

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Брянский государственный аграрный университет»

Институт экономики и агробизнеса

Кафедра агрохимии, почвоведения и экологии

Чесалин С.Ф.  
Чекин Г.В.  
Смольский Е.В

**МЕТОДЫ  
АГРОХИМИЧЕСКИХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ**

учебно-методическое пособие

Брянская область  
2023

УДК 631.81 (076)

ББК 40.4

Ч 51

Чесалин, С. Ф. Методы агрохимических исследований: учебно-методическое пособие / С. Ф. Чесалин, Г. В. Чекин, Е. В. Смольский. – Брянск: Изд-во Брянский ГАУ, 2023. – 108 с.

Учебно-методическое пособие написано в соответствии с программой дисциплины «Методы агрохимических исследований» и отвечает требованиям Федерального государственного образовательного стандарта РФ. Издание предназначено для студентов сельскохозяйственных вузов, обучающихся по направлению подготовки 35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение, также оно будет полезно специалистам, работающим в сельскохозяйственной сфере.

Пособие реализует компетенции для направления подготовки 35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение: ОПК-5. Способен к участию в проведении экспериментальных исследований в профессиональной деятельности (проводить лабораторные анализы образцов растений, почв и удобрений, под руководством специалиста более высокой квалификации участвовать в проведении экспериментальных исследований в области агрохимии и агропочвоведения и использовать классические и современные методы исследования); ПКС-7. Способен разрабатывать рекомендации по управлению почвенным плодородием сельскохозяйственных земель (оценка текущего и прогнозного состояния показателей почвенного плодородия с учетом характера эксплуатации почвы).

**Р е ц е н з е н т :**

В.В. Мамеев – кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры агрохимии, почвоведения и экологии Брянского государственного аграрного университета.

В.М. Никифоров – кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры агрономии, селекции и семеноводства Брянского государственного аграрного университета.

Рекомендовано к изданию решением учебно-методической комиссии института экономики и агробизнеса Брянского государственного аграрного университета от 29 мая 2023 года, протокол № 7.

© Брянский ГАУ, 2023

© Коллектив авторов, 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.....	7
ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБ РАСТЕНИЙ К АНАЛИЗУ .....	9
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСНОВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ РАСТЕНИЯХ.....	21
<i>Лабораторная работа №1.</i>	
Мокрое озоление растительного материала по Кьельдалю, определение общего азота, фосфора и калия в растительных образцах.....	24
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВА УРОЖАЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР.....	30
<i>Лабораторная работа №2.</i>	
Определение белкового азота с трихлоруксусной кислотой.....	33
<i>Лабораторная работа №3.</i>	
Определение общего содержания жира.....	35
<i>Лабораторная работа №4.</i>	
Определение углеводов по Бертрану.....	38
<i>Лабораторная работа №5.</i>	
Определение сахаров.....	41

<i>Лабораторная работа №6.</i>	
Определение витамина С по Мурри.....	44
<i>Лабораторная работа №7.</i>	
Определение каротина по Сапожникову.....	47
<b>АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ, ОРГАНИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЙ И ИЗВЕСТКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>51</b>
<i>Лабораторная работа №8.</i>	
Качественное распознавание основных видов минеральных удобрений.....	52
<i>Лабораторная работа №9.</i>	
Количественный анализ минеральных удобрений.....	58
<i>Лабораторная работа №10.</i>	
Количественный анализ органических удобрений.....	68
<i>Лабораторная работа №11.</i>	
Количественный анализ известковых материалов.....	74
<b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ АГРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЧВЫ.....</b>	<b>77</b>
<i>Лабораторная работа №12.</i>	
Определение рН солевой вытяжки и гидролитической кислотности.....	78
<i>Лабораторная работа №13.</i>	
Определение суммы обменных оснований .....	80
<i>Лабораторная работа №14.</i>	
Определение подвижных форм фосфора и калия.....	84

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ АЗОТА В ПОЧВЕ.....	87
<i>Лабораторная работа №15.</i>	
Определение нитратного азота и обменного аммония в почве.....	88
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕ.....	91
<i>Лабораторная работа №16.</i>	
Определение подвижного марганца в почве.....	91
<i>Лабораторная работа №17.</i>	
Определение подвижного цинка в почве .....	95
<i>Лабораторная работа №18.</i>	
Определение подвижной меди в почве .....	100
КОЛЛОКВИУМ.....	104
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	107

## **ВВЕДЕНИЕ**

Целью изучения дисциплины является формирование знаний и умений по методам агрохимических исследований.

Задачами дисциплины – изучение методологии и методов исследования биогеохимического круговорота веществ, агроэкологического мониторинга почвенного покрова; методов полевых, лизиметрических, вегетационных опытов; лабораторных методов анализа почв, растений, удобрений и мелиорантов.

Теоретический материал студенты закрепляют на лабораторно-практических занятиях в специализированной лаборатории под руководством преподавателя и самостоятельно, используя настоящее пособие.

### **ПОРЯДОК РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ**

1. За студентом в химической лаборатории закрепляется постоянное рабочее место, которое он обязан содержать в чистоте и порядке.

2. Студент приступает к занятию после предварительного изучения соответствующего раздела настоящего практикума. Ему должна быть ясна цель, значение предстоящей работы и ход ее выполнения.

3. Перестановка и вынос химической посуды, реактивов и оборудования из лаборатории без разрешения преподавателя или лаборанта запрещены.

4. Студент обязан вести тетрадь лабораторно-практических занятий, которая является отчетным документом о выполнении задания.

### **ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

Лабораторная работа должна быть аккуратно и грамотно оформлена в тетради по следующим правилам:

1. Номер занятия, название лабораторной работы;
2. Цели и задачи лабораторной работы;

3. Посуда и оборудование;
4. Методика выполнения работы (кратко);
5. Первичные данные, полученные на занятии;
6. Расчеты (если они требуются);
7. Выводы.

После оформления лабораторной работы, студент обязан отчитаться по данной теме преподавателю.

## ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Работа в химической лаборатории требует ответственного и осведомленного поведения. В противном случае не исключена возможность аварий и несчастных случаев, для предотвращения которых необходимо соблюдать правила техники безопасности в лаборатории.

1. Работать в химической лаборатории нужно в халате, чтобы попавшие реактивы не загрязняли и не разрушали одежду. На первом же занятии необходимо организовать свое рабочее место, ознакомиться с расположением реактивов и приборов.

2. Рабочее место студента, его посуда и приборы всегда должны быть безукоризненно чистыми. Перед началом работы следует изучить свойства используемых веществ, устройство аппаратуры, меры безопасности.

3. Опыты всегда нужно делать с такими количествами (или концентрациями) веществ и в такой последовательности и условиях, которые указаны в руководстве.

4. Бурно протекающие реакции следует проводить приняв надлежащие меры предосторожности, за стеклом вытяжного шкафа.

5. Нюхать вещества нужно не наклоняясь над сосудом и не вдыхая полной грудью, а только направляя к себе пары или газ движением руки.

6. Категорически запрещается пробовать что-либо на

вкус, принимать в лаборатории пищу и пользоваться для питья какой-либо химической посудой.

7. Запрещается набирать ртом при помощи пипетки или трубки ядовитые и едкие жидкости. Следует пользоваться пипетками, снабженными специальными всасывающим устройством, бюреткой или мерным цилиндром.

8. Все опыты с ядовитыми и дурно пахнущими веществами проводят в вытяжном шкафу под тягой.

9. Проводя химический опыт, приборы следует располагать таким образом, чтобы реагирующие вещества в случае выбрасывания не могли попасть на самого экспериментатора или людей находящихся поблизости.

10. В случае возгорания, вещества, не растворимые в воде (бензин, скипидар и др.) следует тушить, накрывая пламя одеялом, засыпая песком или при помощи огнетушителя.

11. Нельзя выливать в раковину концентрированные кислоты и щелочи, выбрасывать осадки, фильтры с почвой, битое стекло, бумагу и т.п.

12. При пользовании спиртовкой запрещается зажигать их одну от другой, так как при этом можно разлить спирт и вызвать пожар. Нельзя задуть пламя спиртовки, тушат ее, закрывая пламя колпачком.

## ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБ РАСТЕНИЙ К АНАЛИЗУ

### План занятия

1. Освоение методик отбора проб растений для химического анализа.
2. Освоение методик подготовки проб растений для химического анализа.

### Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по рекомендуемой литературе.
2. Законспектировать и выучить методики отбора проб растений и подготовки их к анализу.

### Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Значение химического анализа растений.
2. Значение отбора средних проб растений.
3. Способы отбора средних проб семян и подготовка их к анализу.
4. Способы отбора средних проб овощных растений, плодов и ягод и подготовка их к анализу.

### Задания для работы студентов в лаборатории

1. Освоить способы отбора средних проб семян и подготовка их к анализу.
2. Освоить способы отбора средних проб овощных растений, плодов и ягод и подготовка их к анализу.

Приемы взятия и составления пробы при оценке качества семян или вегетативных органов различны. Величина пробы при анализе хозяйственных посевов отличается от проб при индивидуальном анализе. При выборе условий проведения полевых опытов необходимо обеспечить сравнимость результатов химического анализа.

В производственных условиях пробы продукции растениеводства отбирают из больших объемов пробоотборниками в соответствии с инструкциями отраслевых стандартов или ГОСТов.

Общая масса материала, нужная для составления достоверной средней пробы, зависит от приемов сбора и от количества растений в ней, причем величина пробы может варьировать. Важно учитывать при этом биологические и биохимические свойства образца, а также включать в нее количество семян или вегетативных органов (биологических единиц), достаточно полно отражающих их разнообразие. Составление средних проб зависит от объекта и задачи, которая поставлена перед анализом: оценка сорта из хозяйственных посевов; сравнительное изучение и оценка образцов в мелко-деляночных посевах; оценка селекционного материала при групповом или индивидуальном отборах и т.п.

### *Способы отбора средних проб семян (зерновых, бобовых, масличных)*

В практике опытных и селекционных учреждений отбирают образцы проб семян главным образом для оценки отдельных растений, урожая семян с малых делянок, а также для «малого» или «большого» сортоиспытания.

#### 1. Отбор проб семян с отдельных растений.

Растения должны выращиваться в одинаковых условиях, чтобы каждое имело равные возможности для роста и развития, а влияние микроусловий и других факторов на результаты анализа было бы минимальным. Семена (зерна) с обмолоченного растения собирают для анализа в пакеты. Половина или треть урожая семян с одного растения вполне отражает свойства всего урожая взятого растения.

При обмолоте семян с отдельных растений бобовых культур следят, чтобы зеленые бобы верхних ярусов (гороха, фасоли и др.) в анализ не попадали.

## 2. Отбор проб с мелкоделяночных посевов (0,5 – 2 м<sup>2</sup>).

Для химической характеристики семян образцов, выращенных на небольших делянках, следует иметь данные в среднем для двух повторностей, а также для сравнения данных анализа по стандартному образцу, высеваемому либо, через делянку (на участках, не выровненных по рельефу, плодородию и другим условиям), либо реже, но не менее чем через 10 метровых делянок. Урожай семян (зерна) перемешивают, делят по объему на 2 части, рассыпают на бумаге, подравнивают в квадрат и делят по диагоналям на 4 части. Семена, заключенные в двух противоположных треугольниках, собирают и, если необходимо, повторяют деление по способу «квадрата». Таким образом, отбирают пробу семян массой около 50 г, но не менее 25 г. Дальнейшее деление допускается, когда зерно хотя бы грубо размельчено. Если посев произведен по другим схемам (широкорядный) и общая площадь, занятая одним сортом, мала и нет повторностей, то принцип отбора проб остается таким же, как при мелкоделяночной схеме посева.

Общая масса пробы крупносемянных культур (бобовые, кукуруза, подсолнечник, клещевина, хлопчатник и др.) должна быть около 100 г, но не менее 50 г.

Средняя проба семян пропашных культур с мелкоделяночных посевов должна быть собрана не менее как с 20 – 25 растений.

## 3. Отбор проб семян с крупных делянок.

Различные опыты, а также сортоиспытание и размножение обычно производят на сравнительно крупных делянках с многократной повторностью; в этом случае данные химического анализа испытуемых сортов могут сравниваться без относительного сопоставления со стандартом. Отбор средней пробы может быть сделан одним из следующих приемов:

а) семена после обмолота всех повторностей тщательно перелопачивают, рассыплют и в виде квадрата равномерно

ным слоем на брезенте и по диагоналям через равные промежутки 10 – 12 местах берут совком пробы, которые ссыпают в один пакет. Отобранная таким образом проба в некоторых случаях может иметь массу в несколько килограммов. Такую генеральную пробу уменьшают на делителе до 200 – 250 г. Последнюю пробу не следует делить без предварительного грубого измельчения семян. Из грубоизмельченного материала берут навески 5 – 10 г и тонко измельчают.

