карбонаты, то навеску почвы обрабатывают 2-3 раза 0,2 н раствором HCl, после чего промывают 0,05 н раствором HCl до потери реакции на кальций. В ненасыщенных, некарбонатных почвах обработку кислотой не проводят.

Выполнение определения

5 -10 г почвы, подготовленной к анализам и взвешенной на аналитических весах, помещают в химический стакан и обрабатывают многократно (методом декантации) небольшим количеством забуференного раствора BaCl₂, постепенно перенося почву на фильтр и продолжая насыщать ее барием на воронке. Насыщение ведут до тех пор, пока окраска пробы фильтрата от индикатора бромтимолового синего не перестанет заметно отличаться от окраски того же индикатора в пробе исходного раствора BaCl₂. Обычно для полного насыщения барием 5 г почвы – требуется пропустить через нее 300 -400 мл. раствора BaCl₂.

После насыщения почву отмывают дистиллированной водой от избытка хлорида бария, механически задержанного почвой. Реакцию на хлор проводят 1% раствором AgNO₃. наличие белого осадка или опалесценции, свидетельствует о присутствии хлора.

Промывание почвы водой следует проводить очень внимательно, так как вода может разрушить почвенные коллоиды и тогда произойдет потеря части навески. При первых признаках помутнения фильтрата, промывание следует продолжить этиловым спиртом, до потери реакции на хлор.

После промывки фильтра с навеской почвы водой фильтр на воронке оставляют на ночь для подсушивания. Затем его помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл. В колбу из

бюретки приливают 100 мл. титрованного 0,05 н. раствора H_2SO_4 , в течении 5 мин содержимое колбы взбалтывают круговыми движениями и фильтруют через плотный фильтр (синяя лента). Затем из фильтрата берут аликвоту 25 мл и помещают в коническую колбу 100 мл и титруют 0,05 н. раствором NaOH. Титрование проводят с индикатором фенолфталеином до слабо розовой окраски. Параллельно проводят контрольное титрование 25 мл 0,05 н. раствора серной кислоты, используемого для вытеснения из почвы Ba^{+2} . Расчет стандартной емкости катионного обмена проводят по уравнению:

$$EKO = \frac{(V1 - V2) \times N \times V_0 \times 100}{Val. \times m} \quad \text{мг-экв на 100 г почвы}$$

V1 – объем раствора NaOH, пошедшего на титрование 25 мл исходного раствора серной кислоты.

V2 – объем раствора NaOH, пошедшего на титрование аликвоты анализируемого раствора.

N – нормальность NaOH

V_0 – общий объем добавленной к почве 0,05 н. раствора серной кислоты.

Val. – объем аликвоты анализируемого раствора

m – масса навески почвы.

Тема 5. Определение кислотно-основной буферности почв.

5.1 Определение кислотно-основной буферности почв по Ремезову

Метод основан на поэтапной обработке почвы дробными титрованными дозами кислоты или щелочи с измерением через 24 часа, т. е. после установления равновесия. Он позволяет изучать буферность почв в интервале pH от 1,5 до 12.

Выполнение определения

Навески почвы по 10 г помещают в ряд конических колб на 100 мл, обрабатывают вначале 1н раствором $CaCl_2$, приливая в каждую колбу по 25 мл, а затем добавляют возрастающее количество 0,04 н $Ca(OH)_2$. В первую колбу щелочь не приливают, она служит для определения pH солевой суспензии, во вторую добавляют 5 мл, затем увеличивая объем щелочи в последующих колбах на 5 мл до 30 мл. После взбалтывания и настаивания в течение 24 ч измеряют pH. По результатам измерения строят кривые потенциометрического титрования буферности. По оси ординат откладывают величины pH, по оси абсцисс – количество $Ca(OH)_2$. От точки пересечения кривой, соединяющей найденные величины pH, опускают прямую, перпендикулярную горизонтальной оси. Точка пересечения этой линии с горизонтальной осью будет соответствовать тому количеству щелочи, которое следует прибавить, чтобы сделать ее ненасыщенной при избранном pH, т. е. величине кислотности почвы при данной реакции среды. Она может быть дифференцирована на обменную в интервале pH до 6,3 и гидролитическую кислотность в интервале от pH сол. До pH 8,0.

Рассчитывают следующим образом. Полученное количество щелочи умножают на поправку к титру для пересчета на точный 0,04 н раствор $Ca(OH)_2$ и затем делят на 2,5. Полученный результат будет соответствовать величине кислотности в мл.моль-экв на 100г почвы.

При определении кислотного воздействия на почву используют принцип О.Аррениуса для кислотного плеча буферности. Кривые потенциометрического титрования кислотной буферности строят в координатах: по оси ординат откладывают значения pH, а по оси абсцисс- объемы прибавляемой кислоты.

Буферность почв, также, как и почвенную кислотность, оценивают по экстенсивным и интенсивным показателям.

Экстенсивный показатель или общая буферность– это общее количество кислоты или основания, которое нужно добавить к суспензии почвы или к вытяжке из почвы при заданном разбавлении для того, чтобы сместить значение pH от начальной точки титрования (pH НТТ) до некоторого заданного конечного значения, которое определяется целью и задачами исследования.

Каждый почвенный образец при прочих равных условиях характеризуется одним единственным показателем общей буферности. Этот показатель измеряется в молях эквивалентов кислоты или основания на единицу массы почвы.

Интенсивный показатель или интенсивность буферности рассчитывают по уравнению:

$$\beta = dC_i/dpH,$$

где β – интенсивность буферности, dC_i – количество добавляемой кислоты (СА) или основания (СВ), dpH – изменение рН, которое при этом произошло. В экспериментальных условиях интенсивность буферности рассчитывают по уравнению:

$$\beta = \Delta C_i/\Delta pH,$$

где ΔC_i – количество добавленного в условиях опыта реагента, ΔpH – реальное измеренное изменение рН в системе, которое произошло после добавления кислоты или основания.

Тема 6. Определение точки нулевого протонного заряда.

6.1 Потенциометрическое титрование щелочного крыла.

На границе раздела твердофазных компонентов почвы и почвенного раствора можно выделить серию адсорбционных поверхностей, обусловленных наличием соответствующих плотностей заряда.

σ_0 – плотность заряда, обусловленная изоморфным замещением и создающая постоянный заряд, как правило отрицательный (-).

σ_H – плотность чистого протонного заряда, связанная с адсорбцией протонов и формирующая рН-зависимый заряд, при этом он может быть (-), (+), (0) в зависимости от рН и свойств поверхности минерала.

$\sum \sigma_0 + \sigma_H = \sigma_{in}$ – следствие внутренних, присущих данному веществу свойств, таких как степень изоморфных замещений и количество функциональных групп, которые могут взаимодействовать с протоном.

σ_{is} – плотность заряда, обусловленная образованием внутрисферных комплексов. Величина может быть (-), (+), (0).

σ_{os} – плотность заряда, обусловленная образованием внешнесферных комплексов. Величина может быть (-), (+), (0).

$$\sigma_r = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os}$$

Поскольку почвы электронейтральны заряд частицы σ_r нейтрализуется ионами противоположного знака, расположенными в диффузном слое σ_d , тогда $\sigma_r + \sigma_d = 0$.

Точка нулевого заряда поверхности минерала – это значение рН, при котором одна или несколько плотностей принимают нулевое значение.

$pH_{pzc} = pH$, при котором $\sigma_r = -\sigma_d = 0$. Если значение $pH \geq pH_{pzc}$, то $\sigma_r \leq 0$ и почва проявляет катионнообменную способность. Если значение $pH \leq pH_{pzc}$, то $\sigma_r \geq 0$ и почва проявляет анионообменную способность. Значение рН, при котором $\sigma_H = 0$ называют pH_{pznpc} . В отсутствие внутрисферных поверхностных комплексов (специфической адсорбции) $pH_{pzc} = pH_{pznpc}$.

Выполнение определения

1. Откалибровать по буферным растворам рН-метр.
2. Взвесить на аналитических весах навеску почвы, поместить ее в химический стаканчик емкостью 50-100мл.
3. Прилить цилиндром 20 мл 1М раствора NaCl, опустить в стакан магнит и поставить на магнитную мешалку на 3 мин.
4. Снять стакан с мешалки и измерить рН. Полученный результат записать в таблицу 1, в графу 3.

**Определение величины положительного заряда
(титрование почвенной суспензии 1М раствором NaOH)**

Добавлено 1 М раствора NaOH, мл	Концен- трация OH ⁻ в исходном растворе, моль/л	рН равно- весного раствора	рОН равно- весного раствора	Концен- трация OH ⁻ в равновес- ном растворе, моль/л	Поглощено OH ⁻	
					$\frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$\frac{\text{ммоль}(-)}{100\text{г}}$
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
0						
0,05						
0,10						
0,15						

5. Добавить к почвенной суспензии 0,05 мл. NaOH и опять размешать на магнитной мешалке в течение 3 мин, и опять измерить рН, записав полученные данные в графу 3 таблицы 1.

6. Повторить эту операцию еще дважды, каждый раз добавляя к суспензии 0,05 мл 1М раствора NaOH. Измеренные значения занести в графу 3 таблицы 1.

6.2 Потенциометрическое титрование кислотного крыла.

Выполнение определения

1. Откалибровать по буферным растворам рН-метр.
2. Взвесить на аналитических весах навеску почвы, поместить ее в химический стаканчик емкостью 50-100мл.
3. Прилить цилиндром 20 мл 1М раствора NaCl, опустить в стакан магнит и поставить на магнитную мешалку на 3 мин.
4. Снять стакан с мешалки и измерить рН. Полученный результат записать в таблицу 2, в графу 3.
5. Добавить к почвенной суспензии 0,05 мл. HCl и опять размешать на магнитной мешалке в течение 3 мин, и опять измерить рН, записав полученные данные в графу 3 таблицы 2.
6. Повторить эту операцию еще дважды, каждый раз добавляя к суспензии 0,05 мл 0,1М раствора HCl. Измеренные значения занести в графу 3 таблицы 2.

**Определение величины отрицательного заряда
(титрование почвенной суспензии 0,1 М раствором HCl)**

Добавлено 0,1 М раствора HCl, мл	Концентрация H ⁺ в исходном растворе, моль/л	рН равно- весного раствора	Концентрация H ⁺ в равновес- ном растворе, моль/л	Поглощено H ⁺	
				$\frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$\frac{\text{ммоль}(+)}{100\text{г}}$
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
0					
0,05					
0,10					
0,15					

6.3 Графическое выражение точки нулевого протонного заряда почв.

1. Рассчитать концентрацию OH⁻ иона (величина + заряда) и концентрацию H⁺ иона (величина – заряда по данным титрования суспензии).

2. Результаты расчетов занести в таблицу 1 и 2.
3. Построить график титрования по данным таблицы 1 и 2. , откладывая по оси X значения рН, по оси Y в положительной части (выше оси X) количество моль-экв./100 г почвы OH^- (взяв данные из табл. 1) и в отрицательной части (ниже оси X) значения моль-экв./100г почвы H^+ (взяв данные в табл. 2).
4. На построенный график кривой титрования нанесите кривые титрования пробы с растворами NaCl других концентраций (1M, 0,1M, 0,01M NaCl).
5. Найти точку пересечения кривых титрования, определить рН точки пересечения, которая и будет точкой нулевого заряда.

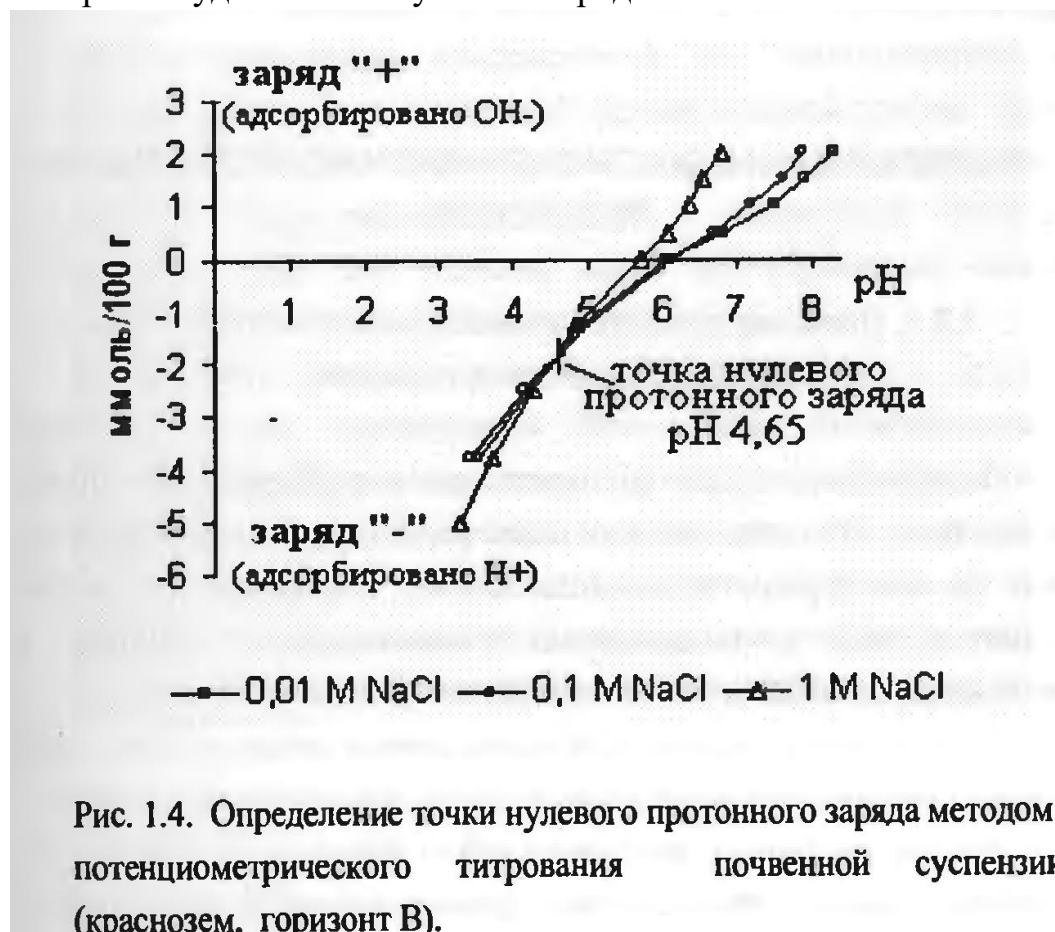


Рис. 1.4. Определение точки нулевого протонного заряда методом потенциометрического титрования почвенной суспензии (краснозем, горизонт В).

Раздел II. Элементный состав почв

Тема 1. Определение элементного состава минеральной части почв (валовой анализ.

1.1 Определение гигроскопической воды

Определение гигроскопической воды при валовом анализе почв необходимо для расчета величины потери при прокаливании.

Выполнение определения

Навеску почвы 2-5 г берут на аналитических весах в предварительно высушенных при температуре $100-105^\circ\text{C}$ и взвешенных бюксах (бюксы взвешивают с крышками). Бюксы с почвой (крышки открыты) в течение 5 часов высушивают в сушильном шкафу при температуре $100 - 105^\circ\text{C}$. Затем бюксы вынимают щипцами, закрывают крышками, охлаждают в эксикаторе, взвешивают. Условно можно считать, что высушивание почвы в течении 5 часов при температуре 105°C приводит к полной потере гигроскопической воды. Если необходимо проверить полноту удаления гигроскопической воды, бюксы с почвой снова ставят в сушильный шкаф на 1,5–3 часа и взвешивают. Высушивание прекращают, если масса равна или больше результата предыдущего взвешивания (увеличение массы может произойти за счет окисления некоторых компонентов

почв). Процентное содержание гигроскопической воды вычисляют по разнице в весе. Расчет проводят по формуле

$$H_2O \% = \frac{(a - б) * 100}{б}$$

а – масса воздушно-сухой почвы (г) б – масса высушенной почвы (г).

Форма записи результатов

№ бюкса	Масса(м) пустого бюкса (г)	Масса бюкса с невысушенной почвой (г)	Масса невысушенной (воздушно-сухой почвы) (а)	Масса бюкса с высушенной почвой	Масса высушенной почвы (б)	Потеря в весе (а-б)	H ₂ O%
15	14,56	18,98	18.98-14.56=4,42	18,87	18,87-14,56=4,31	4,42-4,31=0,11	0,11x100 : 4,31=2,55

Расчет коэффициента гигроскопической воды: $K_{H_2O} = H_2O\% + 100/100$
 $(2,55 + 100)/100 = 1,02$

1.2. Определение величины потери при прокаливании

Результаты валового анализа могут быть выражены в процентах на сухую почву, но часто их представляют в процентах на прокаленную почву. Пересчет результатов валового анализа на прокаленную почву облегчает чтение результатов анализа образцов почв, взятых из почвенного профиля по генетическим горизонтам.

Для того, чтобы выразить результаты анализа на прокаленную навеску, определяют потерю от прокаливания, нагревая почву при температуре 750 – 800° С. Почва теряет при этом: H₂O, гумус, CO₂ карбонатов, адсорбированные газы, хлориды и т.д..

Выполнение определения

Навеску (около 1 г) почвы, растертой до состояния пудры, берут на аналитических весах в доведенном до постоянного веса фарфоровом тигле.

Тигель ставят в холодную муфельную печь и прокаливают при температуре 750 – 800° С 2-3 часа. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Затем тигель с почвой снова прокаливают 30–60 мин., охлаждают и взвешивают. Так как прокаленная почва гигроскопична, взвешивание проводят быстро.

Потерю при прокаливании вычисляют по формуле:

$$ППП \% = \frac{б \times 100}{а} \times K_{H_2O} - H_2O \%$$

б – потеря в весе после прокаливания.

а - навеска воздушно-сухой почвы.

Форма записи результатов

№ тигля	Масса пустого тигля	Масса тигля с воздушно-сухой почвой	Масса тигля с прокаленной почвой	Величина потери в весе (б)	навеска воздушно-сухой почвы (а)	ППП %
5	22,87	24,03	23,987	24,03-23,987=0,043	24,03-22,87=1,16	1,23

Расчет коэффициента потери при прокаливании: $K_{ппп} = \frac{ППП\% + 100}{100} = \frac{1,23 + 100}{100} = 1,012$

1.3 Разложение почв сплавлением

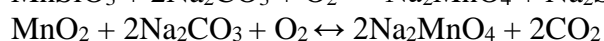
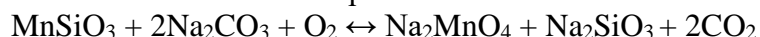
При сплавлении происходит обогащение почвы щелочными металлами, и силикаты почвы переходят в разлагаемое водой и кислотами состояние. Реакцию почвы с соединениями щелочных металлов проводят при высокой температуре в расплавленном состоянии, что в свою очередь способствует эффективному разложению минералов.

В анализе почв наиболее широко используют щелочное сплавление со смесью карбонатов калия и натрия. Смесью безводных карбонатов натрия и калия плавится при температуре около 700°C , т. е. при более низкой температуре, чем температура плавления каждого из компонентов (температура плавления $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 850^{\circ}$, $\text{K}_2\text{CO}_3 - 960^{\circ}$). Сплавление почв с карбонатами калия и натрия проводят при температуре около 1000°C в платиновых тиглях. При сплавлении используют 6 – кратное количество плавня по отношению к массе почвы.

Примером реакции, протекающей в процессе сплавления, может служить взаимодействие с плавнем ортоклаза, первичного минерала, входящего в состав почв:

$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{KAlO}_2 + 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{CO}_2$, т.е. при сплавлении образуются щелочные соли кремневой кислоты легко растворимые водой.

Карбонатные плавни способствуют так же окислению некоторых элементов, например S, Mn, Cr и тем самым облегчают разложение почв.



В процессе сплавления может происходить и окисление железа. В гидроморфных почвах окисление может быть не полным. Более того, может происходить восстановление железа Fe^{+2} до элементного, которое образует с платиной сплав, в виде темного налета, выделяющийся на стенках тигля.



В результате портятся тигли и могут быть потери железа.

Выполнение определения

Навеску почвы (0,8 - 1 г), растертой до состояния пудры, берут на аналитических весах в платиновых тиглях. Навеску плавня (смесь карбонатов калия и натрия), предварительно растертого в фарфоровой ступке, берут на технических весах на кусочке кальки. Количество плавня должно в 6 раз превышать количество почвы, взятой для сплавления.

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

Тигель закрывают платиновой крышкой и ставят в холодную муфельную печь. Медленное нагревание постепенно удаляет из образца воду, CO_2 и предотвращает разбрызгивание. Плавление начинается около 800°C . Процесс сплавления считают законченным, когда жидкая масса в тигле становится однородной и не содержит крупинок плавня. Обычно для этого требуется 1,5 - 2 часа с момента нагрева печи.

После этого тигли вынимают из печи длинными тигельными щипцами и быстро погружают в фарфоровую чашку, наполовину заполненную холодной дистиллированной водой.

Затем тигель переносят во вторую чашку с дистиллированной водой и, по охлаждению, ставят его в чистую пустую фарфоровую чашку. При выполнении этих операций крышку не снимают с тигля, так как при быстром охлаждении масса плава растрескивается, и кусочки плава могут вылететь из тигля. В тигель, стоящий в пустой чашке, наливают из промывалки горячую дистиллированную воду с таким расчетом, чтобы она покрывала плав, закрывают крышкой и

оставляют на несколько минут. Затем круговыми движениями стеклянной палочки плав отделяют от стенок и содержимое тигля выливают в чашку. Крышку и тигель несколько раз промывают небольшими порциями воды, жидкость из тигля выливают по палочке.

Если плав плохо вынимается из тигля водой, можно обработать его разбавленной 1 : 1 соляной кислотой. Нельзя этого делать в том случае, если плав имеет изумрудно-зеленый цвет, свидетельствующий о присутствии солей марганцевистой кислоты. При взаимодействии их с раствором HCl, выделяется свободный Cl₂, который растворяет платину, с образованием платинохлористоводородной кислоты. В этом случае плав вынимают азотной кислотой.

После того как плав полностью перенесен в фарфоровую чашку, приступают к разложению карбонатов соляной кислотой. Поскольку при взаимодействии углекислых солей с кислотой происходит бурное выделение CO₂, сопровождаемое разбрызгиванием, необходимо чашку закрыть часовым стеклом. Кислоту (20 мл конц. HCl) приливают осторожно по стенке чашки, сдвинув стекло. В результате добавления кислоты, в чашке получается раствор кислоты разбавленный примерно 1 : 1. Размешивая раствор под стеклом стеклянной палочкой, следят за изменением окраски содержимого чашки, по мере перехода карбонатов в хлориды – раствор становится желтым от хлорида железа, что служит показателем его кислой реакции.

Если разложение карбонатов идет медленно, рекомендуется поставить чашку на горячую водяную баню, тем самым ускорить процесс растворения.

После разложения карбонатов часовое стекло с чашки убирают и содержимое чашек выпаривают на кипящей водяной бане до состояния мокрых солей.

Тема 2. Методы количественного анализа продуктов разложения почв. Гравиметрические методы анализа

2.1 Определение кремневой кислоты желатиновым методом

Полимеры кремневой кислоты, находящиеся в растворе, представляют собой отрицательно заряженные частицы. В двойном электрическом слое этой частицы в качестве противоионов находятся протоны H⁺. Поэтому прибавление соляной кислоты нарушает ионное равновесие и вызывает коагуляцию частиц с образованием геля кремневой кислоты SiO₂ * nH₂O, который выпадает в осадок. Наиболее полно коагуляция протекает в присутствии желатина, состоящего из положительно заряженных коллоидных частиц этого вещества в условиях сильнокислой среды.

Желатин имеет кислые (карбоксильные) и основные (амино) группы и поэтому является амфотерным коллоидом. В кислой среде он приобретает положительный заряд. При взаимодействии положительно заряженных гидрофильных частиц желатина с отрицательно заряженными гидрофильными частицами кремневой кислоты происходит нейтрализация зарядов, что ведет к коагуляции и полному выделению геля кремневой кислоты из раствора.

Выполнение определения

В чашки, с мокрыми солями приливают 25–30 мл конц. HCl, тщательно размешивают содержимое чашки стеклянной палочкой, прикрывают чашку стеклом и ставят на горячую водяную баню, чтобы подогреть раствор до 60 – 70° С.

Вливают в раствор из пипетки по каплям 5 мл свежеприготовленного 1% раствора желатина, тщательно размешивая палочкой энергичными круговыми движениями каждую прибавленную каплю. Снова ставят чашку под стеклом на горячую водяную баню на 5–10 мин для полного взаимодействия желатина с кремневой кислотой. Затем приливают в чашку 25–30 мл горячей дистиллированной воды (т.е. количество равное по объему внесенной для осаждения HCl), чтобы снизить кислотность раствора перед фильтрованием. Хорошо перемешивают содержимое чашки, выдерживают на водяной бане 5–8 мин и фильтруют декантацией через фильтр с белой лентой.

При фильтровании жидкость из чашки на воронку переносят обязательно по стеклянной палочке. Осадок на фильтре и в чашке промывают горячим 1 % раствором HCl до тех пор, пока он не станет белым, и переносят его на фильтр. Фильтрат и промывные воды собирают в мерные колбы емкостью 250 мл.

Чашки тщательно протирают маленькими кусочками фильтра, которые присоединяют к осадку на фильтре, и снова ополаскивают.

Когда фильтрат в мерной колбе составит $\frac{3}{4}$ ее объема, делают пробу на полноту промывания осадка от ионов Fe^{+3} . Для этого под воронку подставляют пробирку, собирают 0,5 – 1 мл фильтрата и добавляют 2 – 3 капли 1 М раствора роданида калия или аммония. Если раствор окрашивается в розовый цвет, то осадок продолжают промывать, если раствор остается бесцветным – промывание прекращают. Объем жидкости в колбе доводят дистиллированной водой до метки и оставляют для последующих определений. Фильтр с осадком подсушивают в сушильном шкафу или на воздухе и помещают в фарфоровый тигель, предварительно высушенный и взвешенный. Тигли ставят в холодную муфельную печь и прокаливают осадок при температуре 900–1000 ° С до постоянного веса. Прокаленный осадок в тиглях взвешивают и рассчитывают содержание кремния по формуле:

$$\text{SiO}_2 \% = \frac{A \times 100}{\Gamma} * K_{\text{ппп}}$$

где А - вес прокаленного осадка

100 – пересчет в %

Г – навеска почвы, взятая для сплавления

Кппп – коэффициент потери при прокаливании

2.2 Определение суммы полуторных окислов аммиачным методом.

Аммиаком осаждаются Fe^{+3} , Al^{+3} , Cr^{+3} , Ti^{+4} - в форме гидроокисей. В форме фосфатов и ванадатов осаждаются фосфор и ванадий. При высоком содержании фосфора, последний может выпасть в осадок в форме фосфата кальция или магния.

Аммиаком не осаждается Mn^{+2} и металлы, образующие растворимые комплексные соединения – аммиакаты (Cu, Zn, Ni и др.).

В анализе почв осаждение аммиаком проводят до перехода окраски индикатора метилового красного из красного в желтую. Избыток аммиака не добавляют из-за возможного растворения амфотерной гидроокиси алюминия и выпадения в осадок гидроокиси магния.

Выполнение определения

Берут 50-100 мл фильтрата от кремневой кислоты (предварительно перемешав его) и помещают в химический стакан. Нагревают раствор до кипения (до первого пузырька), снимают с огня, вносят несколько капель индикатора метилового красного и нейтрализуют горячий раствор гидроокисью аммония, приливая по каплям сначала 25 % (концентрированный аммиак), тщательно перемешивая каждую каплю, до появления легкой мути, затем продолжают нейтрализацию 10 % раствором (чтобы не вводить избытка аммиака) до изменения окраски индикатора из красной в желтую.

Если бурая окраска гидроокиси железа мешает наблюдению за изменением окраски, дают раствору немного отстояться и проверяют окраску индикатора по верхней, прозрачной части раствора.

При нейтрализации кислого раствора окраска его из желтой (FeCl_3) – хлорида железа переходит в коричневую, вследствие образования коллоидного раствора гидроокиси железа.

Затем раствор мутнеет от геля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и становится бурым при больших количествах железа. Осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ не видим, так как он белого цвета.

Окраска индикатора метилового красного изменяется в интервале рН = 4,4 - 6,2. Этот интервал близок к величине рН полного выделения из раствора гидроокиси железа и алюминия, поэтому прибавляют еще 2 -3 капли 10 % раствора NH_4OH и проверяют по запаху присутствие небольшого избытка аммиака.

В том случае, когда прилито много аммиака и наблюдается опалесценция от гидроокиси алюминия, следует прибавить по каплям концентрированную HCl , чтобы растворить весь осадок и повторить заново осаждение 10 % раствором NH_4OH .

По окончании осаждения гидроксидов раствор с осадком нагревают до кипения, но не кипятят, снимают с огня, прикрывают стеклом и дают осадку осесть на дно. Как только осадок осел на дно начинают декантировать горячий раствор через беззольный рыхлый фильтр с красной лентой. Поскольку пользуемся рыхлым фильтром, фильтрат течет сплошной струей, что дает возможность слить раствор над осадком, а затем перенести на фильтр и сам осадок за один прием, не отнимая носик стакана от палочки, по которой раствор сливают в воронку. Температура фильтруемого раствора должна быть не ниже 70-80°. т. е. такова, что едва можно держать стакан с раствором в руке. Для предохранения раствора от охлаждения его накрывают стеклом.

Осадок на дне стакана, если он не был перенесен на фильтр полностью, промывают декантацией горячим щелочным 1 % раствором NH_4NO_3 , стараясь полностью перенести осадок на фильтр, если это не удастся, тогда осадок собирают со стенок и дна стакана кусочками фильтра, присоединяя их к осадку на фильтре. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 250 мл.