б) семена с каждой повторности пересыпают в отдельные мешки и из каждого берут совком до 500 – 700 г семян и один пакет, а затем их делят, как указано выше, до 200-250 г.

Проба семян подсолнечника, клещевины, арахиса, хлопчатника должна быть около 500 г с учетом того, что 20 – 40 % приходится на оболочку семян и бобов. Семена хлопчатника трудно перемешиваются, поэтому среднюю пробу лучше отбирать из различных мест разложенных ровным слоем семян на брезенте, а в поле – с различных растений.

### *Подготовка семян к анализу*

#### 1. Измельчение и обрушивание семян.

Отобранные средние пробы зерна (семян) отделяют от различных примесей, измельчают, обеспечивая однородность материала. Измельчение проводят на лабораторных мельницах в 2 приема. Вначале при размельчении крупносемянных культур получают грубый помол, а затем отбирают меньшую часть и в 2 – 3 приема превращают в тонкий помол. Для химических определений следует измельчить материал до размера частиц 0,5 – 1 мм. Более тонкий помол необходим при употреблении небольших навесок (менее 200 мг).

Измельченный материал снабжают необходимой этикеткой и хранят в банках, закрытых притертыми или резиновыми пробками, или в алюминиевых бюксах. Семена масличных размельчают непосредственно перед анализом и хранят недолго, защищая от света и окисления в атмосфере азо-

та или углекислого газа. В семенах относительный процент кожуры, а также химический состав зародышей с эндоспермом существенно различаются (у крупяных, масличных и других растений) в зависимости от сорта, и поэтому часто анализируют только освобожденные от оболочек семена. Анализ семян крупяных и семян ряда масличных культур, как правило, проводят в обрушенных пробах (ядре). Для обрушивания и определения пленчатости семян проса, ячменя, риса применяют лабораторные шелушильно-шлифовальные установки. Для определения пленчатости используют навески 25 - 50 г семян.

Для снятия оболочек у небольших проб семян, в том числе масличных, может быть использован размельчитель тканей. С его помощью можно снимать оболочку и у бобовых культур (горох, люпин), а также у труднообмолачиваемых зерновых (некоторые виды пшеницы, овса). Удаление оболочек также необходимо, когда они дают дополнительную окраску при колориметрических определениях.

Оболочку отделяют при помощи классификатора семян или иным способом. Перед отвеиванием целесообразно просеять мелкие частицы через сито и собрать их для учета.

Для отделения оболочек (кожуры) семян некоторых культур можно использовать и ножи, имеющиеся в макроизмельчителе, но во избежание получения мелкодробленного зерна следует надеть на одну или две лопасти кусочки резиновых трубок.

Обрушивание небольших проб семян и очистку их от оболочек совмещают с определением массы 100 – 1000 семян и процентного содержания оболочек (лузги). Для этой цели из проб семян отсчитывают 2 порции по 50 – 200 семян, взвешивают их, затем отделяют оболочки. Для этого семена пропускают через дисковую мельницу, отрегулированную для отделения оболочки и сохранения ядра. Затем оболочку отвеивают при помощи классификатора семян.

## *Способы отбора средних проб овощных растений, плодов и ягод*

### Отбор средних проб овощных растений.

Как правило, овощные культуры, используются для потребления фазе хозяйственной или технической спелости (огурцы, кабачки, баклажаны). Только некоторые культуры используются в фазе технической и полной спелости (томаты, перцы и др.). Для этих культур проводят оценку химического состава по достижению ими технической и полной спелости.

### 1. Отбор проб индивидуальных растений.

Для изучения индивидуальной изменчивости химического состава овощных культур необходимо, чтобы растения находились в одинаковых условиях произрастания. Для взятия проб на наиболее выровненных, однородных участках берут отдельные экземпляры растений через определенные промежутки на делянке или в рядке, не выбирая.

### 2. Отбор проб с небольших делянок.

При оценке образцов мелкоделяночного посева среднюю пробу составляют из урожая не менее чем 10 растений каждого сорта с учетом их состояния на делянках и условий выращивания.

Общая масса средних проб для химического анализа из мелкоделяночных посевов должна быть не менее 1 кг. Одновременно необходимо отбирать пробы с контрольных (стандартных) образцов.

### 3. Отбор проб с крупных площадей.

Среднюю пробу берут так же, как указано выше. Если имеются повторности, то проба составляется для двух повторностей; с каждой повторности необходимо собрать урожай не менее чем 20 растений. При выборе растений для

средней пробы делянку делят двумя диагоналями и сбор урожая проводят с растений, расположенных по диагоналям (за исключением бракованных растений). Одновременно таким же образом собирают урожай сорта, который служит стандартом.

Общая величина средней пробы должна быть не менее 3 кг (для крупноплодных – не менее 10 кг) и должна составлять для томатов и картофеля не менее 40 – 50 плодов и клубней; перца – 60 – 80 стручков; огурцов, кабачков, баклажанов – 35 – 40 плодов; лука и чеснока – 20 – 25 луковиц; капусты – 20 плодов и кочанов, а масса средней пробы листовых овощей должна составлять не менее 1,5 кг.

При большом количестве повторностей овощи собирают по диагоналям с 3 – 5 растений от каждой повторности.

Для оценки кочанной и цветной капусты, берут по 5 – 6 кочанов с каждой повторности.

Среднюю пробу картофеля составляют из 5 кустов с каждой повторности. Объединенную пробу рассыпают в квадрат и делят диагоналями на 4 части. Из двух противоположных частей квадрата берут пробу урожая растений и еще раз делят. Полученная проба должна составлять 3 – 4 кг.

Среднюю пробу зеленой массы листовых овощей (шпината, щавеля, салата укропа и др.) отбирают в одинаковой фазе роста до выбрасывания стрелки. Отбор пробы производят по двум повторностям по диагонали. В период до бутонизации срезают половину листьев от каждого растения таким образом, чтобы вошли верхние, нижние и средние листья. Общая масса пробы должны быть не менее 2,5 кг.

#### Отбор средних проб плодов и ягод

Для выявления биохимических особенностей сортов должны приниматься во внимание свойства отдельных деревьев или кустов, расположение их на участке, величина урожая, период созревания и т.д. Если сорта представлены 1 – 3 деревьями, то при оценке химического состава их плодов лучше делать анализы урожая отдельных деревьев, так как плоды 1 – 2

деревьев или кустов не могут характеризовать химический состав сорта. Отдельные деревья могут являться биотипами с различным химическим составом плодов.

Для оценки плодов отдельных деревьев семечковых культур необходимо иметь 15 – 20 плодов, отобранных из общего урожая дерева или собранных с разных ярусов кроны – с освещенной и затемненной частей.

Среднюю пробу урожая ягодных растений собирают в период массового созревания и составляют из плодов не менее 10 растений. Масса средней пробы мелкоплодных растений (плодов и ягод) должна быть не менее 1 кг.

Для оценки древесных и кустарниковых культур, растущих на различных участках больших садов, собирают типичные для сорта по величине плоды не менее чем с 10 растений.

Плоды зимних сортов семечковых достигают потребительской спелости через определенный период после съема урожая. В связи с этим их анализ проводят в 2 срока – вскоре после съема и после приобретения характерного вкуса, окраски, плотности и пр.

#### Подготовка проб овощей и плодов к анализу

Все плоды и овощи перед анализом измельчают с помощью различных лабораторных размельчителей. Средние пробы овощей и плодов, поступившие на анализ, очищают от внешних загрязнений. Так, у капусты удаляют верхний слой зеленых и загрязненных листьев, кочерыги также удаляют (если требуется, их анализируют отдельно), у репчатого лука верхние, отмершие чешуи.

Средняя проба, составленная из 10 экземпляров растений, у некоторых культур слишком велика (капуста, корнеплоды свеклы, брюквы и др.) и нет нужды измельчать ее всю, поэтому в день анализа из нее составляют меньшую по массе лабораторную пробу. Для кочанной капусты берут  $\frac{1}{4}$  –  $\frac{1}{8}$  каждого кочана и измельчают. У листовой капусты измельчают  $\frac{1}{2}$  каждого растения, разрезанного вдоль по стеблю.

Средние пробы салата, шпината измельчают полностью и из готовой массы для анализа берут  $\frac{1}{4}$ . При подготовке пробы сельдерея, петрушки, лука-порея для анализа берут половину от каждого растения, причем луковицы лука, корнеплоды петрушки и сельдерея отделяют от листьев и анализируют отдельно.

Плоды томатов, перцев, баклажанов, кабачков и др. разрезают вдоль и для измельчения берут  $\frac{1}{2} - \frac{1}{4}$  каждого плода. Томаты, огурцы, кабачки, убранные в потребительской спелости, анализируют вместе с семенами.

Плоды тыквенных делят на 4 или больше частей (сегментов). От каждого плода берут одну часть, снимают корковый слой, удаляют семена и размельчают в гомогенизаторе или мясорубке кухонного комбайна.

Корнеплодные овощи отмывают от земли, просушивают и затем разрезают на половинки вдоль корнеплода. После измельчения каждого образца вместо очистки прибора можно пропускать часть следующего образца, которую отбрасывают, а из оставшейся собирают пробу для анализа. Клубни картофеля и других клубнеплодов промывают в воде, протирают щеткой и просушивают, для измельчения берут  $\frac{1}{2} - \frac{1}{4}$  каждого клубня (кожицу не удаляют).

Плоды (яблони, груши, сливы и т. д.) разрезают (следует пользоваться ножами из нержавеющей стали) на 2 части. Половинки от каждого плода измельчают, используя размельчители тканей или гомогенизаторы. Семена с пергаментным слоем (у семечковых плодов) и косточки удаляют. Для отделения косточек от мякоти у черешни, вишни и сочно-плодных слив и алычи используют размельчители тканей. После размельчения мякоть пропускают через редкое капроновое сито (медные и алюминиевые сита употреблять нельзя).

Ягоды смородины, крыжовника, малины и земляники размельчают целиком и анализируют вместе с семенами.

Очень существенным показателем при оценке видов и сортов является средняя масса 1, 10 или 100 плодов или ис-

пользуемых в пищу органов овощных растений. Поэтому перед тем как приступить к измельчению и подготовке образцов к анализу, производят взвешивание и подсчет числа плодов, корней и т. п. и устанавливают среднюю массу используемого органа для каждого образца.

### Отбор средних проб кормовых растений

Химический состав наземной массы кормовых растений (вегетативных и генеративных стеблей, листьев) значительно изменяется с их возрастом и развитием, в зависимости от степени облиственности, соотношения вегетативных и генеративных побегов. Для того чтобы средняя проба образца была более достоверной, и нее должны войти различные части растения в таком соотношении, в каком они находились в исходном образце. Пробы для анализа берут в сухую погоду в 8 – 10 ч утра (сразу после полива пробы брать не рекомендуется). Их отбирают только с делянок, имеющих равномерную густоту травостоя.

Величина средней пробы зависит от задачи, которую ставит перед собой исследователь, от размера делянки и биологии вида.

Анализ зеленой массы коллекционных образцов многолетних трав проводят в периоды кущения (пастбищная спелость) и колошения (сенокосная спелость), когда большая часть растений (50 – 75%) находится в необходимой фазе. В течение вегетационного периода проводятся укос и анализ 1 – 3 отав при высоте травостоя 25 – 35 см.

Кормовой подсолнечник убирают в фазе массовой бутонизации – начала цветения; кукурузу и сорго – в фазе молочно-восковой спелости.

В коллекционных питомниках (питомники первичного изучения) бобовых трав срезают по 15 – 20 стеблей, злаковых трав – по 20 – 25 стеблей на высоте 5 – 10 см; у подсолнечника, кукурузы, сорго отбирают от 10 до 20 растений. Растения срезают по одной или двум диагоналям делянки че-

рез равные промежутки или через ряд в каждой повторности; можно проводить сплошной укос с противоположных частей квадрата, разделенного диагоналями (травы, рапс). Для сравнения одновременно с различными образцами берут пробы стандартного сорта, высеянного через каждые 5 – 10 образцов. Растения со всех повторностей объединяют вместе, помещают в пакеты, изготовленные из водонепроницаемой пленки, чтобы предотвратить потерю влаги, и снабжают этикеткой с необходимыми сведениями.