Промывание, теперь уже осадка на фильтре, ведут до отсутствия в пробе фильтрата Са (делают пробу на кальций – 2 мл фильтрата из под воронки собирают в пробирку, прибавляют туда 2-3 капли хлоридно - аммиачного буфера и несколько кристалликов индикатора хромогена черного. Если окраска раствора после прибавления индикатора становится синей, то это значит, что кальция в осадке, на фильтре уже нет и промывание можно прекратить, если же – фиолетовая, кальций еще не отмыт полностью, следовательно промывание продолжают).

После того, как раствор полностью стечет с фильтра, фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель и ставят в холодную муфельную печь. Прокаливают осадок при температуре 900-1000° С.

Процентное содержание полуторных окислов вычисляют по формуле:

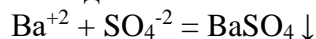
$$R_2O_3 \% = \frac{A \times 100}{\Gamma}$$

Где Γ – навеска почвы, соответствующая аликвоте фильтрата, взятого на анализ, А – масса прокаленного осадка.

Фильтрат в колбе емкостью 250 мл доводят до метки дистиллированной водой и используют для определения Са, Mg и S.

2.3 Весовой метод определение серы.

Метод основан на осаждении сульфат иона ионом бария.



Вес прокаленного осадка пересчитывают на SO_3 . Осаждение ведут в солянокислой среде, поскольку HCl, препятствует выделению малорастворимых солей CaCO_3 , а так же BaHPO_4 и, кроме того, способствует образованию крупнокристаллического осадка BaSO_4 .

Из нейтральных растворов этот осадок выделяется в виде мелких кристаллов, проходящих через поры фильтра.

Сульфат бария всегда содержит примеси, вследствие соосаждения многих ионов. С осадком BaSO_4 соосаждаются катионы Fe, Al, поэтому железо и алюминий предварительно удаляют из фильтрата (для определения серы используют фильтрат после осаждения полуторных окислов). Определению серы мешает так же большое количество кальция, потому что образуется малорастворимый $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, поэтому в почвах содержащих карбонаты кальция, перед осаждением BaSO_4 удаляют из раствора кальций.

Осаждение BaSO_4 ведут в нагретом растворе, нагревание способствует укрупнению осадка сульфата бария. При осаждении надо избегать избытка осадителя, так как это приводит к образованию мелких кристаллов, могущих пройти сквозь поры фильтра.

Выполнение определения

Из колбы с фильтратом от полуторных окислов берут пипеткой 100 мл фильтрата и помещают в химический стаканчик. Щелочной раствор подкисляют 10 % раствором соляной

кислоты до явно розовой окраски индикатора метилового красного, после чего приливают еще 1 мл концентрированной HCl.

Затем вносят в раствор 5-10 капель 1 % раствора пикриновой кислоты (пикриновая кислота способствует выделению более крупных кристаллов осадка) нагревают до кипения, и приливают 5-10 мл горячего 10 % раствора BaCl₂, тщательно размешивая палочкой каждую каплю осадителя, во избежание местного перенасыщения и образования мелких кристаллов.

Закрывают стакан часовым стеклом и кипятят 5 мин., (разрушая тем самым образовавшиеся мелкие кристаллы) затем ставят на горячую водяную баню на 30 мин., для старения осадка (при старении осадка идет разрушение мелких кристаллов с образованием более крупных). Затем осадок профильтровывают через плотный фильтр с синей лентой. Фильтр необходимо предварительно запарить кипящей дистиллированной водой, дабы уменьшить поры фильтра.

Осадок в стакане и на фильтре промывают водой, подкисленной соляной кислотой, тем самым полностью перенося его на фильтр, затем фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при температуре 750°С. Содержание серы рассчитывают:

$$SO_3 \% = \frac{A \times 0,343 * 100}{Г}$$

A – вес прокаленного осадка

0,343 - % содержание серы в молекуле BaSO₄

Г – навеска почвы, соответствующая аликвоте

Тема 3. Титриметрические методы анализа. Комплексометрическое титрование

3.1 Определение железа и алюминия.

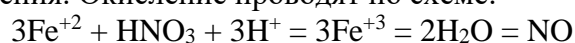
Комплексометрическое титрование железа

Определение валового содержания железа в почвах проводят комплексометрическим методом, титруя трехвалентное железо, так как константа устойчивости (см. Комплексометрию) комплексоната трехвалентного железа в 10¹⁰ раз выше, чем комплексоната двухвалентного железа. Титрование железа раствором комплексона III (трилоном Б) проводят в кислой среде. Титрование в кислой среде позволяет устранить мешающее влияние многих сопутствующих элементов, так как в этих условиях некоторые металлы вообще не образуют комплексонатов - (Ba, Mg, Ca), либо комплексонаты образуются, но их устойчивость мала - (Al, Zn, Cu и др.).

Взаимодействие железа с комплексоном III протекает медленно, поэтому анализируют подогретые растворы. В качестве индикатора используют сульфосалициловую кислоту, которая с железом в кислой среде образует комплексное соединение лилово-красного цвета. При титровании лилово-красная окраска переходит в слегка желтоватую окраску соединения железа с комплексоном III. Интервал кислотности, в котором развивается лиловая окраска сульфосалицилата железа, невелик, поэтому при выполнении анализа необходимо тщательно контролировать pH раствора. Как уже отмечалось, молярный коэффициент погашения сульфосалицилата железа тоже невелик, поэтому переход окраски при комплексометрическом титровании железа не резкий.

Выполнение определения

Берут пипеткой 25 мл фильтрата от кремневой кислоты (предварительно тщательно перемешав), прибавляют 7 капель концентрированной HNO₃ и нагревают до кипения, чтобы окислить закисное железо, образующееся при частичном восстановлении Fe⁺³ в процессе плавления. Окисление проводят по схеме:



Затем нейтрализуют раствор 10 % раствором аммиака (NH₄OH) до появления устойчивой мути, прибавляя аммиак по каплям при размешивании.

Затем проводят обратную нейтрализацию, прибавляя 10 мл 1н раствора HCl (муть должна полностью раствориться), доводят объем раствора примерно до 100 мл дистиллированной водой (тем самым уменьшая концентрацию раствора), нагревают раствор до 50 – 55° С, проверяют рН универсальной индикаторной бумагой (рН должна соответствовать 1 – 1,5), прибавляют в раствор 1 мл 10 % раствора сульфосалициловой кислоты (или 0,1 г кристаллической) и медленно титруют горячий, окрашенный в лилово-красный цвет раствор комплексом III при тщательном перемешивании.

В точке эквивалентности лилово-красная окраска переходит в желтоватую – характерную для комплексоната железа.

Процентное содержание железа вычисляют по формуле:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\% = \frac{A * T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} * 100}{\Gamma}$$

A – объем комплексоната, затраченный на титрование,

T_{Fe₂O₃} – титр молярного раствора комплексона,

Г – навеска сухой почвы, соответствующая аликвотной части фильтрата, взятого для титрования, ее вычисляют:

1 г (навеска почвы взятой для сплавления) - 250 мл (общий объем фильтрата)

X г (навеска почвы соответствующая взятой аликвоте) - 25 мл (объем аликвоты, взятой на титрование)

$$X = \frac{1 \text{ г} * 25 \text{ мл}}{250 \text{ мл}} = 0,1 \text{ г}$$

Комплексометрическое титрование алюминия

Алюминий, так же как и железо, образует с ионом OH⁻ гидрокомплексы, поэтому титрование алюминия комплексом III можно проводить лишь в кислой среде, в этом случае гидрокомплексы если и образуются в умеренных количествах, то быстро разрушаются. Нужно же для проведения анализа более высокое значение рН целесообразно устанавливать, прибавляя буферный раствор. Алюминий, как правило, определяют методом обратного титрования. В связи с тем, что алюминий медленно реагирует с комплексом III, реакцию проводят при нагревании. Нагревание необходимо и при использовании метода обратного титрования, так как титрование избытка комплексона можно начинать лишь после того, как закончится взаимодействие Al с комплексом III. Обратное титрование избытка комплексона III проводят раствором ZnCl₂.

Выполнение определения

Определение алюминия проводят в той же порции раствора, в которой комплексом III было оттитровано железо. В эту колбу из бюретки добавляют 15– 25 мл 0,05 М раствора трилона Б. Нагревают до кипения и кипятят 1-2 мин., после чего в нее добавляют 1-2 капли индикатора метилового оранжевого и нейтрализуют кислый раствор разбавленным аммиаком (10%) до перехода красного цвета в желтый. Затем приливают 5 мл ацетатного буфера, с рН = 5,0, после чего рН раствора становится равной 4,5–5,0, реакцию раствора контролируют по универсальной индикаторной бумаге. Раствор охлаждают до 20-30° С и добавляют 30-50- мг индикатора ксиленового оранжевого. Цвет раствора становится при этом ярко-желто-оранжевым. Оттитровывают избыток трилона Б 0,05 М раствором хлористого цинка до перехода окраски в красно-золотистую. Надо отметить, что переход окраски происходит постепенно, поэтому титрование следует вести очень внимательно. Процентное содержание алюминия рассчитывают:

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = \frac{(A - B) * T_{\text{Al}_2\text{O}_3} * 100}{\Gamma}$$

A – количество трилона Б, прилитое в колбу после титрования железа,

B – количество хлорида цинка пошедшего на титрование избытка трилона Б,

T_{Al₂O₃} – титр молярного раствора трилона Б по Al₂O₃.

Г – навеска почвы, соответствующая взятой на анализ аликвоте (рассчитывается так же, как и железо).

3.2 Определение кальция и магния.

Комплексонометрическое титрование кальция

Выполнение определения

Берут пипеткой 25 -50 мл фильтрата от полуторных окислов, предварительно взболтав, и помещают в коническую колбу емкостью 250 мл. Прибавляют 2 -3 капли 1 % раствора Na₂S для маскировки мешающих определению металлов. Оставшиеся в растворе ионы металлов, переходят в сульфиды. Прибавляют 1 -2 мл 5 % раствора гидроксиламина солянокислого – для перевода четырехвалентного марганца в двухвалентный, который связывается сульфид – ионом.

Разбавляют фильтрат водой примерно до объема 100 мл, после чего прибавляют 20 мл 20 % раствора КОН, тем самым доводят рН раствора до 13 (рН проверяют по универсальной индикаторной бумаге).

Затем вносят 30 -50 мг индикатора флуорексона (смешанного с КСІ) и перемешивают. Раствор окрашивается в оранжевый цвет с зеленой флуоресценцией, титруют его 0,0125 М раствором трилона Б до перехода окраски в розовую (до исчезновения зеленой флуоресценции).

Содержание кальция рассчитывают:

$$\text{CaO \%} = \frac{A * T_{\text{CaO}} * 100}{\Gamma}$$

Г – навеска почвы, соответствующая взятой на анализ аликвоте,
А – количество трилона Б, затраченного на титрование,
T_{CaO} титр трилона Б по окислу СаО.

Поскольку кальций определяется в фильтрате от полуторных окислов, навеску почвы здесь следует пересчитывать с учетом этого.

Пример расчета: на осаждение полуторных окислов взято 50 мл фильтрата от кремневой кислоты из общего объема равного 250 мл. Общий объем фильтрата получен из навески почвы, взятой для сплавления.

$$\begin{array}{l} 250 \text{ мл} - 1,023 \text{ г} \\ 50 \text{ мл} - x \text{ г} \end{array} \quad X = \frac{50 * 1,023}{250} = 0,205$$

Следовательно, общему объему фильтрата от полуторных окислов соответствует навеска равная 0,205 г

$$\begin{array}{l} 0,205 \text{ г} - 250 \text{ мл} \\ X - 50 \text{ мл} \end{array}$$

Определение магния по разности

Выполнение определения

Магний определяют по разности. Берут аликвоту равную аликвоте взятой для определения Са, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл. Прибавляют 2-3 капли 1 % раствора Na₂S и 1-2 мл 5 % раствора гидроксиламина солянокислого, перемешивают, разбавляют водой до 100 мл, приливают 10 мл буферного раствора с рН = 10 (рН всего раствора после этого должен быть равен 10, рН проверяют по индикаторной бумаге). Вносят 30-50 мг индикатора хромогена черного. Раствор окрашивается в винно-красный или фиолетовый цвет. Титруют раствор до перехода окраски в ярко синнюю.

Сначала трилон Б связывает присутствующий в растворе Са, поскольку он образует с кальцием малодиссоциированный комплекс, затем трилон Б взаимодействует с Mg и когда весь магний будет оттитрован, окраска раствора изменится. Следовательно, количество трилона Б, затраченное на титрование соответствует содержанию сумме Са и Mg в анализируемой пробе раствора.

Чтобы знать количество мл, затраченное на титрование Mg, надо из количества мл пошедшего на титрование суммы кальция и магния вычесть количество мл трилона Б, пошедшее на титрование Ca (первое титрование). По полученной разности находят содержание окиси магния.

$$\text{MgO \%} = \frac{(b - a) * T_{\text{MgO}} * 100}{\Gamma}$$

(b – a) – разность в мл трилона Б, пошедшего на титрование суммы Ca и Mg и на титрование Ca.

T_{MgO} – титр трилона Б по окислу магния

Γ – навеска почвы, соответствующая аликвоте, взятой на титрование (рассчитывается аналогично определению Ca).

Тема 4. Спектральные методы анализа (фотоколориметрический и эмиссионный методы определения элементов)

4.1 Фотоколориметрический метод определения фосфора по Дениже. Фотоколориметрический метод определения титана.

Фотоколориметрический метод определения фосфора по Дениже

В основе фотоколориметрического метода лежит способность фосфора образовывать окрашенные гетерополиокислоты. Полиокислоты – это особый тип комплексных соединений, образование которых связано с заменой кислорода (кислородсодержащих кислот) на анион той же кислоты – изополиокислоты, или на анион другой кислоты - гетерополиокислоты.

При замене кислорода ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) на анион молибденовой кислоты ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) – образуется фосфорномолибденовая кислота (гетерополиокислота) – $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] * \text{H}_2\text{O}$.

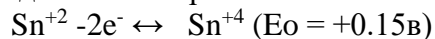
Сама кислота обладает слабой желтой окраской. Для того, чтобы получить окрашенный раствор этой кислоты восстанавливают 6 валентный молибден до 5 валентного. Окраска раствора становится синей, интенсивность окраски зависит от содержания фосфора.

Для восстановления Mo^{+6} в Mo^{+5} применяют различные восстановители: хлористое олово, аскорбиновую кислоту, сульфат гидразина и т. д. В практике анализа почв в качестве восстановителя наиболее широко применяют хлорид олова.

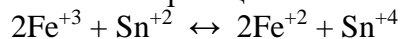
Синяя окраска фосфорномолибденовой гетерополиокислоты развивается в относительно узком интервале кислотности. В щелочной и сильноокислой средах гетерополиокислота неустойчива, разлагается, образуя соли фосфорной и молибденовой кислот. Поэтому кислотность должна быть оптимальной.

Нельзя вводить избыток молибдена в раствор, т. к. при избытке молибдена могут образоваться две сини, фосфорномолибденовая и молибденовая (т. е. восстановление молибдена идет и в гетерополиокислоте и в молибденовой кислоте – это завышает результаты анализа).

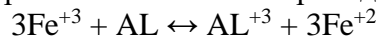
Способность Mo восстанавливаться оловом основано на способности его двухвалентного иона отдавать электроны по схеме:



В присутствии трехвалентного железа восстановительный потенциал и концентрация Sn^{+2} снижается за счет реакции:



Это уменьшает интенсивность синей окраски и придает зеленоватый оттенок. В том случае, когда в пробе много Fe^{+3} его нужно восстановить до Fe^{+2} , которое не мешает определению фосфора. Восстановление проводят металлическим алюминием:



Хлористое олово сильный восстановитель, способный восстанавливать Mo гетерополиокислоты при комнатной температуре и при малом количестве фосфора. Метод отмечается высокой чувствительностью, но полученная окраска раствора сохраняется непродолжительное время.

Выполнение определения

Перемешав фильтрат от кремневой кислоты, берут из него 10 мл и помещают в стаканчик емкостью 50 мл. Раствор разбавляют немного водой (примерно до объема 20 мл) и нагревают до кипения. Снимают с огня и прибавляют в горячий раствор на кончике ножа немного порошка или стружки металлического алюминия, прикрыв стаканчик стеклом (во избежание расплескивания раствора). Перемешивают раствор круговыми движениями и оставляют стоять до обесцвечивания раствора. Обмывают покровное стекло над стаканом водой, если есть остаток не растворившегося алюминия, то его отфильтровывают, тщательно ополаскивают стаканчик и фильтр. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 100 мл.

Нейтрализуют избыток кислоты каплями 10 % раствора аммиака, прибавляя его до слабого помутнения от выпавших гидроокисей железа и алюминия. После этого растворяют гидроокиси добавлением нескольких капель 10 % раствора серной кислоты (часто нейтрализацию проводят по индикатору α и β – динитрофенолу – до желтой окраски, затем обесцвечивают кислотой).

Приливают в колбу воды примерно до объема 80-90 мл, прибавляют туда 4 мл 2,5 % раствора молибденовокислого аммония приготовленного на серной кислоте и тщательно перемешивают. Затем вносят в колбу 6 капель свежеприготовленного хлорида олова, опять перемешивают, оставляют стоять 5-10 мин. (синяя окраска раствора появляется довольно быстро, но максимальная интенсивность ее наблюдается через 5-10 мин, а затем интенсивность окраски снижается). Доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой и быстро фотоколориметрируют, не дожидаясь уменьшения интенсивности окраски.

Содержание фосфора рассчитывают:

$$P_2O_5 \% = \frac{A * 100}{\Gamma * 1000}$$

A – концентрация фосфора (показания прибора)

Γ – навеска почвы, соответствующая аликвоте, взятой на анализ

1000 – для перевода г. в мг.

Перекисный метод определения титана

В кислой среде с перекисью водорода титан образует желто-оранжевый комплекс $[TiO * H_2O_2]^{+2}$. Определению титана мешают ионы металлов, обладающие в солянокислой среде собственной окраской $[Fe^{+3}]$. Влияние хлорида железа, имеющего желтую окраску, устраняют фосфорной кислотой. Однако фосфат ионы образуют комплексные соединения не только с железом, но и с титаном, и тем самым снижают интенсивность окраски перекисного комплекса титана. Поэтому и в анализируемые, и в стандартные растворы при фотоколориметрировании необходимо добавлять одинаковые количества H_3PO_4 .

Выполнение определения

Берут пипеткой 25 мл фильтрата от кремневой кислоты, помещают в химический стаканчик и приливают 10 % раствор аммиака до появления устойчивой мути, а затем добавляют 5 % раствор H_2SO_4 до полного растворения осадка и еще небольшой избыток.

Переливают раствор в мерную колбу емкостью 100 мл., приливают туда 1 мл концентрированной H_3PO_4 и 1 мл. 30 % перекиси водорода. Доводят объем раствора до метки 5 % раствором серной кислоты, перемешивают и фотоколориметрируют. Содержание титана рассчитывают:

$$TiO_2 \% = \frac{A * 100}{\Gamma * 1000}$$

A – концентрация

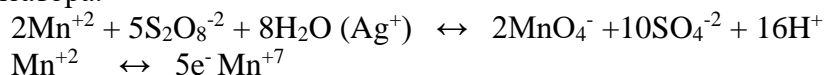
Γ – навеска почвы, соответствующая аликвоте

1000 - -перевод г. в мг.

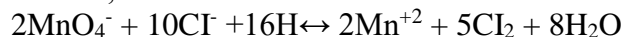
4.2 Фотокolorиметрический метод определения марганца.

Персульфатный метод определения марганца

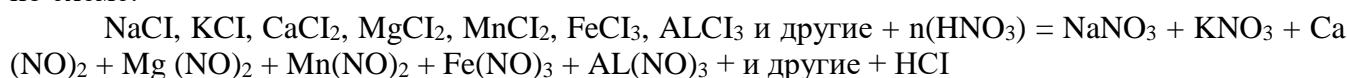
В практике анализа почв в качестве окислителя для перевода Mn 2-валентного в Mn 7-валентный используют персульфат аммония или K в присутствии ионов серебра, в качестве катализатора.



Окисление марганца проводят в сернокислой или азотнокислой среде, но не в солянокислой, так как ион Cl⁻ восстанавливает ион марганцевой кислоты по уравнению:



Поэтому хлориды удаляют, предварительно выпаривая анализируемый раствор и несколько раз обрабатывая осадок концентрированной азотной кислотой до полного удаления хлора. Освобождение от хлора идет за счет разложения хлоридов сухого остатка азотной кислотой по схеме:



При обработке сухого остатка азотной кислотой происходит не только удаление хлора, но и окисление присутствующих в растворе восстановителей, например (Fe⁺²) и других элементов, мешающих определению Mn.

Ионы (Fe⁺³) переводят в бесцветный комплекс добавлением фосфорной кислоты, которая связывает железо в комплексный ион [Fe(PO₄)₂]⁻³ и кроме того, препятствует образованию двуокиси марганца.

Ион марганцевистой кислоты (MnO₄)⁻ или Mn⁺⁷ окрашивает раствор в розово-фиолетовый цвет.

Молярный коэффициент погашения окрашенного раствора ε = 2300, при λ (длине волны) = 525 нм. Закон Бугера–Ламберта–Бера приложим к концентрации до 20 мг Mn в 1 л раствора.

Выполнение определения

После перемешивания фильтрата от кремневой кислоты берут пипеткой 20 мл раствора, выливают в фарфоровую чашечку и выпаривают на кипящей водяной бане досуха. После выпаривания обильно смачивают из капельницы стенки и дно чашки каплями концентрированной азотной кислоты. Ставят чашку снова на водяную баню и выпаривают содержимое досуха. Такую обработку сухого остатка азотной кислотой с последующим выпариванием досуха производят не менее трех раз, чтобы обеспечить полное удаление хлора.

После этого, приливают в чашечку 25 мл 5 % раствора H₂SO₄, добавляют 1 мл H₃PO₄ для связывания в комплекс железа и стабилизации окраски (MnO₄)⁻, после чего вносят 2 мл 1 % раствора AgNO₃. Закрывают чашечку стеклом и держат на водяной бане 30 мин., чтобы соли остатка полностью растворились, и прошло осаждение следов хлор иона, если они не были полностью удалены при обработке остатка азотной кислотой. Затем фильтруют раствор через фильтр с синей лентой, предварительно промыв фильтр трехкратно горячим 5 % раствором серной кислоты (промывные воды отбрасывают). Делают это для того, чтобы удалить следы хлор иона, поглощенного фильтром из воздуха. Фильтрат собирают в химический стакан емкостью 100 мл профильтровав раствор, чашечку и фильтр промывают 3–4 раза горячим 5 % раствором серной кислоты. Общий объем фильтрата и промывной жидкости не должен превышать 80 мл, чтобы иметь возможность перенести его (после окисления) в мерную колбу емкостью 100 мл.

Прибавляют в стакан 1–2 г (на кончике шпателя) кристаллического персульфата аммония или калия, перемешивают круговыми движениями содержимое стакана и ставят на горячую плитку. Нагревают до кипения, снимают с плитки, немного охлаждают (минуты 3) и добавляют еще немного персульфата. Охлаждать раствор перед новым добавлением персульфата (NH₄)₂S₂O₈ следует потому, что добавление его в горячий раствор сопровождается сильным вспениванием, вследствие чего раствор может быть выброшен из стаканчика.

Персульфат добавляют до тех пор, пока интенсивность фиолетовой окраски образовавшейся марганцовой кислоты не перестанет увеличиваться. Если окраска окажется не чисто фиолетовой, а с красноватым оттенком, значит кислотность среды недостаточна для полного окисления двухвалентного марганца в семивалентный. В этом случае, добавляют несколько капель концентрированной серной кислоты до изменения окраски в фиолетовую и хорошо перемешивают содержимое стаканчика.

Окрашенный раствор кипятят 2-3 мин чтобы разложить избыток персульфата, после чего раствор охлаждают до комнатной температуры и переливают в мерную колбу 100 мл. Стаканчик ополаскивают 5 % раствором серной кислоты, промывные воды присоединяют к основному раствору в мерной колбе, доводят объем фильтрата до метки 5 % раствором серной кислоты, тщательно перемешивают и фотокolorиметрируют. Содержание марганца рассчитывают по формуле:

$$\text{MnO \%} = \frac{A * 100}{\Gamma * 1000}$$

A – концентрация

Г – навеска почвы, соответствующая аликвоте, взятой для определения

1000 – пересчет г. в мг.

4.3 Разложение почв спеканием. Определение калия и натрия пламенно фотометрическим методом.

Разложение почв спеканием.

Реакцию спекания относят к реакциям в твердой фазе, в которой исходные и конечные продукты – твердые.

При спекании почву непродолжительное время нагревают с плавнями. Образуется пористая масса – спек, которая разлагается легко кислотами и водой.

В процессе спекания происходит разрыхление кристаллической решетки минералов и диффузия ионов щелочных металлов в глубь решетки кристаллов.

В процессе спекания кремнезем алюмосиликатов связывается в нерастворимый силикат Ca, алюминий переходит в окисел, а щелочные металлы (калий и натрий) образуют легко растворимые в воде хлориды. В качестве плавней используют карбонат кальция и хлорид аммония.

Разложение почв спеканием проводят сначала при слабом нагревании, чтобы разложить NH_4Cl на аммиак и хлористый водород, который взаимодействует с CaCO_3 и переводит часть его в CaCl_2 , затем нагревание усиливают, в результате чего CaCl_2 плавится и Ca вытесняет щелочные металлы из кристаллической решетки алюмосиликатов. Наивысшая температура нагрева обуславливает термическое разложение другой части CaCO_3 , в результате чего образуется окись CaO, которая связывает кремнезем и тем самым способствует полному разложению алюмосиликатов. Выделяющиеся при спекании газы NH_3 , CO_2 , пары H_2O делают спек пористым, поэтому он легко поддается растворяющему действию воды (при извлечении из него хлоридов щелочей), а образующаяся при обработке спека водой гидроокись $\text{Ca}(\text{OH})_2$ удерживает Mg в осадке в виде нерастворимой в щелочной среде гидроокиси $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Выполнение определения

0,5 -0,25 г почвы, отвешенные на аналитических весах и растертые до пудры, смешивают с равным количеством NH_4Cl тоже растертой до пудры. Отвешивают на технических весах 2 -4 г CaCO_3 (8-кратное количество по отношению к NH_4Cl).

Отделяют $\frac{1}{4}$ часть для подушечки, остальную тщательно смешивают с почвой и NH_4Cl , затем покрывают смесь подушечкой и ставят в холодную муфельную печь. Следят, чтобы нагревание печи происходило не слишком быстро. В течение первых 20 -30 мин температура внутри тигля не должна превышать 300° , так как может произойти потеря NH_4Cl вследствие его возгонки (при температуре $332-350^\circ$).

Нагрев контролируют, поднимая время от времени крышку тигля и рассматривая ее. На крышке не должно быть налета NH_4Cl и из тигля не должен выделяться белый дымок хлорида аммония (в противном случае печь выключают).

При слабом нагревании $250\text{-}300^\circ$ хлорид аммония взаимодействует с углекислым Са по уравнению:



Слабое нагревание ведут до конца реакции, т. е. до отсутствия запаха аммиака. Окончательный контроль над выделением аммиака проводят при помощи стеклянной палочки, смоченной крепкой HCl . В присутствии аммиака около палочки образуется белый дымок хлорида аммония.

По окончании выделения аммиака нагрев постепенно усиливают до $900\text{-}1000^\circ$. При такой температуре происходит разложение углекислого Са по уравнению:



Образовавшаяся окись Са взаимодействует со щелочными металлами. Нагревание при высокой температуре продолжается один час и более. После этого вынимают тигли из печи, дают тиглю охладиться и приступают к извлечению из него спека.

Спеки из тиглей выщелачивают горячей дистиллированной водой и помещают в фарфоровые чашки. Спеки раздавливают (измельчают) стеклянными палочками и ставят на водяную баню на 30 мин. Затем раствор с осадком декантируют через фильтр с белой лентой. Фильтрат собирают в мерные колбы емкостью 250 мл, промывают осадок на фильтре горячей дистиллированной водой подкисленной HCl . Затем доводят фильтраты до метки и определяют содержание калия и натрия на пламенном фотометре.

Определение калия и натрия пламенно фотометрическим методом.

Готовят основной эталонный раствор на К, берут 1,583 г х.ч. KCl растворяют в 1 литре дистиллированной воды (раствор готовят в мерной посуде). Концентрация калия в этом растворе 1 мг в 1 мл. Из этого раствора готовят серию рабочих эталонных растворов. Для этого используют мерные колбы емкостью 250 мл. Отмеривают бюреткой 5,10,25,50,75,100 мл основного эталонного раствора и помещают в мерные колбы емкостью 250 мл, доводят растворы до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и снимают показания I на приборе. Имея величину I и зная концентрацию калия в каждом из эталонных растворов, строят калибровочный график.

Концентрация калия в эталонных растворах: 1,25: 2,5: 6,25: 12,5: 18,75: 25,0 мг в 1 мл.

Готовят основной эталонный раствор на натрий, берут 10886 г х.ч. NaCl растворяют в 1 литре дистиллированной воды (раствор готовят в мерной посуде). Концентрация натрия в этом растворе равна 1 мг в 1 мл. Дальше делают все также, как и на калий. Соответственно таким же образом строят калибровочный график на натрий.

Имея графики на калий и натрий приступают к измерению исследуемых растворов, меняя на приборе светофильтры (светофильтры для каждого элемента индивидуальны). Имея значения I (показания прибора) проводят перпендикуляр на линию графика, а затем с графика опускают перпендикуляр на горизонтальную ось и снимают там значения C . Значение C используют для расчетов в приведенной ниже формуле.

$$C \times Y \times 100$$

$$K_2O\% = \frac{C \times Y \times 100}{G \times 1000 \times 1000}$$

$$G \times 1000 \times 1000$$

C – концентрация вещества, найденная по графику.

Y – объем фильтрата.