При отборе проб с крупных делянок с каждой повторности опыта по диагонали срезают по  $\frac{1}{4}$  куста от 10 – 15 растений и помещают в полиэтиленовые мешки. Сбор растений на площадях рядового и гнездового посевов производят по двум диагоналям участка через равные промежутки. Уменьшение массы пробы допустимо после предварительного грубого измельчения образца.

#### Подготовка проб кормовых растений к анализу

Средняя проба должна достоверно отражать структуру урожая. Правильное составление средней пробы – ответственный момент при изучении изменчивости химического состава кормовых растений.

Отобранная в поле проба зеленой массы должна быть доставлена в лабораторию в течение 1 – 2 ч после укоса. Здесь она очищается от внешних загрязнений и примесей, в ней определяют весовое соотношение листьев, стеблей, генеративных органов. Полевая проба некоторых кормовых растений (подсолнечник, кукуруза, сорго и др.) очень громоздка, поэтому составляют меньшую по объему и массе среднюю пробу: каждое растение разрешают вдоль стебля на 2 части и берут только половинки растений. Уменьшение полевой пробы может проводиться и после грубого измельчения образца, для чего вся зеленая масса перемешивается, раскладывается в форме квадрата (в большой кювете или на пластмассовой поверхности) и делится двумя диагоналями на 4 треугольника;

для средней пробы берут зеленую массу, заключенную в двух противоположных треугольниках. Так делят пробу до массы 400 – 500 г для трав, 1000 – 1200 г для подсолнечника, кукурузы, сорго. В лабораторной пробе должны быть представлены все компоненты исходного образца.

Измельчение трав, рапса проводят на стеблerezке. Подсолнечник, кукурузу, сорго, кормовую капусту измельчают соответствующими механизмами (лабораторная силосорезка, специально приспособленные ножи и т.п.).

Высушенные до воздушно-сухого состояния пробы листостебельной массы хранят в плотных бумажных пакетах. Перед размельчением до необходимого помола подсушивают в течение 3 – 4 ч при 45°С и еще и теплом состоянии размельчают на мельнице или мясорубке до грубого помола, затем отделяют часть последнего и размельчают до более тонкого помола на мельнице. Измельченный материал просеивают через сито. Диаметр отверстий зависит от специфики анализа: от 1 мм до 0,25 мм. Если в анализе особо не оговаривается тонина помола, берут сито 1 мм. Измельченный материал хранят в стеклянных банках с пробкой или в эксикаторах, в пакетах.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСНОВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ РАСТЕНИЯХ**

### План занятия

1. Освоение метода мокрого озоления растительных образцов для проведения химического анализа.
2. Освоение методов определения общего азота, фосфора и калия в растительных образцах.
3. Использование данных химического анализа растений для интерпретации результатов агрохимических исследований.

### Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по рекомендуемой литературе.
2. Законспектировать и выучить метод мокрого озоления растительных образцов.
3. Законспектировать и выучить методы определения общего азота, фосфора и калия в растительных образцах.

### Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Значение анализа растений для изучения их питания, действия удобрений и определения качества урожая различных культур.
2. Основные приемы анализа растительных веществ.
3. Методы определения общего содержания азота и зольных элементов в растениях.

### Задания для работы студентов в лаборатории

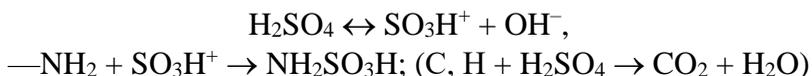
1. Освоить метод мокрого озоления растительных образцов.
2. Освоить методы определения общего азота, фосфора и калия в растительных образцах.
3. Научиться использовать данные химического ана-

лиза растений для интерпретации результатов агрохимических исследований.

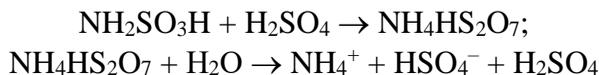
В основу методов мокрого озоления растительных образцов положены реакции гидролиза и окисления органических веществ растений кислот индивидуальными кислотами или их смесью.

Наиболее распространенным методом является мокрое озоление в кипящей серной кислоте (метод Кьельдала предложен в 1883 г.), в результате чего учитывается азот органического вещества и аммиачных солей. Поскольку содержание нитратов и нитритов как правило, мало, то количество азота органических веществ и аммиака принимают за общее его содержание.

Механизм реакций, происходящих при разложении органического вещества, до конца не изучен. При нагревании их с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  водород и углерод окисляются до  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Предполагается, что первый продукт, образующийся в реакции между  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и восстановленными соединениями азота – сульфамидная кислота (или ее производные):



Далее это соединение, реагируя с еще одной молекулой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в присутствии воды образует ионы  $\text{NH}_4^+$ :



Азот органического вещества, находящийся в форме  $\text{C—N—}$  и  $\text{—N—O—}$  соединений (степень окисления +5 или +3), при взаимодействии с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не окисляется.

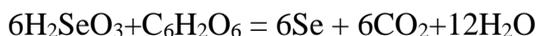
Для интенсификации процессов окисления к серной кислоте добавляют различные катализаторы, наиболее рас-

пространенные варианты – селен и хлорная кислота.

Концентрированная серная кислота окисляет селен до селенистой кислоты:



Селенистая кислота в кислом растворе под действием восстановителей (органических веществ почвы) восстанавливается до элементарного селена:



Приведенный цикл окисления – восстановления селена повторяется до тех пор, пока все органические вещества почвы не будут полностью разрушены. Продолжительность процесса озоления сокращается при этом до 1,5 – 3 часов. К недостаткам селена (или селенидов) следует отнести их высокую токсичность. Все работы с селеном проводят лишь при наличии мощной вытяжки.

При использовании в качестве окислителя хлорной кислоты ( $\text{HClO}_4$ ) безазотистые органические вещества окисляются до воды и углекислоты, высвобождая зольные элементы в виде оксидов. Азотсодержащие органические соединения гидролизуются и, в конечном счёте, окисляются до воды и углекислоты, освобождают азот в виде аммиака, который немедленно связывается серной кислотой. Таким образом, в растворе находятся зольные элементы в виде оксидов и азот в форме сернокислого аммония и аммонийной соли хлорной кислоты. Основным недостатком метода заключается в значительных потерях азота (до 50%) при избытке хлорной кислоты. Кроме того, выделяющийся в процессе озоления оксид хлора ядовит.

Метод Кьельдаля и многие его модификации не учитывают азот нитратов и нитритов, но их количество, как правило, не влияет на точность определения, поскольку лежит в пределах точности метода определения валового азота. При

значительных количествах нитратов, а также при исследованиях с применением  $^{15}\text{N}$  для установления общего количества азота необходимо использовать варианты метода, предусматривающие определение нитратов.

Для учета азота нитратов и нитритов при определении общего азота по Кьельдалю предложен ряд модификаций: применение для сжигания органического вещества почв фенолсерной кислоты (метод Кьельдаля – Иодльбауера); предварительная обработка почв салициловой кислотой вместе с серной (метод Конне), добавление перманганата калия и восстановленного железа (метод Ольсена). В практике наиболее часто используются первые два варианта, которые дают хорошо совпадающие результаты.

**Лабораторная работа №1.** Мокрое озоление растительного материала по Кьельдалю, определение общего азота, фосфора и калия в растительных образцах

**Аппаратура и материалы:**

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) и 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.
3. Пламенный фотометр ПАЖ - 2 или аналогичный.
4. Шкаф сушильный, вентилируемый.
5. Эксикатор.
6. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 50, 250 и 1000 см<sup>3</sup>.
7. Колбы Кьельдаля (ГОСТ 25336).
8. Устройство для нагревания колб Кьельдаля.
9. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 2, 5 и 10 см<sup>3</sup> (ГОСТ 20292).
10. Бюретка со стеклянным краном (ГОСТ 1770) объемом 25 мл.

### **Реактивы:**

1. Дигидрофосфат калия (ГОСТ 4198 «хч»).
2. Молибдат аммония (ГОСТ 3765 «чда»).
3. Метаванадат аммония (ГОСТ 9336 «чда»).
4. Кислота азотная (ГОСТ 11125 «осч»),  $d = 1,40$ .
5. Кислота серная (ГОСТ 4204 «хч»),  $d = 1,834$ .
6. Реактив Несслера (ГОСТ 4517).
7. Гидроксид натрия (ГОСТ 4328 «чда»), 2,0 н раствор.
8. Аммония хлорид (ГОСТ 3773 «хч»).
9. Селен металлический, порошок или селенит натрия, хч.
10. Сегнетова соль (ГОСТ 5845 «чда»), 50%-ный раствор.
11. Хлорид калия (ГОСТ 4234 «хч»).

### **Ход работы**

Навеску размолотого воздушно-сухого растительного материала 0,2 – 0,5 г, взятую на аналитических весах с точностью до  $\pm 0,0001$  г, помещают в колбу Кьельдаля.

Навески в колбах Кьельдаля заливают серной кислотой в объёме 5,0 – 10,0 см<sup>3</sup> и тщательно перемешивают круговым вращением колбы, осторожно встряхивая. Внести около 0,1 г селена, или селенита натрия.

Колбы устанавливают на нагревательные приборы для озоления и нагревают до образования однородной коричнево-бурой массы. Температуру озоления повышают до слабого кипения раствора и продолжают озоление до полного его обесцвечивания.

Параллельно проводят контрольное озоление исходных реактивов без растительной пробы в аналогичном режиме.

После окончания озоления колбы Кьельдаля охлаждают на воздухе, затем раствор количественно переносят в мерную колбу объемом 50 или 100 см<sup>3</sup>. После охлаждения объем раствора в колбе доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Раствор оставляют на сутки для оседания кремнезема, не растворяющегося при обработке концентрированной сер-

ной кислотой. В полученном растворе определяют общий азот, фосфор и калий по соответствующим методикам.

Расчет выноса основных питательных элементов  
сельскохозяйственными растениями из почвы

Рассчитывают содержание азота, фосфора, калия (в г/кг), а затем, зная урожайность на определенной площади пересчитывают на количество сухого вещества, образовавшегося на площади 1 га, находя количество питательных веществ, потребленных культурой из почвы (в кг/га):

$$X[\text{кг/га}] = \frac{A \cdot U}{1000}, \text{ где}$$

A – содержание элемента питания, г/кг; U – урожайность сельскохозяйственной культуры, кг/га; 1000 – коэффициент перевода в кг.

Рассчитать отношение количества элемента питания, потребленного культурой к запасу в почве его доступной формы:

$$K[\%] = \frac{X}{Z} \cdot 100, \text{ где}$$

X - количество элемента питания, потребленного культурой из почвы (кг/га); Z - запас доступной для растений формы элемента питания в почве (кг/га).

*Использование данных химического анализа растений  
для интерпретации результатов  
агрохимических исследований*

Наиболее высокие урожаи сельскохозяйственных культур формируются при оптимальных условных минерального питания растений, оптимальных уровнях содержания питательных веществ в них в течение вегетации.

Определение общего содержания питательных элементов в растениях в отдельные фазы роста и течение вегетации важно для проведения растительной диагностики их минерального питания. Установление количества макро- и микроэлементов в органах растений и сопоставление результатов анализа с оптимальным их содержанием в тех же органах и в ту же фазу роста, дает возможность сделать заключение об уровне обеспеченности растений питательными веществами и необходимости применения соответствующих удобрений.

Сельскохозяйственные культуры в процессе роста и формирования урожая потребляют из почвы неодинаковое количество питательных веществ. Это зависит от их биологических особенностей, плодородия почвы, агротехнических и других условий. Этими же факторами обусловлена необходимость применения удобрений и их дозы. Поэтому определение общего содержания питательных веществ в урожаях, размеров их выноса из почвы и потребления в каждом конкретном случае очень важно для рационального использования удобрений при возделывании сельскохозяйственных культур.

Количество питательных веществ, усваиваемых растениями и накапливаемых в тканях в определенные фазы, общее потребление их на создание урожая устанавливаются с помощью химического анализа всех органов растений.

Анализ растений необходим при изучении взаимоотношений между растением, почвой и удобрением в процессе питания.

Рассмотрим это положение на конкретном примере. В полевом или вегетационном опыте на сильнокислой почве, содержащей значительные количества подвижного алюминия, применение повышенной дозы фосфоритной муки под зерновую культуру обеспечивает определенный положительный эффект, выражаемый прибавкой урожая.

Результаты полевого или вегетационного опыта позволяют установить эффект от внесения фосфоритной муки и

его размер, но причину повышения урожая в данном опыте не объясняют. На основании общих закономерностей питания растений и взаимодействия фосфоритной муки с кислой почвой можно предполагать несколько причин положительного действия фосфоритной муки. Во-первых, здесь могло улучшиться снабжение растений фосфором, т.е. прямое действие фосфорного удобрения. Во-вторых, под влиянием повышенной дозы фосфоритной муки могла произойти инактивация подвижного алюминия в почве и снижение его вредного действия на урожай, т.е. удобрение оказало мелиорирующее влияние на почву, а на урожае сказалось его косвенное действие. В-третьих, под влиянием взаимодействия фосфорита с кислой почвой могло увеличиться содержание в почвенном растворе катиона кальция, смягчающего вредное влияние кислотности на урожай. Наконец, вполне возможно, что эффективность фосфоритной муки связана с рядом причин, действующих одновременно, но в разной степени на урожай. Правильность предполагаемого ответа о причинах, обусловивших эффективность в данном опыте фосфоритной муки, может быть доказана только анализом урожая на содержание в растениях фосфора, алюминия и кальция. Если он покажет значительно большее количество фосфора в растениях на варианте с фосфоритом, чем на контроле, значит, решающим фактором увеличения урожая явилось усиление снабжения растений фосфором. Если эта разница окажется небольшой, то повышение урожая в опыте обусловлено косвенным действием фосфоритной муки. Анализ урожая в этом случае необходимо дополнить анализом почвы.

Большое значение для правильного решения вопроса о глубине заделки удобрения, сроках внесения удобрений в подкормках приобретает анализ растения на поступление тех или иных питательных веществ в разные сроки вегетации. Зная на основании анализа растений потребность их в тех или иных элементах питания, можно лучше ее удовлетворить, регулируя условия питания.

Химический анализ растений на азот, фосфор, калий и другие элементы питания в различные периоды их роста и развития позволяет изучить динамику усвоения питательных веществ. Данные анализа растений в течение вегетации и конечного урожая служат для установления биологического и хозяйственного выноса урожаем элементов минерального питания.

В полевых опытах с удобрениями анализ урожая дает возможность определить коэффициенты использования питательных веществ из почвы и удобрения в зависимости от почвенно-климатических условий, природы растения, влияния различных приемов агротехники. Изучение поступления питательных веществ и их поглощения растениями в онтогенезе необходимо для разработки рациональной системы питания и удобрения культур. Данные по выносу питательных веществ урожаем служат для подсчета расходной части баланса питательных веществ.

Содержание в растениях азота и зольных элементов чаще всего устанавливают отдельно в зерне и соломе зерновых и зерновых бобовых, в семенах и соломе или стеблях прядильных и масличных культур, в ботве и корнях или клубнях корнеклубнеплодов и т.д. Для некоторых видов культурных растений анализ проводят более подробно по отдельным органам, для других видов, например трав (сена), анализируют всю надземную часть растения. Во всех случаях в параллельных навесках необходимо определять влажность, чтобы иметь возможность относить результаты анализа к определенному состоянию вещества и сделать их сравнимыми.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВА УРОЖАЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР**

### План занятия

1. Освоение метода определения белкового азота.
2. Освоение метода определения общего содержания жира.
3. Освоение метода определения углеводов.
4. Освоение методов определения витамина С, каротина.

### Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по рекомендуемой литературе.
2. Законспектировать и выучить метод определения белкового азота.
3. Законспектировать и выучить метод определения общего содержания жира.
4. Законспектировать и выучить метод определения углеводов.
5. Законспектировать и выучить методы определения витамина С, каротина.

### Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Определение отдельных групп органических соединений в растении.
2. Анализ растений при оценке качества урожая и изучении влияния условий питания на обмен веществ в растении.
3. Анализ растительных кормов для определения их питательной ценности.

### Задания для работы студентов в лаборатории

1. Освоить метод определения белкового азота с ТХУ.
2. Освоить метод определения общего содержания жира.
3. Освоить метод определения углеводов по Бертрану.
4. Освоить метод определения витамина С по Мурри.
5. Освоить метод определения каротина по Сапожникову.

Сельскохозяйственные растения выращивают для получения белка, жира, сахара, крахмала, клетчатки, витаминов, органических кислот, эфирных масел, алкалоидов, гликозидов и др. Эти ценные вещества накапливаются в семенах, плодах, листьях, стеблях, корнеплодах, клубнях и других органах растений. В зависимости от природы растения и условий возделывания количество хозяйственно-ценных веществ в урожае может изменяться в широких пределах.

Основные процессы, обуславливающие получение урожая определенной величины и качества – это процессы биосинтеза органических соединений в растительном организме. Биосинтез белков и других азотистых веществ более интенсивно протекает при усилении азотного и отчасти фосфорного питания. Повышенное калийное и фосфорное питание резко усиливает биосинтез и накопление в растении углеводов и жиров. Изучение закономерностей питания растений и действия удобрений показывает, что между уровнем питания, соотношением отдельных элементов питания и обменом веществ существует тесная зависимость.

Для оценки действия удобрений на качество урожая в продуктивной его части необходимо определять содержание тех или иных хозяйственно-ценных органических веществ: белка в зерне, крахмала в клубнях картофеля, сахаров в корнях сахарной свеклы, жира в семенах масличных культур, витаминов в плодах и овощах. Оценка любых приемов, связанных с использованием удобрений, будет неполной без анализа урожая на качество.

Анализ растений на качество урожая включает определение важнейших групп органических соединений, содержащих вещества, сходные по составу, химическому характеру, растворимости или каким-либо другим общим свойствам. При анализе качества пищевых, кормовых и сырьевых растительных продуктов, когда в каждой анализируемой группе качественный состав органических соединений достаточно однороден, методы определения общего содержания отдель-

ных групп органических веществ вполне удовлетворительны. Но если качественный состав устанавливаемых в растительных продуктах групп существенно различается, то необходимо более детально анализировать отдельные формы соединений в каждой группе. Если раньше при оценке качества зерна можно было ограничиться анализом на содержание общего белкового азота, то в настоящее время, когда изучение природы белковых веществ в растениях значительно углубилось, часто приходится определять фракционный состав белков, а в ряде случаев их аминокислотный состав и отдельные свободные аминокислоты, в том числе незаменимые (триптофан, фенилаланин, метионин, лизин, валин, треонин, изолейцин и лейцин).

Методы химического анализа растений, используемые в агрохимических исследованиях и производственном контроле, можно свести к следующим группам: 1) методы анализа зольных элементов; 2) методы определения азота (общего, белкового, небелкового); 3) методы определения отдельных групп органических веществ (белков, жиров, сахаров, крахмала, клетчатки, витаминов, органических кислот, эфирных масел и др.); 4) количественное определение различных форм соединений азота (общий, белковый с разделением на фракции и выявлением аминокислотного состава белков; небелковый с разделением на формы: нитратный азот, аммониевый азот, амидный азот, аминный азот с разделением на отдельные свободные аминокислоты, азот оснований); 5) определение различных форм фосфорных соединений по Огуру и Розену (кислоторастворимый минеральный и органический фосфор липидов и фосфатидов, фосфор нуклеиновых кислот и белковый фосфор); 6) количественное определение разных групп углеводов по Кизелю.

**Лабораторная работа №2.** Определение белкового азота с трихлоруксусной кислотой (ТХУ)

**Аппаратура и материалы:**

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) и 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.
3. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 50, 250 и 1000 см<sup>3</sup>.
4. Колбы Кьельдаля (ГОСТ 25336).
5. Устройство для нагревания колб Кьельдаля.
6. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 2, 5 и 10 см<sup>3</sup> (ГОСТ 20292).
7. Бюретка со стеклянным краном (ГОСТ 1770) объемом 25 мл.

**Реактивы:**

1. Кислота треххлоруксусная ТХУ (ТУ 6-09-1926 «ч»), 50%-ный раствор.
2. Кислота треххлоруксусная ТХУ (ТУ 6-09-1926 «ч»), 2%-ный раствор.
3. Кислота азотная (ГОСТ 11125 «осч»),  $d = 1,40$ .
4. Реактив Несслера (ГОСТ 4517).
5. Гидроксид натрия (ГОСТ 4328 «чда»), 2,0 н раствор.
6. Аммония хлорид (ГОСТ 3773 «хч»).
7. Селен металлический, порошок или селенит натрия, хч.
8. Сегнетова соль (ГОСТ 5845 «чда»), 50%-ный раствор.

**Ход работы**

Навеску измельченного растительного материала 3 – 5 г свежего или 0,3 – 0,5 г фиксированного переносят в стакан ёмкостью 150 см<sup>3</sup>, добавляют 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, помешивая стеклянной палочкой с резиновым наконеч-

ником, нагревают до кипения и, не охлаждая раствора, прибавляют 5 см<sup>3</sup> 50%-й трихлоруксусной кислоты, тщательно перемешивают. Растительный материал с высоким содержанием крахмала нагревают на водяной бане при 40 - 50°C в течение 10 мин.

Осаждённый белок оставляют на 0,5 – 1 ч, затем фильтруют через беззольный рыхлый фильтр методом декантации, промывая осадок в стакане и на фильтре небольшими порциями 2%-й трихлоруксусной кислоты. Общий объём промывного раствора 200 см<sup>3</sup>. Осадок полностью переносят на фильтр.

Отмытый белок на фильтре прямо с воронкой подсушивают в термостате при температуре 50 - 60°C примерно 1 час. Когда фильтр начнёт отставать от воронки, его осторожно сворачивают в трубочку и опускают на дно колбы Кьельдаля. Приливают, в зависимости от размера навески и величины фильтра, 10-20 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.). Горло колбы закрывают стеклянной круглой пробкой которая предохраняет кислоту от выкипания. Чёрная пористая масса в колбе постепенно разжижается при нагревании. Если этого не происходит, в колбу следует добавить ещё 5-7 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты.

Первоначально озоление ведут при комнатной температуре до полного разрушения фильтра, слегка подогревая колбу на электроплитке, пока её содержимое не приобретёт однородную густо-масляную консистенцию коричнево-бурого цвета. Колбу помещают на электроплитку или в специальный электронагреватель. Нельзя допускать, чтобы вспенивающаяся масса поднималась вверх по горлу колбы. Если на горле колбы оказались углистые частицы или возникло небольшое вспенивание, колбу охлаждают и смывают их осторожно каплями серой кислоты из пипетки. В колбу добавляют селен после того, как раствор в колбе станет однородным. Озоление следует проводить при равномерном, но не бурном кипении серной кислоты, чтобы избежать по-

терь азота, периодически осторожно взбалтывая колбу. Сжигание ведут до тех пор, пока раствор в колбе совершенно не обесцветится. Содержимое колбы Кьельдаля после окончания сжигания переносят количественно в мерную колбу объемом 50 – 100 см<sup>3</sup>.

В полученном растворе азот определяют колориметрически с реактивом Несслера.

**Лабораторная работа №3.** Определение общего содержания жира

**Аппаратура и материалы:**

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Аппарат Сокслета.
3. Ступки фарфоровые №3 (ГОСТ 9147).
4. Пестик фарфоровый.
5. Баня водяная, лабораторная.
6. Бумага фильтровальная (ГОСТ 12026).

**Реактивы:**

1. Эфир петролейный или авиабензин.

Методы количественного определения масла в семенах основаны на его способности растворяться в некоторых органических растворителях. В семенах и других растительных объектах содержится в больших или меньших количествах ряд веществ, которые полностью или частично переходят в раствор вместе с маслом. Петролейный экстракт семян после удаления растворителя называют сырым жиром. Большая часть сырого жира – является триглицеридами с примесью сопутствующих веществ.

## Ход работы



Рис. 1. Аппарат Сокслета. 1 - холодильник; 2 - экстрактор; 3 - колба.

Берут 2 навески измельченного материала от 3 до 12 г  $\pm 0,005$  г в зависимости от содержания в нем масла. Так, при масличности материала до 10% употребляют 10 – 12 г, а при масличности 50 – 60% достаточно взять 1 – 2 г.

При единичных анализах для извлечения масла применяют воздушно-сухой материал, в котором одновременно определяют содержание воды. При массовых анализах удобнее производить определения в сухом материале. Для этой цели сушат цельные семена, которые после измельчения снова подсушивают. Навески заделывают в пакетики или патроны из плотной фильтровальной бумаги.

Каждый пакетик помещают в экстрактор аппарата Сокслета (рис. 1). Во взвешенные колбочки этого аппарата налипают  $\frac{2}{3}$  –  $\frac{3}{4}$  объема петролейного эфира. Затем колбу соединяют со своим экстрактором через притертый шлиф и,

установив в гнездо нагревательного прибора (лучше в водяную баню с температурой 45 – 50°C), соединяют экстрактор с обратным холодильником. Шлифы аппарата должны быть чистыми, иначе их во время работы «заест». Нагревание и кипение эфира регулируют так, чтобы за час происходило 3 – 4 сливания.