G – навеска почвы, взятая для спекания.

1000 – пересчет концентрации калия или натрия на 1 мл.

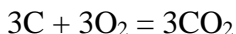
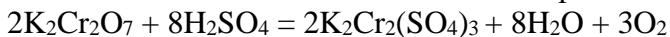
1000 – пересчет миллиграммов в граммы.

Подобным образом рассчитывают и содержание натрия.

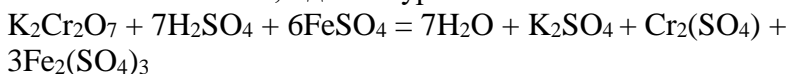
Тема 5. Определение элементного состава органической части почв

5.1 Определение содержания углерода гумуса по методу И.В. Тюрина

Метод И. В. Тюрина основан на окислении органического вещества почвы хромовой кислотой до образования углекислоты. Количество кислорода, израсходованное на окисление органического углерода, определяют по разности между количеством хромовой кислоты, взятой для окисления, и количеством ее, оставшимся неизрасходованным после окисления. В качестве окислителя применяют 0,4 н. раствор $K_2Cr_2O_7$ в серной кислоте, предварительно разбавленной водой в соотношении 1:1. Реакция окисления протекает по следующим уравнениям:



Остаток хромовой кислоты, не израсходованной на окисление, оттитровывают 0,2 н. раствором соли Мора с индикатором фенилантрапиновой кислотой. Титрование солью Мора, представляющей собой двойную соль сернокислого аммония и сернокислой закиси железа – $(NH_4)_2SO_4 \times FeSO_4 \times 6H_2O$, идет по уравнению



Для **получения надежных результатов** необходимо обратить внимание: 1) на тщательную подготовку почвы к анализу и 2) на точное соблюдение продолжительности нагревания. Нагревание окислительной смеси должно протекать спокойно.

Подготовка почвы к анализу.

Из взятого в поле и доведенного до воздушно-сухого состояния образца почвы берут среднюю пробу в количестве 50 г, тщательно отбирают пинцетом корни и видимые глазом органические остатки, раздавливают почвенные комочки и вновь тщательно отбирают корни, пользуясь при этом лупой. Затем почву просеивают через сито 0,25 мм. Не просеянный (оставшийся на сите) образец снова тщательно просматривается с помощью лупы, из него отбираются оставшиеся органические остатки, затем образец растирается в фарфоровой ступке, просеивается через сито 0,25 мм и присоединяется к первой порции просеянного образца. Если почвенный образец не содержит в своей массе много органических остатков (корешков, кусочков коры, панцирей насекомых, а также щебня и дресвы), достаточно 5 -10 г для подготовки образца к анализу. Чем меньше по массе почвенный образец, тем тщательнее его можно просмотреть и подготовить.

Очень часто для отбора мельчайших органических остатков (фрагментов органического опада) пользуются стеклянной палочкой. Сухую стеклянную палочку энергично натирают сухой шерстяной тканью и быстро проводят на высоте около 10 см над почвенным образцом, распределенным тонким слоем по поверхности восковой бумаги (кальки). Тонкие мелкие корешки и полуразложившиеся растительные остатки, которые до этого не удалось отобрать в связи с их малыми размерами, прилипают к поверхности наэлектризованной палочки и таким образом выносятся из почвы. Их снимают с палочки при повторном ее натирании. Не следует слишком низко проводить палочкой над поверхностью во избежание выноса из почвы не только органических остатков, но и мелкозема (илистой фракции). В процессе отбора корешков надо неоднократно перемешивать почву и вновь распределять ее тонким слоем. Операцию следует вести до тех пор, пока на палочке будут обнаруживаться единичные корешки. Чистоту отбора корешков контролируют, помимо того, просмотром почвы в лупу.

Пользоваться стеклянной палочкой лучше дважды, до растирания и просеивания образца и после.

Почву (образец) подготовленный к анализу следует хранить в маленьких пакетиках с соответствующими записями; номер разреза, индекс горизонта, глубина отбора образца.

Выполнение определения

Навеску берут на аналитических весах, Размер навески зависит от предполагаемого содержания гумуса в почве, т.е. учитывается тип почвы (чернозем, бурозем, подзолистая и т. д.) и генетического горизонта.

При содержании гумуса от 7 -10% рекомендуется навеска до 0,1 г, 4 -7% -0,2 г, при 2 -4% - 0,3 г и меньше 2% -0,5 г.

Навески помещают в сухие конические колбочки на 100 мл и приливают из бюретки медленно (по каплям) 10 мл раствора хромовой смеси. После приливания раствора содержимое колб осторожно перемешивают (следа чтобы почва не прилипла к их стенкам), закрывают пробками-холодильниками и ставят в термостат и оставляют на 20 мин. при температуре 140⁰С. Время отсчитывают с момента установления нужной температуры после помещения колб в термостат.

После этого колбы вынимают и дают им остыть до комнатной температуры. Затем водой из промывалки обмывают пробки-холодильники и стенки колб (чтобы смыть конденсат). Объем жидкости после этого должен составлять 15 -20 мл. Цвет жидкости должен быть оранжево-желтый или зеленовато-желтый. Зеленый цвет жидкости не допустим и свидетельствует о недостатке окислителя (хромовой смеси). В этом случае анализ следует повторить, уменьшив навеску почвы.

К жидкости прибавляют 8 капель фенилантрапиловой кислоты, являющуюся индикатором, и титруют оставшуюся неизрасходованной после окисления органического вещества хромовую кислоту 0,2 н. раствором соли Мора. Индикатор вносят непосредственно перед титрованием. Титрование ведут при комнатной температуре. Красно-бурая окраска жидкости постепенно переходит в серо-фиолетовую. С этого момента титрование ведут осторожно, прибавляя соль Мора по каплям и тщательно размешивая. Изменение окраски из серо-фиолетовой в бутылочно-зеленую происходит от одной капли и это является концом титрования. Количество миллилитров соли Мора, пошедшее на титрование, отвечает тому количеству хромовой кислоты, которое осталось неизрасходованным в процессе окисления. А количество соли Мора, отвечающее количеству хромовой кислоты, которое пошло на окисление гумуса, определяют вычитанием из результатов холостого титрования результатов титрования после окисления углерода гумуса.

$$C\% = (A - B) * N * 0,003 * 100$$

Г

А – количество соли Мора, пошедшее на титрование холостого опыта

В – количество соли Мора, пошедшее на титрование исследуемого образца

N – нормальность соли Мора

Г – навеска воздушно-сухой почвы

Проведение холостого опыта

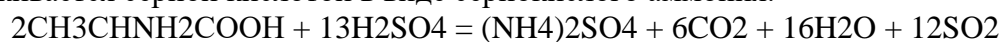
В чистую, сухую коническую колбочку на 100 мл приливают из бюретки 10 мл раствора хромовой смеси, прибавляют на кончике ножа прокаленной пемзы (для равномерного кипения), закрывают пробками-холодильниками и кипятят 5 мин. После чего охлаждают, обмывают пробки-холодильники, вносят индикатор и титруют, т.е. повторяют те же действия, что и при проведении основного опыта.

Определение нормальности соли Мора

В связи с тем, что в состав соли Мора входит серноокислая закись железа, способная окисляться на воздухе, нормальность соли Мора меняется со временем (при длительном хранении). Поэтому рекомендуется определять ее нормальность перед титрованием. Для этого в коническую колбу на 250 мл приливают из бюретки 10 мл соли Мора прибавляют 1 мл серной кислоты (концентрированной) и 50 мл дистиллированной воды. Полученную смесь оттитровывают 0,1 н. раствором калия марганцовисто-кислого до слабо розовой окраски. Количество мл, пошедшее на титрование делят на 100 и получают величину нормальности соли Мора.

5.2 Определение общего азота по методу Кьельдаля (с фотоколориметрическим определением по методу Неслера).

Метод основан на разложении органических веществ почвы концентрированной серной кислотой при кипячении, в результате чего аминный азот переходит в аммиачную форму и задерживается серной кислотой в виде серноокислого аммония.



Выполнение определения

Почву, подготовленную для определения углерода гумуса и общего азота отвешивают на аналитических весах 0,2- 0,5 г или несколько больше (в зависимости от содержания в ней азота), помещают в колбу Кьельдаля емкостью 100 мл. Прибавляют маленькую крупинку металлического селена (около 0,025 г), приливают 10 мл серной кислоты пл. 1,84 и размешивают содержимое колбы круговыми движениями до тех пор, пока вся почва не будет смочена кислотой, после чего проводят сжигание по методу Кьельдаля. Кипение серной кислоты все время должно быть слабым.

После окончания сжигания колбу оставляют стоять для охлаждения до комнатной температуры, затем содержимое колбы осторожно разбавляют водой, обмывая в первую очередь стеклянную пробку холодильник, переносят содержимое колбы вместе с минеральным остатком в мерную колбу емкостью 250 мл. Несколько раз обмывают колбу Кьельдаля без аммиачной дистиллированной водой, присоединяя промывные воды к раствору в мерной колбе. Доводят объем до метки без аммиачной водой, перемешивают и оставляют стоять до полного осветления раствора (лучше на ночь).

Из осветленного над осадочного раствора аккуратно, не взмучивая раствор, берут аликвотную часть. Правильнее, если будет взято заведомо большее количество раствора, чтобы можно было провести предварительное испытание на содержание азота в растворе.

Предварительное испытание выполняют следующим образом. Берут в пробирку или маленький стаканчик 5 мл раствора, прибавляют 2-3 капли 10% NaOH, нейтрализуют раствор по универсальной индикаторной бумажке (рН-нейтральная, слабо щелочная), разводят раствор немного водой, прибавляют 2-3 капли сегнетовой соли, тщательно перемешивают и затем столько же (2-3 капли) реактива Неслера. Если раствор станет желтым, но сохранит свою прозрачность, дальнейшее определение можно проводить без разбавления. Содержание азота в аликвотной части не должно превышать 0,2мг.

Проведя предварительное испытание и оценив возможное содержание азота в испытуемом растворе, берут соответствующую аликвотную часть 5, 10, 20 или больше мл.) прозрачного раствора, помещают в мерную колбу объемом 50 мл., нейтрализуют раствор 10% NaOH, разбавляют водой примерно до половины колбы, приливают 2 мл. сегнетовой соли, взбалтывают, затем прибавляют 2 мл. реактива Неслера, тщательно взбалтывают, доводят водой до метки, опять взбалтывают и сразу (не оставляя на долгое стояние) снимают показания оптической плотности, если есть возможность, то и концентрации на приборе (фотоколориметре) при длине волны 425нм.

Содержание азота рассчитывают:

$$N\% = \frac{C \times 100}{M \times 1000}$$

Где С-концентрация, найденная по калибровочному графику.

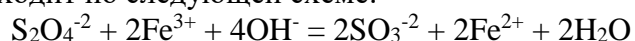
М -навеска почвы, взятая на анализ, но пересчитанная на объем аликвоты.

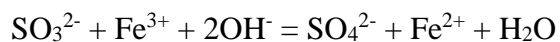
Раздел III. Показатели и методы оценки группового (фракционного) состава соединений химических элементов в почвах

Тема 1. Показатели группового состава железа

1.1 Определение железа несиликатных соединений по методу Мера-Джексона.

Определение несиликатного железа основано на восстановлении трехвалентного железа дитионитом натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) и извлечении двухвалентного железа раствором цитрата натрия. Известно, что соединения двухвалентного железа более растворимы, чем трехвалентного. Чтобы предотвратить разложение дитионита, анализ проводят при рН 6,5 -7,0. С этой целью в систему добавляют гидрокарбонат натрия. Восстановление Fe (III) дитионитом в указанных условиях происходит по следующей схеме:





Выполнение определения

Навеску воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с диаметром отверстий 1 мм, массой 1–4 г, помещают в колбочки емкостью 100 мл. В колбу наливают 40 мл 0,3 М раствора лимоннокислого натрия и 5 мл 1 М раствора гидрокарбоната натрия. Содержимое перемешивают круговыми движениями и нагревают на водяной бане до 80°. Затем вносят 1 г сухого порошка дитионита натрия, непрерывно встряхивают 1 мин, а затем периодически помешивают стеклянной палочкой в течение 15 мин (все это делают на водяной бане, температура при этом должна поддерживаться на уровне 80°). Затем в колбу добавляют 15–20 мл насыщенного раствора хлорида натрия (для свертывания и оседания коллоидов). Для почв, богатых аллофанами, вместе с NaCl добавляют 10 мл ацетона. Содержимое перемешивают и оставляют на водяной бане до образования хлопьевидного осадка. Дают осадку отстояться и через 5 мин содержимое фильтруют через плотный фильтр с синей лентой в мерную колбу 100 мл. Осадок на фильтре дважды промывают горячей смесью 0,3 М раствора лимоннокислого натрия и 1 М раствора бикарбоната натрия, приготовленной в соотношении 8:1 (5 частей) плюс насыщенный раствор хлорида натрия (1 часть). После промывания осадка объем раствора доводят до метки водой, перемешивают и берут аликвотную часть для определения железа.

Для почв богатых несиликатными соединениями железа, обработку почвы повторяют еще 1–2 раза (навеску почвы вместе с фильтром). При этом все порции фильтрата сливают в одну и ту же колбу и железо определяют из одного соединенного раствора.

Железо определяют объемным трилонометрическим методом или фотоколориметрическим.

Фотоколориметрический метод определения железа

Сульфосалициловая кислота образует с железом комплексные ионы разной окраски: при pH 2–2,5 – красного цвета, при pH 4–8 – бурого цвета и при pH 8–11,5 – желтого цвета. В кислой среде указанные комплексные ионы образует только окисное железо, в щелочной – окисное и закисное, поскольку в этих условиях Fe^{+2} легко окисляется до Fe^{+3} . Таким образом, аммиачным вариантом сульфосалицилового метода определяют общее содержание железа, т. е. сумму ионов Fe^{+2} , Fe^{+3} .

Аммиачный вариант сульфосалицилового метода основан на образовании внутрикомплексного железосульфосалицилатного иона. Желтая окраска этого комплексного иона отличается настолько большой устойчивостью, что окрашенный раствор трисульфосалицилата железа не изменяет своей окраски в течение месяца и более.

Сульфосалициловый метод позволяет применять все способы колориметрирования. Молярный коэффициент погашения окрашенного раствора трисульфосалицилатного комплекса $\varepsilon = 6000$ при длине волны $\lambda = 430$ нм. Закон Бера соблюдается до концентрации 4 мг железа на 1 литр раствора.

Выполнение определения

Тщательно перемешивают фильтрат, берут из него пипеткой 1–25 мл и помещают в мерную колбочку емкостью 100 мл.

Приливают к взятому раствору 5–10 мл 25% раствора сульфосалициловой кислоты. Количество прибавляемой сульфосалициловой кислоты зависит не только от содержания железа, но и от содержания алюминия, кальция и магния, так как часть реактива расходуется на связывание указанных ионов в бесцветные комплексы. Поэтому сульфосалициловую кислоту прибавляют в таком количестве, чтобы после нейтрализации кислоты аммиаком не было помутнения раствора от выпавших гидроокисей.