Для полной экстракции жира из образцов с малым его содержанием достаточно 4 - 6, а с большим – 5 - 8 часов. Конец экстракции устанавливается практическим путем – по времени работы аппарата при определенном числе сливаний экстракта с учетом величины навески материала и ее измельчения.

После окончания экстракции аппарат разбирают, сливают остаток раствора из экстрактора в колбу. Из колбы с раствором масла отгоняют растворитель. Затем колбу с маслом продувают резиновой грушей для удаления паров эфира и сушат около часа в термостате при температуре 100 – 105°C до постоянной массы.

Содержание масла вычисляют по формуле:

$$X = (a - a_1) \cdot 100/n,$$

где  $a$  – масса колбы с маслом, г;  $a_1$  – то же, без масла, г;  $n$  – масса навески, г.

Достоверность и совпадаемость результатов зависят от степени размельчения материала, на что обращают особое внимание.

Нередко при размельчении в ступке нескольких граммов мелких семян (мака, горчицы, кунжута и др.) часть их остается цельными или плохо раздробленными. Это является главной причиной сниженных результатов.

**Лабораторная работа №4.** Определение углеводов по Бертрану

**Аппаратура и материалы:**

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Колбы конические (ГОСТ 25336) объемом 250 см<sup>3</sup>.
3. Колбы Бунзена.
4. Нутч-фильтр №4.
5. Стаканы химические (ГОСТ 25336) объемом 250 см<sup>3</sup>.
6. Палочки стеклянные.
7. Электроплитка.
8. Насос водоструйный.
9. Бюретка со стеклянным краном (ГОСТ 1770) объемом 25 мл.

**Реактивы:**

1. Свинца ацетат, 4%-ный раствор.
2. Натрия сульфат (ГОСТ 4171 «хч»), 10%-ный раствор.
3. Кислота соляная (ГОСТ 14261 «осч»), d = 1,19.
4. Натрия карбонат б/в (ГОСТ 83 «чда»).
5. Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.
6. Меди сульфат (ГОСТ 4165 «чда») 4%-ный раствор.
7. Щелочной раствор сегнетовой соли.
8. Раствор железоаммонийных квасцов, подкисленный серной кислотой: 81 г квасцов переносят в колбу объемом 1 л, растворяют в 500 см<sup>3</sup> воды, добавляют 108,7 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, доводят до метки.
9. Калий марганцовокислый (ГОСТ 20490 «чда»), 0,02н раствор.

**Ход работы**

Растворимые углеводы извлекаются из растительного материала горячей дистиллированной водой. В одной части

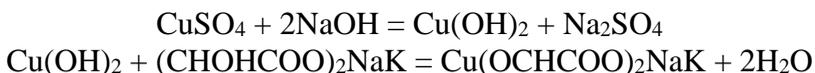
фильтрата определяют моносахариды, в другой – после гидролиза соляной кислотой ди- и трисахариды, которые распадаются при этом до глюкозы. Полученная в растворе смесь простых углеводов называется «инвертированным сахаром».

Метод определения основан на способности моносахаридов, содержащих альдегидную или кетонную группу, восстанавливать феллингову жидкость.

Последняя представляет собой смесь 1:1 щелочного раствора сегнетовой соли (калий, натрий виннокислый) и сернокислой меди. При этом моносахариды окисляются до соответствующих кислот, а оксид меди (II) восстанавливается до оксида меди (I), который выпадает в осадок красно-бурого цвета. Количество осадка эквивалентно количеству углеводов.

Полисахариды не имеют альдегидных или кетонных группировок, поэтому их количественное определение возможно только после кислотного гидролиза до моносахаридов. Сахароза после гидролиза образует молекулу глюкозы и фруктозы, а крахмал распадается на несколько сотен молекул глюкозы.

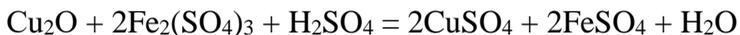
При смешивании раствора сернокислой меди и щелочного раствора сегнетовой соли идут реакции:



Таким образом получают комплексное соединение окиси меди, которая находится в растворе. Если в этот раствор добавить испытуемый раствор моносахаридов, окись меди восстанавливается до закиси меди, которая выпадает в осадок красно-бурого цвета:



Осадок закисной меди учитывается объемным методом. На фильтре осадок растворяют сернокислым раствором железосаммиачных квасцов:



Железо из трехвалентного переходит в двухвалентное, которое затем оттитровывают раствором  $\text{KMnO}_4$  точно известной нормальности.

Количество перманганата эквивалентно количеству меди, которая выпала в осадок. Рассчитывают осадок меди в мг, а затем по специальным таблицам Бертрана находят соответствующее количество глюкозы в мг.

На аналитических весах берут навеску воздушно-сухого растительного материала массой  $1 \pm 0,001$  г в химический стакан на  $150 - 200 \text{ см}^3$ . Приливают цилиндром  $125 \text{ см}^3$  горячей дистиллированной воды и ставят на водяную баню, предварительно нагретую до  $80^\circ\text{C}$ . Одновременно ставят контрольный стакан с водой, в него погружают термометр.

Экстрагируют углеводы в течении 30 мин при температуре  $75 - 80^\circ\text{C}$ , периодически перемешивая стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Палочка всегда находится в стакане. Охлаждают суспензию до комнатной температуры и осаждают белки. Для этого в надосадочную жидкость по каплям приливают раствор уксуснокислого свинца. Каждую каплю энергично размешивают. На осаждение белков расходуются около  $0,5 \text{ см}^3$  осадителя в зависимости от качества анализируемого материала. Учитывают общее количество осадителя в каплях или в  $\text{см}^3$ . Нельзя допустить недостаток или избыток свинца. Полное осаждение или созревание осадка белка проходит в течение 4 часов, лучше осадок оставить на ночь.

Возможный избыток уксуснокислого свинца осадить 10%-м раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , прибавив его в тройном количестве по отношению к израсходованному раствору свинца. Тщательно перемешать суспензию в стакане. Оставить для созревания осадка.

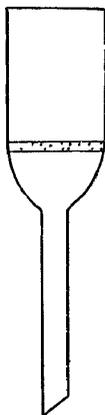


Рис. 2. Нутч-фильтр

Фильтруют суспензию через бумажный складчатый рыхлый фильтр и стеклянную воронку диаметром 8-10 см в мерную колбу на 200 см<sup>3</sup>. Осадок полностью переносят на фильтр, промывают содержимое стакана и осадок на фильтре малыми порциями горячей дистиллированной воды. Охлаждают раствор, перемешивают, доводят до метки и снова тщательно перемешивают. Фильтрат прозрачный, окраска от слабо-желтой до соломенно-желтой за счет растительных пигментов.

### *Лабораторная работа №5. Определение сахаров*

#### Определение моносахаридов

В коническую колбу на 100 см<sup>3</sup> с узким горлом вносят пипеткой 20 см<sup>3</sup> раствора CuSO<sub>4</sub>, добавляют 20 см<sup>3</sup> раствора сегнетовой соли, хорошо перемешивают. Добавляют в колбу 20 см<sup>3</sup> испытуемого раствора углеводов, перемешивают. ***Последовательность внесения растворов и их соотношение не меняют!***

Ставят на горелку с асбестовой сеткой или электроплитку, нагревают смесь, кипятят при слабом кипении 3 мин по пе-

сочным часам. На дне колбы образуется красно-бурый осадок оксида меди (I).

Фильтруют раствор в горячем состоянии через нутч-фильтр, помещенный в большую колбу Бунзена с помощью водоструйного или вакуумного насоса.

Промывают осадок 7 - 8 раз малыми порциями горячей дистиллированной воды и количественно переносят его на фильтр. ***Осадок на фильтре должен быть покрыт водой, на воздухе не оставляют!***

Промытый осадок, переносят на малую, приблизительно 250 см<sup>3</sup>, чистую колбу Бунзена. Растворяют осадок при выключенном насосе железоммонийными квасцами (около 10 – 15 см<sup>3</sup>), приливая их в коническую колбу, так как там могут быть следы закиси меди, а затем выливают в трубку. Осторожно растворяют осадок с помощью малой стеклянной палочки. Содержимое трубки промывают 5 – 6 раз малыми порциями горячей воды при включенном насосе. Раствор и промывные воды в малой колбе Бунзена не охлаждая, осторожно, при слабом перемешивании титруют раствором перманганата 0,02 или 0,05 н. до слабо-розовой окраски.

#### *Расчет*

1 см<sup>3</sup> 0,1н КМnO<sub>4</sub> соответствует 6,36 мг Cu.

$a \text{ см}^3 \cdot N_x \text{ КМnO}_4$  соответствует X мг Cu

где  $a$  – объем перманганата (см<sup>3</sup>), пошедшего на титрование; X – количество меди в осадке (мг). По таблицам

Бертрана находим:

X Cu соответствует  $a$  (мг) глюкозы, а далее:

$$\text{Содержание моносахаридов [\%]} = \frac{a \cdot P \cdot 100}{H \cdot 1000}$$

где:  $a$  – мг глюкозы по таблицам Бертрана (см. табл. 1);  $P$  – разведение 200/20;  $H$  – навеска воздушно-сухого вещества, г; 1000 – пересчет мг в г.

Таблица 1 – Бертрана для расчета растворимых углеводов

Глюкоза	Медь	Глюкоза	Медь	Глюкоза	Медь
0,10	0,55	1,30	3,00	3,50	7,10
0,20	0,80	1,40	3,20	4,00	8,00
0,30	1,00	1,50	3,40	4,50	9,00
0,40	1,15	1,60	3,60	5,00	9,95
0,50	1,35	1,70	3,80	5,50	10,80
0,60	1,60	1,80	4,00	6,00	11,90
0,70	1,80	1,90	4,15	6,50	12,80
0,80	2,00	2,00	4,30	7,00	13,90
0,90	2,20	2,25	4,80	7,50	14,90
1,00	2,40	2,50	5,30	8,00	15,90
1,10	2,60	2,75	5,75	8,50	16,90
1,20	2,80	3,00	6,20	9,00	17,80

#### Определение суммы сахаров растворимых углеводов

Берут 50 см<sup>3</sup> фильтрата в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>, приливают цилиндром 5 см<sup>3</sup> концентрированной HCl и ставят на водяную баню, предварительно нагретую до 80°C.

В контрольную колбу налить 50 см<sup>3</sup> воды и 5 см<sup>3</sup> кислоты, опускают термометр, ставят на баню. Гидролиз сахаров проводят в бане при постоянном помешивании при температуре 68 - 70°C в течение 5 мин.

Охлаждают раствор, добавляют 2 - 3 капли фенолфтаleine, далее нейтрализуют его малыми порциями сухой соды, 100 мг на кончике скальпеля (до слабо-розовой окраски). Каждую порцию соды тщательно перемешивают круговым движением колбы не отрывая ее доньшко от стола. Не допускать бурного вспенивания раствора. Доводят раствор до метки водой, тщательно перемешивают. Используют раствор

для определения суммы сахаров. Так как в растворе после гидролиза находятся только моносахариды, определение ведут по методике, изложенной выше.

$$\text{Содержание суммы сахаров [\%]} = \frac{B \cdot P \cdot 100}{H \cdot 1000}$$

где В – мг глюкозы по табл. Бертрана; Р – разведение  $P = (200 \cdot 100) / (50 \cdot 20)$ ; Н – навеска воздушно-сухого материала, г.

Далее можно рассчитать содержание непосредственно дисахаридов:

$\% \text{ дисахаридов} = (\% \text{ суммы сахаров} - \% \text{ моносахаридов}) \cdot 0,95$

(0,95 – поправочный коэффициент, так как одна молекула сахарозы дает при гидролизе 0,95 молекулы глюкозы).

**Лабораторная работа №6.** Определение витамина С по Мурри

#### **Аппаратура и материалы:**

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Ступки фарфоровые №3 (ГОСТ 9147).
3. Пестик фарфоровый.
4. Колбы конические (ГОСТ 25336) объемом 250 см<sup>3</sup>.
5. Стаканы химические (ГОСТ 25336) объемом 250 см<sup>3</sup>.
6. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 2, 5 и 10 см<sup>3</sup> (ГОСТ 20292).
7. Бюретка со стеклянным краном (ГОСТ 1770) объемом 5 мл.
8. Кварцевый песок.

### **Реактивы:**

1. 0,001 н. раствор 2,6-дихлорфенолиндофенола (краска Тильманса): 60 мг вещества количественно переносят в мерную колбу на 200 см<sup>3</sup>, доливают приблизительно 150 см<sup>3</sup> дистиллированной теплой воды и 3 – 4 капли 0,01 н NaOH, растворяют краску, доводят раствор до метки, перемешивают и фильтруют раствор через рыхлый фильтр. Раствор сохраняется в холодильнике около недели. Краску перед взятием навески не высушивают, при нагревании она теряет свои свойства.

2. 0,001 н раствор йодата калия KJO<sub>3</sub>. Берут точную навеску 0,2568 г вещества, предварительно высушенного при температуре 102°C в течение двух часов. Растворяют в мерной колбе на 1 л, доводят до метки. Этот стандартный раствор 0,01 н разбавляют в 10 раз, получая 0,001 н раствор йодата калия.

3. Кислота соляная (ГОСТ 14261 «осч»), 1%-ный раствор.

4. Кислота щавелевая 1%-ный раствор.

5. Кислота аскорбиновая (ГОСТ 4815 «хч»), кристаллическая.

6. Калий йодистый, кристаллический.

7. Крахмал водорастворимый, 1%-ный раствор.

8. Гидроксид натрия, 0,01 н раствор (из фиксанала).

### **Ход работы**

Навеску измельченного материала, 1 – 3 г для зеленых листьев и 5 – 10 г для корнеплодов, берут на технических весах и помещают в фарфоровую ступку. На кончике скальпеля добавляют кварцевый песок и приливают из цилиндра 20 см<sup>3</sup> 1%-й соляной кислоты, раствор кислоты прибавляют порциями по 5 см<sup>3</sup> в процессе растирания.

Содержимое ступки растирают пестиком до однородной массы, растирание длится не более 10 мин. Носик ступки с наружной стороны смазать вазелином. В ступку приливают 5-10 см<sup>3</sup> 1%-го раствора щавелевой кислоты для фиксации

извлеченной аскорбиновой кислоты.

Гомогенат из ступки количественно переносят в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>, пользуясь воронкой без фильтра и стеклянной палочкой. Ступку, пестик и палочку многократно споласкивают 1%-м раствором щавелевой кислоты, сливая промывную жидкость в ту же колбу, перемешивая содержимое колбы, и щавелевой кислотой доводят до метки.

Содержимое колбы оставляют на 5 мин для лучшей экстракции аскорбиновой кислоты и осаждения белков. Гомогенат фильтруют через рыхлый бумажный фильтр в сухую коническую колбочку или стакан на 100 см<sup>3</sup>.

Из фильтрата берут пипеткой две параллельные пробы по 10 -20 см<sup>3</sup> и переносят в конические колбы объемом 100 см<sup>3</sup>, их содержимое титруют из микробюретки краской Тильманса (2-6-дихлорфенолиндофенола) до появления ясно-розовой окраски, не исчезающей 1 мин. Каждую каплю краски размешивают стеклянной палочкой. Если фильтрат окрашен, то титрование проводят следующим образом: 5 – 10 см<sup>3</sup> фильтрата помешают в пробирку и прибавляют 2 см<sup>3</sup> дихлорэтана. Титруют в пробирке, слегка встряхивая, до окрашивания капли дихлорэтана на дне пробирки.

### *Расчёт*

Содержание аскорбиновой кислоты выражают в мг витамина на 100 г сырого веса (мг %):

$$\text{Содержание витамина } C = \frac{X \cdot A \cdot V \cdot 100}{d \cdot H}$$

где: X – поправочный коэффициент (показывает количество аскорбиновой кислоты (мг), соответствующее 1 см<sup>3</sup> приготовленной краски); A – объем краски, пошедшей на титрование, см<sup>3</sup>; V – общий объем растительного экстракта, см<sup>3</sup>; d – объем экстракта, взятого на титрование, см<sup>3</sup>; H – навеска, г.

## *Определение поправочного коэффициента X для краски*

Приготовить раствор краски точно указанной нормальности невозможно, так как это соединение лабильное, поэтому используют следующий прием.

Готовят раствор аскорбиновой кислоты слабой концентрации, для этого 1,5 мг (несколько кристалликов) кислоты растворяют в мерной колбе на 50 см<sup>3</sup> в 2%-й соляной кислоте и доводят до метки. Берут две параллельные пробы приготовленного раствора по 10 - 15 см<sup>3</sup> в конические колбы объемом 100 см<sup>3</sup>, первую из них титруют раствором синей краски, а вторую - раствором точно известной нормальности йодата калия (KJO<sub>3</sub>), но в эту чашечку перед титрованием добавляют 5 - 10 мг KJ на кончике скальпеля и 5 капель 1%-го растворимого крахмала. Известно, что 1 см<sup>3</sup> точно 0,001 н. раствора краски соответствует 0,088 мг аскорбиновой кислоты, поэтому рассчитывают поправочный коэффициент (X) так:

$$X = (0,088 \cdot a) / b$$

где *a* – количество йодата калия 0,001 н (мл), пошедшее на титрование; *b* – количество краски (мл), пошедшей на титрование приготовленного раствора аскорбиновой кислоты.

***Лабораторная работа №7.*** Определение каротина по Сапожникову

### **Аппаратура и материалы:**

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.
3. Шкаф сушильный, вентилируемый.

4. Ступки фарфоровые №3 (ГОСТ 9147).
5. Пестик фарфоровый.
6. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 100 и 1000 см<sup>3</sup>.
7. Стаканы химические (ГОСТ 25336) объемом 250 см<sup>3</sup>.
8. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 1, 5 и 10 см<sup>3</sup> (ГОСТ 20292).
9. Палочки стеклянные.
10. Воронка лабораторная (ГОСТ 25336).

### **Реактивы:**

1. Оксид алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) высушенная при 105°C в сушильном шкафу, увлажненная затем до 4% влаги, сохраняется в склянке с притертой пробкой.
2. Натрий серноокислый (ГОСТ 4171 «хч»), кристаллический.
3. Натрий углекислый (ГОСТ 83 «чда»), кристаллический.
4. Бензин, очищенный на активированном угле.
5. Основной стандартный раствор двухромовокислого калия K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> для построения графика на каротин (720 мг K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> «х.ч.» растворяют в 1 л дистиллированной воды. 1 см<sup>3</sup> этого раствора соответствует 0,00416 мг каротина. Разведения готовят в колбах на 100 см<sup>3</sup>, доводя раствор до метки водой. Исходный раствор двухромового калия долго сохраняется в темноте.

### **Ход работы**

*Работу по извлечению каротина проводят под тягой, при этом недопустима работа любых нагревательных приборов в помещении.*

Пробу свежих листьев или корнеплодов предварительно измельчают скальпелем на кафельной плитке или пластмассовой терке (приблизительно 20 - 30 г). Две параллельные навески по 1-5 г из пробы берут на часовом стекле на технических весах и помещаются в фарфоровую ступку.

В ступку добавляют 0,5 г соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) для нейтрализации органических кислот (поскольку в кислой среде каротин разрушается), и безводный натрий серноокислый из расчета 3 г на 1 г сырой навески для обезвоживания материала, перемешивают массу скальпелем.

В ступку добавляют 5 г адсорбента  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0,5 г кварцевого песка, перемешивают и тщательно пестиком растирают содержимое ступки до образования сухой однородной массы, которую затем ставят в темное место на 20 мин для полноты адсорбции пигментов.

Готовят адсорбционную воронку. Для этого в нижнюю часть стеклянной воронки закладывают ватный тампон средней плотности, затем небольшими порциями насыпают окись алюминия, уплотняя его слегка стеклянной палочкой. Высота адсорбционного слоя должна быть примерно 2,5 см.

Поверхность адсорбента, выровненную скальпелем, слегка смачивают по всей воронке, каплями дистиллированной воды (примерно 15 капель) и воронку вставляют в приемник, обычно используют мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>

Гомогенную массу из ступки количественно с помощью скальпеля переносят на поверхность адсорбционной воронки, распределяя равномерно.

В ступку наливают 20 см<sup>3</sup> бензина, тщательно споласкивают пестик и стенки ступки, вычищая остатки адсорбента скальпелем, содержимое выливают в воронку, операцию повторяют до тех пор, пока в ступке не останется следов пигментов.

Бензин медленно приливают из стакана на воронку, вся поверхность навески должна быть покрыта тонким слоем бензина, так как на воздухе каротин может окисляться. Экстракцию каротина проводят до тех пор, пока желтые пигменты на ватном тампоне не перейдут в раствор приемника каротина, а капли бензина, поступающие в приемник, не будут бесцветными.

Содержимое колб после экстракции доводят до метки

чистым бензином и колориметрируют с синим светофильтром (длина волны 420 нм) в кювете 0,5 см. В контрольную кювету наливают бензин.

### *Расчет*

$$\text{Содержание каротина [мг \%]} = \frac{A \cdot V \cdot 100}{H}$$

где А – каротин по графику, мг; V – объем полученного экстракта, см<sup>3</sup>; H – навеска растительного материала, г.

## АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ, ОРГАНИЧЕСКИХ УДОБРЕНИЙ И ИЗВЕСТКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

### План занятия

1. Освоение методов качественного распознавания основных видов минеральных удобрений.
2. Освоение методов количественного анализа минеральных удобрений.
3. Освоение методов количественного анализа органических удобрений.
4. Освоение методов количественного анализа известковых материалов.

### Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по рекомендуемой литературе.
2. Законспектировать и выучить методы качественного распознавания основных видов минеральных удобрений.
3. Законспектировать и выучить методы количественного анализа минеральных удобрений.
4. Законспектировать и выучить методы количественного анализа органических удобрений.
5. Законспектировать и выучить методы количественного анализа известковых материалов.

### Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Значение анализа удобрений в агрохимической работе.
2. Подготовка удобрений к анализу.
3. Качественное распознавание минеральных удобрений.
4. Методы количественного анализа минеральных удобрений: азотных, фосфорных, калийных, комплексных.
5. Методы количественного анализа органических удобрений.
6. Методы анализа известковых материалов.

**Лабораторная работа №8.** Качественное распознавание основных видов минеральных удобрений

**Аппаратура и материалы:**

1. Ступки фарфоровые №3 (ГОСТ 9147).
2. Пестик фарфоровый.
3. Пробирки химические (ГОСТ 25336).
4. Спиртовка.
5. Ложечка для сжигания.

**Реактивы:**

Растворы дифениламина, гидроксида натрия, хлорида бария, нитрата серебра, соляной кислоты.

**Ход работы**

1. Простые минеральные удобрения могут быть кристаллическими (к ним относятся все азотные, кроме цианида кальция, и все калийные) и аморфными (к ним относятся все фосфорные и известковые удобрения).

2. Кристаллические удобрения заметно растворимы либо полностью растворимы. Аморфные удобрения, как правило, слабо растворимы или нерастворимы.

3. Гранулометрический состав: азотные удобрения выпускаются в блестящих гранулах и покрыты слабой легко-растворимой гидрофобной плёнкой, за исключением цианида кальция, сульфата и хлорида аммония; калийные – в виде крупных кристаллов белого или розового цвета (хлорид калия) или мелкокристаллических порошков с серым оттенком – все остальные. Простые фосфорные удобрения представлены матовыми гранулами серо-белого цвета различных оттенков и аморфными порошками, известковые материалы – аморфными порошками различной тонины помола, сложные и комплексные удобрения -матовыми гранулами беловато-серовато-розового оттенка.

4. В состав кристаллических удобрений входят сле-

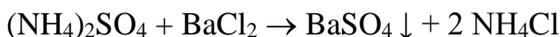
дующие ионы, которые достаточно легко определяются качественными реакциями:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ .

Для определения иона  $\text{NH}_4^+$  используют реакцию удобрения со щёлочью, выделение в этой реакции аммиака при нагревании устанавливается по запаху:



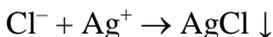
Присутствие иона  $\text{NO}_3^-$  устанавливается с помощью дифениламина, который при взаимодействии с нитрат-ионом образует в растворе соединения синего цвета.