В колбочку прибавляют 25% раствор аммиака до появления слабого запаха. По мере нейтрализации солянокислого раствора, появившаяся красно-фиолетовая окраска переходит в желтую.

Окрашивание раствора происходит в интервале рН 1 -12. В сильно кислой среде рН < 1 окрашенный комплексный ион сульфосалицилата не образуется. При рН > 12 окрашивание тоже не наблюдается. В этом случае выделяется гидроксид Fe (OH)₃.

В случае помутнения в раствор вносят еще некоторое количество сульфосалициловой кислоты – до полного просветления раствора, после чего добавляют аммиак до сильного запаха.

Добавляют еще 1 мл 25% раствора аммиака, чтобы реакция была явно щелочной. Избыток аммиака не вредит определению, но аммиак должен быть свободен от CO₂. В противном случае раствор может помутнеть от CaCO₃ и MgCO₃.

Если окраска раствора не чисто желтая, а имеет буроватый оттенок, определение следует повторить с новой порцией анализируемого раствора, в который вносят 0,5 -1 г солянокислого гидроксиламина или гидразина, чтобы удержать марганец в растворе, т. е. воспрепятствовать выделению осадка гидрата двуокиси марганца. Такой осадок выделяется спустя некоторое время после окрашивания раствора, поэтому фотоколориметрирование рекомендуется проводить в первые 5 -10 мин после прибавления всех реактивов.

Доводят раствор в колбе дистиллированной водой до метки, перемешивают и проводят колориметрическое определение.

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = \frac{C \cdot 100}{g \cdot 1000}$$

Где С – концентрация раствора,

г – навеска почвы, соответствующая аликвоте.

1.2 Определение железа «аморфных» (оксалатнорастворимых) соединений по Тамму.

Более полную характеристику состояния железа в почвах получают, определяя состав его несиликатных соединений. С этой целью в составе несиликатных соединений железа выделяют окристаллизованные и аморфные соединения.

Образование аморфных, наиболее молодых свежесожденных соединений железа связывают с условиями, в которых может происходить восстановление Fe(III) до Fe(II), его последующее окисление, сопровождающееся образованием Fe(OH)₃. Так называемые окристаллизованные соединения железа формируются при старении аморфных осадков.

Аморфные соединения железа оказывают большое влияние на свойства почв. Они увеличивают уровень рН-зависимых зарядов ППК и фосфорфиксирующую способность почв. Аморфные соединения железа влияют на почвенную структуру.

Следует, однако, отметить, что выделение в составе несиликатных соединений железа окристаллизованных и аморфных условно. Установлено, что при использовании методики, принятой в России, реактивом Тамма извлекаются не только аморфные, но и кристаллические соединения железа. Тем не менее, железо, извлекаемое из почв оксалатным буферным раствором (H₂C₂O₄ · H₂O + (NH₄)₂C₂O₄ · H₂O) с рН 3,3, называют аморфным. С помощью реактива Тамма из почвы извлекаются наиболее растворимые из определяемых по схеме Зонна минеральные соединения железа. Растворению соединений железа в реактиве Тамма способствует относительно низкое значение рН и образование устойчивых оксалатных комплексов железа.

Выполнение определения

Навеску воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с диаметром отверстий 1мм, массой 2 г помещают в колбу емкостью 250 мл, приливают 100 мл раствора Тамма, взбалтывают 1 час и фильтруют через фильтр с белой лентой. Затем фильтр с почвой помещают обратно в ту же колбу, приливают еще 100 мл раствора Тамма, вновь взбалтывают 1 час, после чего фильтруют и трижды промывают почву на фильтре холодной водой. Фильтрат часто бывает мутным, поэтому его целесообразно собирать в другую колбу-приемник и перефильтровывать до получения прозрачного фильтрата. Если необходимо, проводят третью обработку навески почвы раствором Тамма. Прозрачные фильтраты объединяют, перемешивают и выпаривают на водяной бане досуха. Объем фильтрата не должен превышать больше половины объема чашки, для предотвращения потерь осадка при выпаривании.

В сухом остатке разрушают оксалат-ион и перешедшее в фильтрат из почвы органическое вещество. Для этого прокаливают чашки с осадком в муфельной печи 3 -5 мин при температуре 400 -500⁰. После полного разрушения органического вещества и оксалатов, осадок в чашке обрабатывают 2-3 раза концентрированной соляной кислотой, чтобы перевести входящие в состав осадка соли в хлориды, каждый раз выпаривая содержимое чашек до суха, Затем в чашки приливают 2-3 мл концентрированной соляной кислоты и 20-30 мл горячей дистиллированной воды, чашки выдерживают на водяной бане 5-10 мин, и их содержимое фильтруют через фильтр с белой лентой. Фильтрат собирают в мерные колбы 250 мл. Осадок на фильтре промывают горячим 1% раствором соляной кислоты до потери реакции на железо (реакция с роданидом аммония). Фильтрат из-под воронки собирают в пробирку и капают 2 -3 капли роданида аммония. Красный цвет – железо не отмыто из осадка на фильтре. Промывание осадка продолжают до тех пор, пока фильтрат из-под воронки с роданидом аммония не будет изменять цвет, т. е. останется бесцветным. Затем содержимое мерной колбы доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и берут из нее аликвоту для определения железа. Железо определяют фотоколориметрическим, или комплексонометрическим методами.

Тема 2. Показатели группового состава алюминия

2.1 Определение несиликатных соединений алюминия по Дюшафуру-Сушье.

При проведении анализа экспериментально определяют содержание несиликатных соединений алюминия, а содержание силикатных соединений находят по разности.

Исследования С.В. Зона и А.И. Травлеева (1992) показали перспективность применения щелочного метода Дюшафура-Сушье для извлечения несиликатных соединений алюминия. Этот метод позволяет извлекать значительные количества окристаллизованных соединений и слабо затрагивает алюминий силикатов.

Выполнение определения

В коническую колбу, емкостью 250 мл помещают 1 -2 г почвы и приливают 100мл 1 М раствора NaOH. Колбу в течение 4 час выдерживают на водяной бане при температуре 60⁰, перемешивая содержимое колбы круговыми движениями каждые 30 мин. Затем содержимое колб фильтруют и в фильтрате определяют алюминий фотоколориметрическим методом, предварительно разрушив органическое вещество.

Фотоколориметрический метод определения алюминия

Выполнение определения

Тщательно перемешивают фильтрат полученный после разрушения органического вещества (см. определение железа по методу Тамма), берут из него пипеткой 5 мл и помещают в мерную колбочку емкостью 50 мл, доводят водой до метки и отсюда отбирают 3-5 мл раствора, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, приливают 25 мл воды и тщательно перемешивают. Затем прибавляют 0,5 мл 20% раствора роданида калия и для связывания и восстановления Fe⁺³ в Fe⁺² прибавляют 5 мл 10% раствора гидроксилamina солянокислого. После обесцвечивания раствора (через 3 -5 мин) приливают 1 мл 10% ацетата аммония, перемешивают и для создания рН 4,7 прибавляют 5 мл ацетатного буферного раствора с рН =7 . После перемешивания, добавляют 3 мл 0,3% водного раствора алюминона. Колбу с содержимым ставят на электроплитку, доводят до кипения, охлаждают, доводят до метки и фотоколориметрируют. Длина волны 536 -540 нм.

Для предотвращения выброса анализируемого раствора из мерной колбы при закипании, лучше все вышеперечисленные операции сделать в стаканчике, емкостью 100 мл, а после охлаждения раствора перенести содержимое в колбу и довести до метки дистиллированной водой.

Содержание алюминия рассчитывается также, как и железо.

2.2 Определение аморфных соединений алюминия в вытяжке Тамма.

Выполнение определения (см. раздел определение железа по Тамму). Определение содержания аморфных соединений алюминия в вытяжке Тамма проводят фотоколориметрическим методом, см. выше по тексту.

Требования к выполнению лабораторных работ.

От обучающегося требуется: 1. Полное и качественное выполнение лабораторных работ. 2. Умение теоретически обосновать полученный результат. 3. Во- время и качественно оформить отчет лабораторных работ по разделам, используя правила и стандарты оформления текстовых и электронных документов.

Структура отчета по лабораторной работе

Отчеты по лабораторным работам представляются в электронной форме, подготовленные как текстовые документы в редакторе MSWord.

Отчет по работе должен быть обобщающим документом, включать всю информацию по выполнению заданий: таблицы, методику проведения лабораторных опытов, список литературы, расчеты и т. д.

Структурно отчет по лабораторной работе, как текстовый документ, комплектуется по следующей схеме:

Титульный лист – обязательная компонента отчета, первая страница отчета, по принятой для лабораторных работ форме (титульный лист отчета должен размещаться в общем файле, где представлен текст отчета);

Исходные данные к выполнению заданий – обязательная компонента отчета, с новой страницы, содержат указание темы объекта изучения (название почвы, генетических горизонтов).

Основная часть – материалы выполнения заданий, разбивается по рубрикам, соответствующих заданиям работы, с иерархической структурой: пункты – подпункты и т. д.

Рекомендуется в основной части отчета заголовки рубрик (подрубрик) давать исходя из формулировок заданий, в форме отглагольных существительных;

Выводы – обязательная компонента отчета, содержит обобщающие выводы по работе (оценка результатов, что освоено при выполнении работы);

Список литературы – обязательная компонента отчета, с новой страницы, содержит список источников, использованных при выполнении работы, включая электронные источники (список нумерованный, в соответствии с правилами описания библиографии).

Требования:

1. обязательное наличие всех структурных элементов отчета.
2. форматирование: текст работы – размер шрифта 14, Times New Roman, межстрочный интервал полуторный; абзацный отступ – 1,25; в таблицах и рисунках – размер шрифта -12, Times New Roman, межстрочный интервал единичный;
3. работа не должна идти сплошным текстом, а должна быть структурирована, т. е. отдельные структурные составляющие работы должны быть выделены и хорошо просматриваться, также приветствуется обобщение информации в виде таблиц и рисунков.

Ключи для оценивания выполнения лабораторных работ

1. Полнота и качество выполненных заданий;
2. Теоретическое обоснование полученного результата;
3. Качество оформления отчета, использование правил и стандартов оформления текстовых и электронных документов;
4. Отсутствие фактических ошибок, связанных с пониманием темы.

Оценочный лист с критериями оценки:

2. Контрольные работы

2.1 Комплект типовых заданий для контрольной работы №1

Вариант 1.

1. Какие минералы составляют скелет почвы?
2. Что лежит в основе образования силикатов?
3. Ионный радиус какого элемента близок к ионному радиусу гексагональных пустот иллита?
4. При каких условиях образуются латеритные коры выветривания?
5. В каких почвах обнаруживаются первые зональные аккумуляции солей?
6. Какой минерал присутствует в бокситовых рудах?
7. Почему каолинит является не набухающим минералом?
8. Чем почвенные хлориты отличаются от первичных хлоритов?

Вариант 2.

1. Почему минералы называют породообразующими?
2. Что такое изоморфные замещения к чему они приводят?
3. Можно считать выветривание силикатов реакцией гидролиза?
4. В каких условиях происходит накопление легкорастворимых солей, очередность их аккумуляции?
5. Какова структурная ячейка гидроаргеллита?
6. В каких почвах образуются аллофаны?
7. Симметрична ли структурная ячейка у монтмориллонита?

2.2 Комплект типовых заданий для контрольной работы №2

Вариант 1.

1. Назовите группы веществ входящие в состав гумуса.
2. К какой группе неспецифических соединений относится лигнин?
3. Что положено в основу деления гуминовых кислот по элементному составу?
4. Химические свойства гуминовых кислот, способность образовывать соли.
5. Что представляет собой гумин и почему он плохо изучен?
6. Какие формы химических связей формируют глино-гумусовые адсорбционные комплексы?

Вариант 2.

1. Являются ли аминокислоты компонентом почвенного гумуса, если они обязательный компонент живой природы?
2. Назовите функциональные группы, входящие в состав гумуса, какие из них наиболее реакционноспособны?
3. Какова структура гуминовой кислоты по представлению Комисарова, Логинова и Орлова?
4. Сходства и различия между гуминовыми и фульвокислотами.
5. Какие соли гуминовых кислот называются псевдорастворимыми и их роль в процессах почвообразования.

Ключи правильных ответов на задания контрольной работы

В качестве примера приводим ответы на некоторые вопросы контрольных работ.

Контрольная работа №1, вариант 1, вопрос 7. Почему каолинит является не набухающим минералом?

Кристаллическая решетка двухслойная – состоит из одного слоя кремнекислородных тетраэдров и одного слоя алюмогидроксильных октаэдров. Эти два слоя образуют пакет **1:1 – SiO₂:Al₂O₃**. В кремнекислородном слое все вершины повернуты в одну сторону и являются «кислородными мостиками», связывающими тетраэдрический и октаэдрический слои. **O⁻²** – одновременно связан с **Si⁺⁴** и **Al⁺³**. Пакеты наслаиваются друг на друга – образуя кристалл минерала. Элементарная ячейка каолинита не симметрична, поскольку одна сторона пакета - октаэдры, другая – тетраэдры. Одна сторона пакета – образована кислородными атомами, другая гидроксильными. Между пакетами образуется довольно прочная водородная связь, препятствующая увеличению межпакетных промежутков (**7,14 А**). Поэтому каолинит является не набухающим минералом. Для каолинитов характерен отрицательный заряд, потому как на поверхности пакетов располагаются гидроксильные группы **ОН⁻**. Величина заряда непостоянная и зависит от рН среды, при увеличении рН – нарастает диссоциация поверхностных групп **ОН⁻** и увеличивается заряд.

Содержание каолинита и минералов этой группы, обычно, в почвах небольшое, за исключением почв субтропической и тропической зон, а также почв, формирующихся на древних корках выветривания. Почвы, содержащие в значительном количестве каолинит характеризуются низкой емкостью катионного обмена, однако в связи с низкой набухаемостью имеют хорошую водопроницаемость и небольшую липкость. По цвету чистый каолинит белый или буроватый с зеленоватым оттенком. В условиях земной поверхности он устойчив к выветриванию, устойчив в условиях кислой среды.

Контрольная работа №2, вариант 1, вопрос 5. Что представляет собой гумин и почему он плохо изучен?

Это сложный комплекс гумусовых веществ, состоящий из гуминовых и фульвокислот, связанных между собой очень прочными связями по типу сложных эфиров или ангидридов. В гумине обнаружены так же вещества индивидуальной природы, такие как целлюлоза, лигнин, хитин и др. Много в гумине и углистых частиц, это карбонизированные растительные остатки (недоокисленные), образующиеся при чередовании избыточного увлажнения и иссушения. Это инертные органические включения могут находиться в неизменном состоянии

очень долго, т. е. они как бы законсервированы. Особенно много их в торфянистых и грубогумусных горизонтах.