Для открытия сульфат-иона используют реакцию с хлоридом бария:

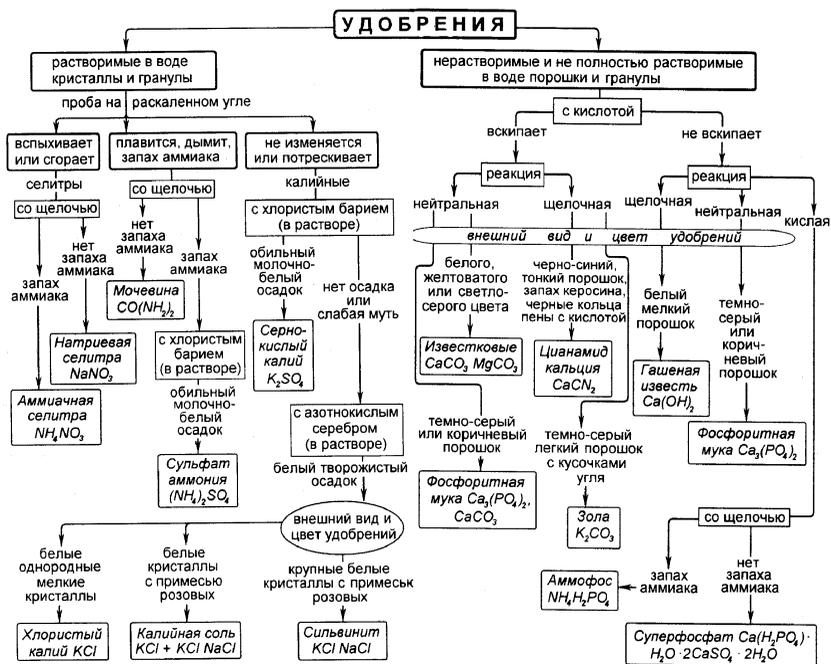


Выпадает белый кристаллический осадок.

Для открытия хлорид-иона используют реакцию с нитратом серебра:



5. Присутствие  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  обнаруживают по окраске пламени: кусочек удобрения помещают в ложку для сжигания и вносят в пламя горелки: калийные соли, особенно селитра, вспыхивают и окрашивают пламя в фиолетовый цвет, натриевые соли – в жёлто-оранжевый, кальциевые – в кирпично-красный.



1. Анализ начинают с визуальной оценки удобрения: определяют цвет, запах, характер гранул или кристаллов. Затем около 1 г удобрения помещают в сухую чистую пробирку, добавляют 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, хорошо перемешивают, возможно слабое нагревание.

2. Если удобрение растворилось полностью или больше половины, раствор поровну разливают в четыре сухие пробирки для проведения качественных реакций на содержание ионов.

3. В первую пробирку добавляют щёлочь, во вторую - хлорид бария, в третью - азотнокислое серебро, в четвёртую - дифениламин. Реакция со щелочью даёт возможность установить присутствие в удобрении иона NH<sub>4</sub><sup>+</sup> по запаху. Добавление хлорида бария – присутствие сульфат-иона SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, образуется белый кристаллический осадок сульфата бария. Реакция с азотнокислым серебром в третьей пробирке позво-

ляет определить присутствие ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  – хлорид серебра выпадает в виде белого творожистого осадка, а фосфат-ион – в виде жёлтого осадка. Реакцию в четвёртой пробирке проводят следующим образом: наносят раствор на фильтровальную бумажку и, после впитывания, добавляют 1 - 2 капли дифениламина. Синее окрашивание указывает на присутствие нитрат-иона.

4. Удобрения, которые дают окрашивание с дифениламином, в сухом виде помещают в ложечку для сжигания и вносят в пламя. При этом селитры вспыхивают и окрашивают пламя: калийная в фиолетовый цвет, натриевая в жёлтый, кальциевая – в кирпично-красный. При добавлении к водному раствору кальциевой селитры раствора щёлочи, выпадает осадок  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Аммиачная селитра плавится с выделением белого дыма и запаха аммиака.

5. Мочевина хорошо растворяется в воде, однако с перечисленными реактивами никаких характерных реакций не даёт. Порошок удобрения при внесении в пламя дымит и выделяет аммиак.

6. Цианамид кальция  $\text{CaCN}_2$  определяют по цвету, запаху и реакции с кислотой. Это тонко размолотый тёмно-серый порошок, имеет слабый запах нефтепродуктов, практически нерастворим в воде. В пробирку насыпают сухой порошок около 1 г, добавляют соляной кислоты, наблюдают вскипание с образованием чёрной копoteобразной пены. В другую пробирку насыпают примерно столько же удобрения, добавляют 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, тщательно взбалтывают, после отстаивания определяют реакцию надосадочной жидкости по лакмусу. Цианамид кальция имеет щелочную реакцию, окрашивая лакмус в синий цвет.

7. Калийные удобрения, исключая калийную селитру, не сгорают и не плавятся на раскалённом угле, а также не дают запаха аммиака. Для них характерно наличие крупных кристаллов или мелкокристаллической смеси. В настоящее время выпускают и применяют следующие виды: хлорид ка-

лия  $KCl$ , сернокислый калий  $K_2SO_4$ , калийную соль  $[(m-KCl + n-NaCl) + KCl]$ , калимагнезию ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ ) каинит ( $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ ). Эти удобрения различаются по внешнему виду и реакциям на сопутствующий анион.

8. Калийные удобрения растворяются в воде, как описано в п. 1. Калийная соль и каинит дают мутные непрозрачные растворы из-за присутствия промышленных примесей, остальные удобрения дают прозрачные растворы.

9. Калийную соль и каинит различают по ряду химических реакций: каинит даёт в растворе три реакции с образованием осадков - это реакции с азотнокислым серебром, с хлоридом бария и щёлочью ( $NaOH$ ), где выпадает осадок гидроксида магния; калийная соль даёт реакцию только с азотнокислым серебром, кроме того, натрий, который входит в состав удобрения, окрашивает пламя горелки в жёлтый цвет.

10. Прозрачные растворы дают хлористый калий, сульфат калия, кали-магнезия. Реакция с хлоридом бария позволяет выявить и распознать два последних удобрения по наличию кристаллического осадка сульфата бария. Калимагнезию легко отличить от сульфата калия, прибавив в пробирку с раствором удобрения щёлочь, при наличии магния в растворе образуется осадок – гидроксид магния.

### Определение аморфных простых удобрений

Фосфорные удобрения и известковые материалы представляют матовые гранулы или смеси неупорядоченного гранулометрического состава, цвет – от тёмно-серого до белого, суперфосфаты – удобрения гранулированные.

11. Около 1 г удобрений помещают в пробирку, приливают 2-3 капли 10%-й соляной кислоты, наблюдается вскипание всех известковых материалов, томасшлака и фосфатшлака. Суперфосфат, преципитат, фосфоритная мука не вскипают. Томасшлак и фосфатшлак отличаются от всех известковых материалов по цвету, они имеют тёмно-серый

цвет и большой удельный вес. В отличие от других фосфорных удобрений, они имеют щелочную реакцию, поэтому при взаимодействии с водой надосадочная жидкость окрашивается соответствующими индикаторами.

12. Определение фосфат-иона проводят так: 1 г удобрения (если они гранулированные, предварительно растирают в ступке) помещают в пробирку, приливают 30 см<sup>3</sup> воды, встряхивают, отстаивают, сливают надосадочную жидкость в другую пробирку и добавляют 2-3 капли азотнокислого серебра. В присутствии фосфат-иона выпадает осадок жёлтого цвета. В другой порции фильтрата проводят реакцию с хлоридом бария, появление белого осадка свидетельствует о присутствии сульфат-иона, который находится в виде гипса в простом суперфосфате.

13. Фосфоритная мука – тонкий землисто-коричневый порошок, водная вытяжка не даёт характерных реакций, удобрение растворимо только в смеси концентрированных кислот: серной и азотной.

### Определение сложных и комплексных удобрений

Отечественная промышленность выпускает эти удобрения в виде матовых, серовато-белых или розовато-серых гранул. Их получают при разложении фосфоритного сырья азотной кислотой или при нейтрализации фосфорной и азотной кислот аммиаком. Получают нитрофоску, нитроаммофоску, нитрофос, нитроаммофос, аммофос и полное минеральное удобрение (NPK-удобрение) для защищенного грунта.

Удобрение	Катионы и анионы в составе удобрений						
	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
нитрофоска	+	+	+	+	+	+	+
нитрофос	-	+	+	+	+	-	+
аммофос	-	-	+	-	-	-	+
нитроаммофоска	+	-	+	+	-	+	+

Гранулированные удобрения растирают в фарфоровой ступке, около 1 г удобрения помещают в пробирку, приливают 10 см<sup>3</sup> воды, осторожно нагревают, достигая возможно полного растворения осадка, отстаивают, надосадочную жидкость разливают примерно поровну в шесть пробирок, проводят качественные реакции на соответствующие ионы, так же как при анализе простых удобрений.

**Лабораторная работа №9.** Количественный анализ минеральных удобрений

#### **Аппаратура и материалы:**

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) и 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.

2. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

3. Пламенный фотометр ПАЖ - 2 или аналогичный.

4. Шкаф сушильный, вентилируемый.

5. Ротатор.

6. Колбы мерные 2-го класса точности объемом 50, 250 и 1000 см<sup>3</sup>.

7. Колбы Кьельдаля (ГОСТ 25336).

8. Устройство для нагревания колб Кьельдаля.

9. Колбы конические (ГОСТ 25336) объемом 100 и 500 см<sup>3</sup>.

10. Прибор для отгонки аммиака.

11. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 2, 5 и 10 см<sup>3</sup>.

12. Бюретка со стеклянным краном (ГОСТ 1770) объемом 25 мл.

13. Металлические стаканчики с крышками или стеклянные бюксы.

14. Бумага фильтровальная (ГОСТ 12026).

### **Реактивы:**

1. Натрий углекислый б/в (ГОСТ 83 «чда»).
2. Гидроксид натрия или калия, 0,5н раствор.
3. Серная кислота, 0,5н раствор (готовят из фиксаля).
4. Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.
5. Метиловый красный, водный раствор.
6. Индикатор смешанный для определения нитратного и аммиачного азота, готовят смешением метилового красного и метиленового голубого.
7. Калий сернокислый, кристаллический.
8. Индикатор смешанный для определения амидного и аммиачного азота, готовят растворением в 100 см<sup>3</sup> этилового спирта 0,5 г фенолфталеина и 0,5 г тимолфталеина.
9. Формалин (ГОСТ 1625 «техн»), 37%-ный раствор.
10. Кислота азотная (ГОСТ 11125 «хч»), 20%-ный раствор.
11. Кислота лимонная, 2%.
12. Кислота серная (ГОСТ 4204 «хч»),  $d = 1,834$ .
13. Реактив Нesslerа (ГОСТ 4517).
14. Сплав Дебарда.
15. Дигидрофосфат калия (ГОСТ 4198 «хч»).
16. Молибдат аммония (ГОСТ 3765 «чда»).
17. Метаванадат аммония (ГОСТ 9336 «чда»).
18. Гидроксид натрия (ГОСТ 4328 «чда»), 2,0 н раствор.
19. Аммония хлорид (ГОСТ 3773 «хч»).
20. Селен металлический, порошок или селенит натрия, хч.
21. Сегнетова соль (ГОСТ 5845 «чда»), 50%-ный раствор.
22. Хлорид калия (ГОСТ 4234 «хч»).

Таблица 2 – Содержание действующего вещества в основных видах минеральных удобрений

Удобрение	Содержание действующего вещества, %					Нормативный документ
	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	
Азофоска (марка 1-1-1)	16	16	16	–	–	ТУ 113-03-466-91
Азофоска (марка 2-1-1)	21	11	11	–	–	ТУ 113-03-466-91
Аммиак водный	20,5	–	–	–	–	ГОСТ 9-92
Аммиак жидкий	82	–	–	–	–	ГОСТ 6221-90
Аммофос	12	50	–	–	–	ГОСТ 18918-85
Калия сульфат	–	–	48	–	–	ТУ 48-0114-66-91
Калий хлористый	–	–	60	–	–	ГОСТ 4568-83
Калимагнезия	–	–	28	–	10	ТУ 6-05743160.002-94
Калимагнезия аммониевая	7	–	9	–	12	ТУ 2184-051-00209527-95
Мочевина	46,2	–	–	–	–	ГОСТ 2081-92
Мука фосфоритная	–	19	–	–	–	ГОСТ 5716-74
Нитрофоска (марка 1-1-1)	11	10	11	–	–	ГОСТ 11365-75
Селитра аммиачная	34,2	–	–	–	–	ГОСТ 2-85
Селитра калийная	13,8	–	46	–	–	Спецификация Кемира № 4
Селитра кальциевая Кемира	15	–	–	19	–	Спецификация Кемира № 7
Селитра натриевая	16	–	–	–	–	ГОСТ 828-77
Соль калийная, 40%	–	–	40	–	–	ТУ 113-13-13-82
Сульфат аммония	21	–	–	–	–	ГОСТ 9097-82
Суперфосфат двойной	–	46	–	–	–	ГОСТ 16306-80
Суперфосфат простой	–	20	–	–	–	ГОСТ 5956-78

## Ход работы

### 1. Определение гигроскопической воды высушиванием

2 - 3 г удобрения помешают в бюкс, предварительно высушенный до постоянной массы, и взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г.