В гуминах значительно больше С, чем даже в гуминовых кислотах. Зато меньше Н и О. По кислотным свойствам гумины менее кислые, чем гуминовые кислоты. Хотя гумины очень плохо изучены, но считается, что они почти полностью состоят из высокосконденсированных соединений, т.е. соединений ароматической природы, составляющих ядерную часть гуминовых кислот. И почти не имеют периферических алифатических цепей. Этим и объясняется то, что гумины практически не гидролизуются. Многие исследователи утверждают, что гумины это та часть гумусовых кислот, которая очень прочно связана с минеральной частью почвы. Следовательно, гумин отличается от гумусовых кислот не особым каким-то химическим строением, а формами связей.

Критерии оценки результатов контрольной работы

Уровень освоения	Критерии оценки результатов обучения	Кол-во баллов
<i>Повышенный</i>	Ответ показывает глубокое и систематическое знание всего программного материала и структуры конкретного вопроса, а также основного содержания и новаций лекционного курса по сравнению с учебной литературой. Студент демонстрирует отчетливое и свободное владение концептуально-понятийным аппаратом, научным языком и терминологией соответствующей научной области. Знание основной литературы и знакомство с дополнительно рекомендованной литературой. Логически корректное и убедительное изложение ответа	100 – 86
<i>Базовый</i>	Знание узловых проблем программы и основного содержания лекционного курса; умение пользоваться концептуально-понятийным аппаратом в процессе анализа основных проблем в рамках данной темы; знание важнейших работ из списка рекомендованной литературы. В целом логически корректное, но не всегда точное и аргументированное изложение ответа	85 – 76
<i>Пороговый</i>	Фрагментарные, поверхностные знания важнейших разделов программы и содержания лекционного курса; затруднения с использованием научно-понятийного аппарата и терминологии учебной дисциплины; неполное знакомство с рекомендованной литературой; частичные затруднения с выполнением предусмотренных программой заданий; стремление логически определенно и последовательно изложить ответ	75 – 61
<i>Уровень не достигнут</i>	Незнание либо отрывочное представление о данной проблеме в рамках учебно-программного материала; неумение использовать понятийный аппарат; отсутствие логической связи в ответе	60 – 0

3. Коллоквиумы

Комплект типовых заданий для коллоквиумов

Коллоквиум №1. Раздел I. Химия твердой фазы почв.

Вопросы для обсуждения:

1. Групповой и фракционный состав почвенного гумуса. Свойства, выделяемых фракций гуминовых кислот, их роль в процессах почвообразования.

Коллоквиум №2. Раздел II. Химия жидкой фазы почв. Почвенные растворы.

Вопросы для обсуждения:

1. Формирование состава почвенного раствора (осаждение-растворение), (сорбция-десорбция), ионный обмен.
2. Изучение состава почвенного раствора. Формы нахождения веществ в почвенном растворе

Коллоквиум №3. Раздел III. Химия межфазовых взаимодействий. Тема:

Ионнообменная способность почв.

Вопросы для обсуждения:

1. Виды потенциальной кислотности (обменная и гидролитическая).
2. Механизм проявления обменной кислотности почв.
3. Насыщенность (ненасыщенность) почв основаниями.
4. Роль алюминия в формировании потенциальной кислотности почв.
5. Устранение почвенной кислотности

Ключи правильных ответов на вопросы для коллоквиума

В качестве примера приводим ответы на некоторые вопросы коллоквиумов.

Например, коллоквиум №2. Вопрос №2.

Почвенный раствор – это жидкая фаза почвы в природных условиях. Существует понятие почвенная вытяжка – это водные, кислотные, солевые вытяжки, приготовленные в лабораторных условиях. Очень часто эти 2 понятия объединяют. Происходит это потому, что до настоящего времени нет современных методов выделения почвенных растворов для их изучения, поэтому, изучаются, как правило, почвенные вытяжки. Существуют, правда, методы изучения состава почвенных растворов в живой почве *in situ* с помощью ион селективных электродов, но эти методы тоже не совсем точны.

Состав почвенных растворов меняется в очень широких пределах. В незасоленных почвах концентрация почвенного раствора находится в пределах от десятых долей до нескольких граммов в литре или примерно 5 -7 до 100 -150 мг-экв /л катионов и анионов. Обычные катионы в почвенном растворе: Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} , NH_4^{+} , Na^{+} . Анионы: HCO_3^{-} , SO_4^{-2} , NO_3^{-} , Cl^{-} . При изменении влажности почв концентрация отдельных ионов изменяется, например при уменьшении влажности почв, увеличивается концентрация ионов Na^{+} , Cl^{-} , NO_3^{-} . Концентрация фосфат иона независима от влажности почв, т. е. она более стабильна.

Для изучения почвенных растворов необходимо знать не только их состав, но и формы нахождения различных веществ в нем. В состав почвенных растворов входят незаряженные (нейтральные) молекулы, ионы и ионные пары, тройники и другие группы ионов. Например, ионные пары возникают за счет электростатического взаимодействия заряженных ионов и сольватации. Образование ионных пар характеризует неполную диссоциацию сильного электролита:



Константа диссоциации ионной пары равна

$$[\text{Na}^{+}] \cdot [\text{SO}_4^{-2}]$$

$$K = \frac{1}{[\text{NaSO}_4^-]} = -\lg K = 1,10$$

Следовательно, исследование почвенных растворов основано на изучении активности ионов и солей, находящихся в растворе.

Понятие активности было введено Льюисом для того, чтобы к реальным растворам можно было применять законы идеальных систем. Например, в идеальном растворе энергетическое состояние вещества определяется химическим потенциалом $M = M^0 + RT \ln C$, где M^0 – химический потенциал в стандартном состоянии, C – концентрация вещества, T – температура, R – газовая постоянная.

В реальных растворах величина химического потенциала определяется не концентрацией компонента, а его активностью. $M = M^0 + RT \ln a$, где a – активность компонента.

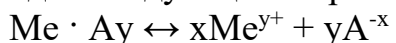
Измеряя активности компонентов в почвенном растворе и вытяжках, мы получаем тем самым их энергетическую характеристику, т. е. универсальный показатель.

Отличие активности от концентрации вызваны тем, что молекулы и ионы одного рода в растворах не существуют изолированно и независимо от других компонентов или друг от друга. Частицы растворенного вещества взаимодействуют между собой и с молекулами растворителя, что влияет на их энергию. Поэтому зависимость между активностью и концентрацией принято выражать формулой: $a = c \cdot Y$, где Y – коэффициент активности, мера интенсивности взаимодействующих в растворе сил. Величина коэффициента активности учитывает: изменение концентрации раствора, заряды ионов, степень их гидратации, ионные радиусы, диэлектрическую постоянную и другие параметры, влияющие на интенсивность взаимодействия.

В разбавленных растворах активность обычно меньше концентрации, а коэффициент активности меньше 1. При повышении концентрации коэффициенты активности больше 1 и активность равна концентрации.

Активность ионов измеряют непосредственно в почве, в почвенных вытяжках, суспензиях, пастах. Измерение проводят ионселективными электродами.

Активность ионов хорошо отражает химический состав и наличие солей в почвенном профиле. Например, в корковом солонце тах Na^+ приурочен к солонцовому горизонту. В луговом солонце 2 тах активности Na^+ , в глубоких слоях профиля за счет легкорастворимых солей Na . Присутствующие в твердой фазе почв легкорастворимые соли растворяются в почвенном растворе, тогда равновесие выглядит следующим образом.



Me – катион, A – анион.

Активность компонента, находящегося в твердой фазе равна 1, тогда константа равновесия записывается:

$$K = a^x Me^{+y} \cdot a^y A^{-x}$$

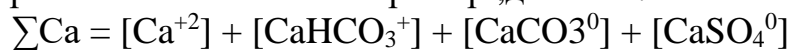
Эта константа называется произведением растворимости (ПР). Если ионное произведение больше ПР, соль выпадает в осадок, если меньше – осадок соли растворяется. В насыщенных растворах ПР = ионному произведению. Это закон

работает, в основном, для легкорастворимых солей, т. е. для 1 и 2-валентных катионов.

Растворимость малорастворимых солей зависит еще и от ионной силы раствора. Если в почвенном растворе содержатся легкорастворимые соли, не имеющие общих ионов с мало растворимой солью, то они повышают ионную силу раствора, соответственно снижается коэффициент активности Y_{\pm} . Снижение коэффициента активности влечет за собой увеличение концентрации катионов и анионов малорастворимой соли, т. е. эта соль растворяется.

Использование ПР для расчетов концентрации солей в почвенном растворе справедливо лишь в том случае, если между твердой частью почвы и раствором достигается равновесие. А для достижения равновесия необходимо время. Так, например, для растворения тонко растертого природного гипса в избытке воды без перемешивания потребовалось 3 месяца, а для растворения кристаллического гипса – 6 месяцев.

Для того, чтобы определить состав раствора используют уравнение материального баланса. Например, для Ca^{+2} :



Уравнение материального баланса записывается для всех ионных пар, содержащихся в растворе, затем рассчитывают количественное содержание всех ионных пар в почвенном растворе. Например, расчеты сделанные Миркиным для солонцов показали: 50-85% Ca представлено в виде Ca^{+2} , немного в виде $CaHCO_3^+$ и $CaCO_3^0$ и 10-50% в виде $CaSO_4^0$.

Таблица – Критерии оценки вопросов для собеседования коллоквиума.

Уровень освоения	Критерии оценки результатов обучения	Кол-во баллов
<i>Повышенный</i>	Студент выразил и аргументировал своё мнение по сформулированной проблеме, точно определив ее содержание и составляющие. Приведены данные отечественной и зарубежной литературы, статистические сведения, информация нормативно-правового характера. Студент знает и владеет навыком самостоятельной исследовательской работы по теме исследования; методами и приемами анализа теоретических и/или практических аспектов изучаемой области. Фактических ошибок, связанных с пониманием проблемы, нет; графически работа оформлена правильно	100 – 86
<i>Базовый</i>	Работа характеризуется смысловой цельностью, связностью и последовательностью изложения; допущено не более 1 ошибки при объяснении смысла или содержания проблемы. Для аргументации приводятся данные отечественных и зарубежных авторов. Продемонстрированы исследовательские умения и навыки. Фактических ошибок, связанных с пониманием проблемы, нет. Допущены одна-две ошибки в оформлении работы	85 – 76

<i>Пороговый</i>	Студент проводит достаточно самостоятельный анализ основных этапов и смысловых составляющих проблемы; понимает базовые основы и теоретическое обоснование выбранной темы. Привлечены основные источники по рассматриваемой теме. Допущено не более 2 ошибок в смысле или содержании проблемы, оформлении работы	<i>75 – 61</i>
<i>Уровень не достигнут</i>	Работа представляет собой пересказанный или полностью переписанный исходный текст без каких бы то ни было комментариев, анализа. Не раскрыта структура и теоретическая составляющая темы. Допущено три или более трех ошибок в смысловом содержании раскрываемой проблемы, в оформлении работы	<i>60 – 0</i>

III. Промежуточная аттестация по дисциплине «Химия почвенных компонентов»

. Промежуточная аттестация студентов по дисциплине «Химия почвенных компонентов» проводится в соответствии с локальными нормативными актами ДВФУ и является обязательной. Форма отчетности по дисциплине – экзамены (6 и 7 семестры). Экзамены по дисциплине проводятся в виде тестирования.

Оценочные средства для промежуточного контроля (1экзамен)

Банк тестовых заданий (итоговый тест)

возможен только один вариант ответа

1. Кристаллическая структура почвенных алюмосиликатов состоит из:
 - 1) кремнекислородных тетраэдров
 - 2) алюмогидроксильных октаэдров
 - 3) упорядоченного чередования тетраэдров и октаэдров
2. Не набухающим глинным минералом является:
 - 1) монтмориллонит
 - 2) каолинит
 - 3) иллит
 - 4) вермикулит
3. В группу вторичных алюмосиликатов входят минералы:
 - 1) иллит и мусковит
 - 2) монтмориллонит и иллит
 - 3) хлорит и биотит
4. Хорошо растворимы в воде соли гуминовых кислот:
 - 1) щелочные
 - 2) щелочноземельные
 - 3) железо, алюминийевые
5. Наибольшей оеакционной способностью обладают кислоты:
 - 1) гуминовые
 - 2) гематомелановые
 - 3) фульвокислоты
6. Растворимой (гидролизуемой) частью молекулы гуминовой кислоты является:
 - 1) ядерная
 - 2) периферическая
7. Лигнин преобладает в растительных остатках:
 - 1) листьях
 - 2) траве
 - 3) древесине
 - 4) хвое
8. Демитилирование – это потеря веществом группы:
 - 1) COOH
 - 2) OH
 - 3) OCH_3
 - 4) NH_2
9. Целлюлоза -это:

- 1) моносахарид
 - 2) полисахарид
 - 3) олигосахарид
10. Гипотеза окислительного кислотообразования принадлежит:
- 1) Кононовой
 - 2) Александровой
 - 3) Фляйгу
 - 4) Тюрину
11. Большие значения оптической плотности имеют:
- 1) гуминовые кислоты
 - 2) фульвокислоты

Указать несколько правильных ответов.

12. Наибольшие значения ЕКО имеют минералы:
- 1) каолинит
 - 2) вермикулит
 - 3) монтмориллонит
13. Составными частями гумуса почв являются:
- 1) гумусовые кислоты
 - 2) негидролизуемый остаток
 - 3) органические остатки
 - 4) прогуминовые вещества
14. В состав гумусовых кислот входят обязательные элементы:
- 1) Н
 - 2) О
 - 3) Si
 - 4) Fe
 - 5) N
 - 6) С
15. Соли гумусовых кислот образуются с помощью функциональных групп:
- 1) COOH
 - 2) C=O
 - 3) R-CO-R
 - 4) OH

Разместить в правильной последовательности.

16. Очередность разрушения минералов на поверхности Земли:
- 1) полевые шпаты
 - 2) слюды
 - 3) кварц
 - 4) оливины
 - 5) пироксены
 - 6) амфиболы
17. Последовательность превращения первичных минералов в почвах:
- 1) гидратация
 - 2) физическое выветривание
 - 3) гидролиз

Упорядочите по степени растворимости

18. Минералы-простые соли:

- 1) доломит $\text{Ca, Mg}(\text{CO}_3)_2$
- 2) кальцит CaCO_3
- 3) гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 4) мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- 5) галит NaCl
- 6) магнезит MgCO_3

Упорядочите по возрастанию гидрофильности

19. Компоненты гумуса почв:

1. гуминовые кислоты
- 2) фульвокислоты
- 3) гумин

Упорядочите по стадиям минерализации гумуса

20. Стадии минерализации:

- 1) нитрификация
- 2) аммонификация
- 3) денитрификация

Ключи (ответы) к тесту.

1. 3) упорядоченного чередования тетраэдров и октаэдров
2. 2) каолинит
3. 2) монтмориллонит и иллит
4. 1) щелочные
5. 3) фульвокислоты
6. 2) периферическая
7. 3) древесине
8. 3) OCH_3
9. 2) полисахарид
10. 2) Александровой
11. 1) гуминовые кислоты
12. 2); 3) вермикулит, монтмориллонит
13. 1) гумусовые кислоты, 2) не гидролизующий остаток
14. 1) H; 2) O; 5) N; 6) C
15. 1) COOH ; 4) OH
16. 4) оливины; 6) амфиболы; 5) пироксены; 2) слюды; 1) полевые шпаты; 3) кварц
17. 2) физ. выветривание; 1) гидратация; 3) гидролиз
18. 5) галит; 4) мирабилит; 3) гипс; 6) магнезит; 2) кальцит; 1) доломит
19. 2) фульвокислоты; 1) гуминовые кислоты; 3) гумин
20. 2) аммонификация; 1) нитрификация; 3) денитрификация

Оценочные средства для промежуточного контроля (2 экзамен)

Указать несколько правильных ответов.

1. При подзолообразовании алюминий мигрирует в составе:

- 1) гидроокисей
- 2) органоминеральных соединений
- 3) алюмосиликатов

2. Элементы, которые в малых концентрациях токсичны:

- 1) Mn
- 2) Cu
- 3) Pb
- 4) Zn
- 5) Cd
- 6) Hg

Указать один правильный ответ.

3. Кремнезем накапливается в горизонтах почв:

- 1) иллювиальных
- 2) эллювиальных
- 3) гумусо-аккумулятивных

4. В гумусово-аккумулятивных горизонтах почв углерод, азот, фосфор:

- 1) накапливаются
- 2) не накапливаются

5. Ортофосфаты щелочей растворимы в воде:

- 1) хорошо
- 2) слабо
- 3) совсем не растворимы

6. Алюминий участвует в формировании почвенной кислотности:

- 1) актуальной
- 2) гидролитической
- 3) обменной

7. В солонцовых почвах натрия в составе ППК:

- 1) накапливается
- 2) не накапливается

8. Значения буферности хаоактерны для почв:

- 1) бурых пустынных
- 2) черноземов
- 3) серых лесных
- 4) подзолистых

9. Наибольшими значениями характеризуется кислотность почв:

- 1) обменная
- 2) актуальная
- 3) гидролитическая

10. Коэффициент активности ионов в почвенных растворах больше 1:

- 1) разбавленных
- 2) концентрированных

11. Мерой реального участия солей или отдельных ионов в почвенно-химических реакциях является их:

- 1) активность
- 2) концентрация

12. Для гидроморфных почв характерны следующие значения ОВП:

- 1) -200 mv
- 2) +200 mv
- 3) +700 mv

Установите соответствие

13. Биофильность
- 1) максимальная

Химические элементы

А) N; H

- | | |
|------------|------------|
| 2) высокая | В) С |
| 3) средняя | С) Fe; Al |
| 4) низкая | Д) O; P; S |

14. Состояние ППК

- 1) стабильное
- 2) не стабильное

Содержание катионов

- А) Ca
- В) Mg
- С) Na
- Д) K

15. Почвы

- 1) засоленные
- 2) не засоленные

Соединения серы

- А) гипс $\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- В) мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- С) аминокислоты
- Д) витамины

16. Процесс

- 1) накопление
- 2) потери

Трансформация азота в почвах

- А) денитрификация
- В) фиксация атмосферного азота
- С) аммонификация
- Д) нитрификация

17. Группа веществ

- 1) педохимически активные
- 2) биохимически активные

Техногенные вещества

- А) минеральные и органические кислоты
- В) карбонаты
- С) метан
- Д) микроэлементы
- Е) пестициды

18. Группа элементов

- 1) необходимые растениям
- 2) токсичные для растений

Микроэлементы

- А) Hg
- В) Pb
- С) Cd
- Д) CO
- Е) Zn
- Ф) Cu

19. Процесс

- 1) коагуляция
- 2) пептизация

Поглощенные катионы

- А) Ca^{+2}
- В) Na^{+}

Упорядочите

20. Последовательность стадий обмена катионов раствора на катионы ППК
- 1) перемещение вытесняющего иона внутри твердой фазы ППК к точке обмена
 - 2) перемещение вытесняющего иона из объема раствора к поверхности ППК
 - 3) перемещение вытесненного иона от поверхности ППК в раствор
 - 4) химическая реакция обмена катионов
 - 5) перемещение вытесненного иона внутри твердой фазы от точки обмена к поверхности ППК
21. Последовательность поглощения анионов ППК
- 1) Cl^-
 - 2) SO_4^{2-}
 - 3) PO_4^{3-}
 - 4) OH^-
 - 5) NO_3^-
 - 6) CO_3^{2-}

Ключи (ответы) к тесту

1. 2) органоминеральных соединений; 3) алюмосиликатов
2. 3) Pb; 5) Cd; 6) Hg
3. 2) эллиовиальных
4. 1) накапливаются
5. 1) хорошо
6. 3) обменной
7. 1) накапливается
8. 2) черноземов
9. 3) гидролитическая
10. 1) разбавленных
11. 1) активность
12. 1) -200 мВ
13. 1) максимальная (В-С); 2) высокая (А-Н, Н); 3) средняя (Д-О,Р,С);
4) низкая (С- Fe, Al)
14. 1) стабильное (А, В); 2) не стабильное (С, Д)
15. 1) засоленные (А) гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; В) мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
2) не засоленные (С) аминокислоты; (Д) витамины
16. 1) накопление (В) фиксация атмосферного азота;
(С) аммонификация; Д) нитрификация; 2) потери (А) денитрификация
17. 1) педохимически активные А) минеральные и органические кислоты, В) карбонаты; 2) биохимически активные С) метан
Д) микроэлементы, Е) пестициды
18. 1) необходимые растениям Д) СО Е) Zn; F) Cu. 2) токсичные для растений
А) Hg; В) Pb; С) Cd
19. 1) коагуляция А) Ca^{2+} ; 2) пептизация В) Na^+
20. 2) перемещение вытесняющего иона из объема раствора к поверхности ППК, 1) перемещение вытесняющего иона внутри твердой фазы ППК к точке

обмена, 4) химическая реакция обмена катионов, 5) перемещение вытесненного иона внутри твердой фазы от точки обмена к поверхности ППК, 3) перемещение вытесненного иона от поверхности ППК в раствор
 21. 4) OH⁻; 3) PO₄³⁻; 2) SO₄²⁻; 6) CO₃²⁻; 5) NO₃⁻; 1) Cl⁻ -

Уровень освоения	Критерии оценки результатов	Кол-во баллов
повышенный	Оценка «отлично» / зачтено выставляется студенту, если он глубоко и прочно усвоил программный материал, исчерпывающе, последовательно, четко и логически стройно его излагает, умеет тесно увязывать теорию с практикой, свободно справляется с задачами, вопросами и другими видами применения знаний, причем не затрудняется с ответом при видоизменении заданий, использует в ответе материал монографической литературы, правильно обосновывает принятое решение, владеет разносторонними навыками и приемами выполнения практических задач.	100 - 86
базовый	Оценка «хорошо» / зачтено выставляется студенту, если он твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, не допуская существенных неточностей в ответе на вопрос, правильно применяет теоретические положения при решении практических вопросов и задач, владеет необходимыми навыками и приемами их выполнения.	85-76
пороговый	Оценка «удовлетворительно» / зачтено выставляется студенту, если он имеет знания только основного материала, но не усвоил его деталей, допускает неточности, недостаточно правильные формулировки, нарушения логической последовательности в изложении программного материала, испытывает затруднения при выполнении практических работ.	75-61
уровень не достигнут	Оценка «неудовлетворительно» / не зачтено выставляется студенту, который не знает значительной части программного материала, допускает существенные ошибки, неуверенно, с большими затруднениями выполняет практические работы. Как правило, оценка «неудовлетворительно» ставится студентам, которые не могут продолжить обучение без дополнительных занятий по соответствующей дисциплине.	60-0

IV. Шкала оценки уровня достижения результатов обучения для текущей и промежуточной аттестации по дисциплине «Биогеохимия»

Баллы (рейтинговая оценка)	Уровни достижения результатов обучения		Требования к сформированным компетенциям
	Текущая и промежуточная аттестация	Промежуточ- ная аттестация	
100 - 86	Повышенный	«зачтено»/ «отлично»	Свободно и уверенно находит достоверные источники информации, оперирует предоставленной информацией, отлично владеет навыками анализа и синтеза информации, знает все основные методы решения проблем, предусмотренные учебной программой, знает типичные ошибки и возможные сложности при решении той или иной проблемы и способен выбрать и эффективно применить адекватный метод решения конкретной проблемы.
85-76	Базовый	«зачтено»/ «хорошо»	В большинстве случаев способен выявить достоверные источники информации, обработать, анализировать и синтезировать предложенную информацию, выбрать метод решения проблемы и решить ее. Допускает единичные серьезные ошибки в решении проблем, испытывает сложности в редко встречающихся или сложных случаях решения проблем, не знает типичных ошибок и возможных сложностей при решении той или иной проблемы.
75-61	Пороговый	«зачтено»/ «удовлетво- рительно»	Допускает ошибки в определении достоверности источников информации, способен правильно решать только типичные, наиболее часто встречающиеся проблемы в конкретной области (обрабатывать информацию, выбирать метод решения проблемы и решать ее)
60-0	Уровень не достигнут	«не зачтено»/ «неудовлетво- рительно»	Не знает значительной части программного материала, допускает существенные ошибки, неуверенно, с большими затруднениями выполняет практические работы.

Приложение 1 (справочное)

Примерный перечень оценочных средств (ОС)

№	Код	Наименование оценочного средства	Краткая характеристика оценочного средства	Представление оценочного средства в фонде
Устный опрос				
1	УО-1	Собеседование	Средство контроля, организованное как специальная беседа преподавателя с обучающимся на темы, связанные с изучаемой дисциплиной, и рассчитанное на выяснение объема знаний обучающегося по определенному разделу, теме, проблеме и т.п.	Вопросы по темам/разделам дисциплины
2	УО-2	Коллоквиум	Средство контроля усвоения учебного материала темы, раздела или разделов дисциплины, организованное как учебное занятие в виде собеседования преподавателя с обучающимися.	Вопросы по темам/разделам дисциплины
3	УО-3	Доклад, сообщение	Продукт самостоятельной работы обучающегося, представляющий собой публичное выступление по представлению полученных результатов решения определенной учебно-практической, учебно-исследовательской или научной темы	Темы докладов, сообщений
4	УО-4	Круглый стол, дискуссия, полемика, диспут, дебаты	Оценочные средства, позволяющие включить обучающихся в процесс обсуждения спорного вопроса, проблемы и оценить их умение аргументировать собственную точку зрения.	Перечень дискуссионных тем для проведения круглого стола, дискуссии, полемики, диспута, дебатов
Письменные работы				
1	ПР-1	Тест	Система стандартизированных заданий, позволяющая автоматизировать процедуру измерения уровня знаний и умений обучающегося.	Фонд тестовых заданий
2	ПР-2	Контрольная работа	Средство проверки умений применять полученные знания для решения задач определенного типа по теме или разделу	Комплект контрольных заданий по вариантам
3	ПР-3	Эссе	Средство, позволяющее оценить умение обучающегося письменно излагать суть поставленной проблемы, самостоятельно проводить анализ этой проблемы с использованием концепций и аналитического инструментария соответствующей дисциплины, делать выводы,	Тематика эссе

			обобщающие авторскую позицию по поставленной проблеме.	
4	ПР-4	Реферат	Продукт самостоятельной работы обучающегося, представляющий собой краткое изложение в письменном виде полученных результатов теоретического анализа определенной научной (учебно-исследовательской) темы, где автор раскрывает суть исследуемой проблемы, приводит различные точки зрения, а также собственные взгляды на нее.	Темы рефератов
5	ПР-5	Курсовая работа, курсовой проект	Продукт самостоятельной работы обучающегося, представляющий собой краткое изложение в письменном виде полученных результатов теоретического анализа определенной научной (учебно-исследовательской) темы, где автор раскрывает суть исследуемой проблемы, приводит различные точки зрения, а также собственные взгляды на нее.	Темы курсовых работ/проектов, планы курсовых работ/проектов, методические рекомендации по написанию КР и КП
6	ПР-6	Лабораторная работа	Средство для закрепления и практического освоения материала по определенному разделу.	Комплект заданий для лабораторных работ
7	ПР-7	Конспект	Продукт самостоятельной работы обучающегося, отражающий основные идеи заслушанной лекции, сообщения и т.д.	Разделы дисциплины
8	ПР-8	Портфолио	Целевая подборка работ обучающегося, раскрывающая его индивидуальные образовательные достижения в одной или нескольких учебных дисциплинах.	Структура портфолио
9	ПР-9	Проект	Конечный продукт, получаемый в результате планирования и выполнения комплекса учебных и исследовательских заданий. Позволяет оценить умения обучающихся самостоятельно конструировать свои знания в процессе решения практических задач и проблем, ориентироваться в информационном пространстве и уровень сформированности аналитических, исследовательских навыков, навыков практического и творческого мышления. Может выполняться в индивидуальном порядке или группой обучающихся.	Темы групповых и/или индивидуальных проектов
10	ПР-10	Деловая и/или ролевая игра	Совместная деятельность группы обучающихся под управлением преподавателя с целью решения учебных и профессионально-ориентированных задач путем игрового моделирования реальной проблемной ситуации. Позволяет оценивать умение анализировать и решать типичные профессиональные задачи.	Тема (проблема), концепция, роли и ожидаемый результат по каждой игре

11	ПР-11	Кейс-задача	Проблемное задание, в котором обучающемуся предлагается осмыслить реальную профессионально-ориентированную ситуацию, необходимую для решения данной проблемы.	Задания для решения кейс-задачи
12	ПР-12	Рабочая тетрадь	Дидактический комплекс, предназначенный для самостоятельной работы обучающегося и позволяющий оценивать уровень усвоения им учебного материала.	Образец рабочей тетради
13	ПР-11	Разноуровневые задачи и задания	<p>Различают задачи и задания:</p> <p>а) репродуктивного уровня, позволяющие оценивать и диагностировать знание фактического материала (базовые понятия, алгоритмы, факты) и умение правильно использовать специальные термины и понятия, узнавание объектов изучения в рамках определенного раздела дисциплины;</p> <p>б) реконструктивного уровня, позволяющие оценивать и диагностировать умения синтезировать, анализировать, обобщать фактический и теоретический материал с формулированием конкретных выводов, установлением причинно-следственных связей;</p> <p>в) творческого уровня, позволяющие оценивать и диагностировать умения, интегрировать знания различных областей, аргументировать собственную точку зрения.</p>	Комплект разноуровневых задач и заданий
14	ПР-12	Расчетно-графическая работы	Средство проверки умений применять полученные знания по заранее определенной методике для решения задач или заданий по модулю или дисциплине в целом.	Комплект заданий для выполнения расчетно-графической работы
15	ПР-13	Творческое задание	Частично регламентированное задание, имеющее нестандартное решение и позволяющее диагностировать умения, интегрировать знания различных областей, аргументировать собственную точку зрения. Может выполняться в индивидуальном порядке или группой обучающихся.	Темы групповых и/или индивидуальных творческих заданий
Технические средства				
1	ТС-1	Тренажер	Техническое средство, которое может быть использовано для контроля приобретенных обучающимся профессиональных навыков и умений по управлению конкретный материальным объектом.	Комплект заданий для работы на тренажере