При определении воды в калимагнезии и калийно-магниевом концентрате навеску взвешивают с удвоенным количеством углекислого натрия, сверху покрывают тонким слоем углекислого натрия и снова взвешивают.

Бюкс с удобрением помещают в термостат и сушат с открытой крышкой в течение 3 ч, аммиачную селитру сушат 2 ч. Затем бюкс закрывают и охлаждают в эксикаторе, выдерживая перед взвешиванием не менее 30 мин.

Массовую долю воды (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m_2}$$

где  $m$  – масса пробы и бюкса до высушивания, г;  $m_1$  – масса бюкса с пробой после высушивания, г;  $m_2$  – масса навески, г.

Таблица 3 – Температура сушки различных удобрений

Наименование удобрения	Температура сушки, °С
Карбамид (мочевина), аммофос, нитрофоска, нитроаммофоска, нитроаммофос	65 - 70
Сложно-смешанные удобрения, суперфосфат, простой аммонизированный и двойной суперфосфат	75 - 80
Аммиачная селитра, хлористый калий, сернокислый калий, простой суперфосфат, 40%-я калийная смешанная соль, преципитат удобрительный, фосфоритная мука	100
Калимагнезия, калийно-магниевый концентрат, калий сернокислый	200 - 250*

Примечание. \* Определяется общая вода

## 2. Определение аммиачного азота методом открытого кипячения

Определение основано на том, что при кипячении раствора удобрения, содержащего азот в аммонийной форме, с раствором щёлочи образующийся аммиак улетучивается. Его количество эквивалентно количеству щёлочи вступившей в реакцию.



Избыток щёлочи, не вступившей в реакцию, оттитровывают кислотой соответствующей нормальности. В работе используются растворы кислоты и щёлочи точно установленной нормальности.

Растирают в фарфоровой ступке 30 - 40 г аммиачного удобрения. Берут на теххимических весах навеску 10 г (в двукратной повторности), переносят в химический стакан объёмом 150 – 200 см<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде, размешивая стеклянной палочкой. Отфильтровывают раствор в мерную колбу ёмкостью 200 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки, закрывают и взбалтывают.

Берут пипеткой 25 см<sup>3</sup> фильтрата в колбу коническую объёмом 100 см<sup>3</sup>, приливают к нему из бюретки 50 см<sup>3</sup> 0,5н раствора щёлочи. Перемешивают раствор, закрывают маленькой воронкой, кипятят на электроплитке или горелке под тягой, упаривая раствор до 1/3 первоначального объёма. Раствор охлаждают до комнатной температуры, стенки воронки и колбы омывают холодной дистиллированной водой из промывалки.

Титруют избыток щёлочи 0,5 н. раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, из бюретки прибавив 2-3 капли фенолфталеина, до перехода малиновой окраски в бесцветную.

$$N[\%] = \frac{(a \cdot H_{\text{щ}} - b \cdot H_{\text{к}}) \cdot 0,014 \cdot P \cdot 100}{m}$$

где  $a$  – количество щёлочи, прилитое к раствору удобрения,  $\text{см}^3$ ;  $H_{\text{щ}}$  – нормальность щёлочи;  $b$  – количество серной кислоты пошедшей на титрование,  $\text{см}^3$ ;  $H_{\text{к}}$  – нормальность серной кислоты;  $P$  – разведение  $200/25 = 8$ ;  $0,014$  – мг-экв азота;  $m$  – навеска удобрения, г;

### *3. Определение суммы аммиачного и нитратного азота по Деварду (ГОСТ 20851.1)*

Сущность метода заключается в восстановлении нитратного азота до аммиачного сплавом Деварда с последующей отгонкой аммиака и его титриметрическим определением.

1,5 - 2 г удобрения в зависимости от содержания азота взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в мерную колбу вместимостью 250  $\text{см}^3$ , доливают до метки водой и перемешивают. Мутные растворы фильтруют через фильтр «синяя лента». Затем пипеткой отбирают 50  $\text{см}^3$  раствора и переносят в реакционную колбу (рис. 3), навеска удобрения может быть внесена непосредственно в реакционную колбу, если удобрение полностью растворимо.

Из бюретки в приемник наливают 25-50  $\text{см}^3$  0,5н или 0,1н раствора серной кислоты, добавляют 3 капли смешанного индикатора и небольшое количество воды, чтобы барбатер был закрыт жидкостью.

В круглодонную колбу из капельной воронки осторожно приливают 40  $\text{см}^3$  40%-го раствора гидроокиси натрия. После прекращения бурной реакции колбу нагревают на электроплитке и кипятят раствор до тех пор, пока не отгонится 2/3 жидкости из колбы. После этого проверяют отсутствие аммиака в конденсате, для этого отсоединяют приемник, обмывают конец барбатера, набирают в пробирку около 1  $\text{см}^3$  конденсата и прибавляют несколько капель реактива Несслера.

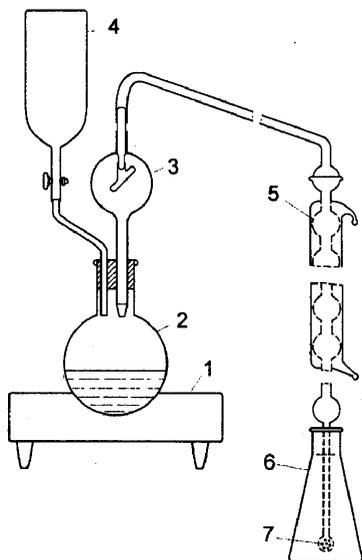


Рис. 3. Прибор для отгонки аммиака.

1 – колба-нагреватель; 2 – реакционная колба, объемом 0,5 - 1 л; 3 – каплеуловитель; 4 – капельная воронка с краном; 5 – холодильник; 6 – приемник; 7 - барбатер.

Проба, вносимая в реакционную колбу, должна содержать не более 60 мг нитратного азота. После этого в колбу добавляют 2 - 3 г сплава Дебарда и 100 - 300 см<sup>3</sup> воды. Колбу соединяют через каплеуловитель с холодильником и приемником.

При отсутствии аммиака не должно появляться желтой окраски. После окончания отгонки приемник с холодильником отсоединяют, промывают холодной водой, сливая промывные воды в приемник, и избыток кислоты оттитровывают 0,5 или 0,1н раствором гидроксида натрия в присутствии смешанного индикатора до изменения окраски от фиолетовой через серую до зеленой.

Одновременно проводят контрольный опыт в тех же

условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого продукта.

Массовую долю азота в удобрении вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot K \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 50}$$

где  $V$  – объем точно 0,5н или 0,1н раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование избытка кислоты в контрольном опыте,  $\text{см}^3$ ;  $V_1$  – объем точно 0,5н или 0,1н раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование избытка кислоты в анализируемой пробе,  $\text{см}^3$ ;  $K$  – количество азота, соответствующее 1  $\text{см}^3$  раствора гидроокиси натрия (для 0,5н раствора  $K = 0,007$ , для 0,1н раствора  $K=0,0014$ ), г;  $m$  – масса навески, г.

#### *4. Определение суммы аммиачного и амидного азота (ГОСТ 20851.1)*

Сущность метода заключается в минерализации азота серной кислотой до аммиачного азота с последующим взаимодействием его с формальдегидом и титрованием выделившейся кислоты гидроокисью натрия.

1 - 2,5 г удобрения, в зависимости от содержания азота, взвешивают (с погрешностью не более 0,0002 г) и помещают в коническую колбу из термостойкого стекла вместимостью 250  $\text{см}^3$ , прибавляют 5 - 10  $\text{см}^3$  концентрированной серной кислоты.

Если удобрения жидкие, то 25  $\text{см}^3$  продукта помещают в мерную колбу вместимостью 250  $\text{см}^3$ , доводят объем водой до метки, отбирают пипеткой 10  $\text{см}^3$  раствора и помещают в колбу из термостойкого стекла.

Содержимое колбы перемешивают и осторожно нагревают на колбонагревателе или электроплитке (с асбе-

стовой сеткой) до прекращения бурного выделения пузырьков углекислого газа. Затем нагрев увеличивают и кипятят до полного прекращения выделения отдельных пузырьков углекислого газа и появления белых паров серной кислоты, нагревают еще 10 мин, после этого содержимое колбы охлаждают. После охлаждения в колбу осторожно приливают 50 см<sup>3</sup> воды, добавляют 1-2 капли индикатора метилового красного и нейтрализуют избыток кислоты 5н раствором гидроксида натрия до перехода розовой окраски раствора в желтую. Затем по каплям добавляют 0,5н раствор серной кислоты до появления розового оттенка.

К нейтрализованному раствору прибавляют 20-40 см<sup>3</sup> 25%-го раствора формалина, 5 капель смешанного индикатора и через 1-2 мин титруют выделившуюся кислоту 0,5н или 1н раствором гидроокиси натрия до появления малиновой окраски, не исчезающей в течение 1-1,5 мин.

Раствор после прибавления формалина приобретает розовую окраску. По мере титрования окраска раствора переходит вначале в желтый цвет, а затем в малиновый, что указывает на конец титрования.

Общую массовую долю азота в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 100}{m}$$

Общую массовую долю азота в жидких удобрениях в процентах:

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 250 \cdot 100}{25 \cdot \rho \cdot 10}$$

где V – объем точно 1н или 0,5н раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>; K – масса азота, соответствующая 1 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия (для

0,5н раствора  $K = 0,007$ , для 1н раствора  $K = 0,014$ ), г;  $m$  – масса навески, г;  $\rho$  – плотность жидких удобрений при  $20^{\circ}\text{C}$ , определяемая в стандартах на жидкие удобрения, г/см<sup>3</sup>.

#### *5. Определение общего фосфора (ГОСТ 20851.2)*

1,0 г удобрения, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, переносят в стакан или коническую колбу вместимостью 250 - 300 см<sup>3</sup>, смачивают 5 - 10 см<sup>3</sup> воды и добавляют 50 см<sup>3</sup> 20% азотной кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают сначала медленно, а затем доводят до кипения и медленно кипятят 30 мин, время от времени перемешивая стеклянной палочкой.

После кипячения раствор разбавляют водой вдвое и переносят вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, тщательно обмывая стенки водой. После охлаждения до комнатной температуры объем раствора доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата. Полученный раствор используют для определения общего фосфора.

#### *6. Определение усвояемого фосфора в цитратной вытяжке (ГОСТ 20851.2)*

2 г пробы взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Пробу заливают 200 см<sup>3</sup> 2%-го раствора лимонной кислоты и сразу же перемешивают, чтобы избежать образования комков. Колбу закрывают пробкой, устанавливают на ротационный аппарат и перемешивают в течение 30 мин.

По истечении этого времени доливают содержимое колбы раствором лимонной кислоты до отметки, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухую посуду, отбрасывая первые 30-50 см<sup>3</sup> фильтрата. Полученную вытяжку используют для определения усвояемого фосфора.

## *7. Определение содержания калия (ГОСТ 20851.3)*

Для подготовки анализируемого раствора взвешивают 5 г просеянной пробы с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, добавляют 150-200 см<sup>3</sup> воды, доводят до кипения и кипятят в течение 19 минут. Затем раствор охлаждают, доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухой стакан, отбрасывая первую порцию фильтрата объемом 50 см<sup>3</sup>.

При анализе сложных удобрений подготовку анализируемого раствора допускается проводить следующим образом: 5 г анализируемого продукта взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, приливают 400 см<sup>3</sup> воды и перемешивают на механическом встряхивателе в течение 30 мин. Затем объем раствора доводят водой до метки, перемешивают и фильтруют через фильтр «синяя лента», первые порции фильтрата отбрасывают.

В присутствии двойных сульфатов растворение проводят в слабом растворе соляной кислоты при слабом кипячении. Данные о количествах соляной кислоты в процессе растворения устанавливаются нормативно-технической документацией на конкретный продукт.

В полученном фильтрате определяют калий пламенно-фотометрическим методом.

***Лабораторная работа №10.*** Количественный анализ органических удобрений

### **Аппаратура и материалы:**

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г или аналогичные.
2. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

3. Пламенный фотометр ПАЖ - 2 или аналогичный.
4. Шкаф сушильный, вентилируемый.
5. Ротатор.
6. Эксикатор.
7. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 50, 250 и 1000 см<sup>3</sup>.
8. Колбы Кьельдаля (ГОСТ 25336).
9. Устройство для нагревания колб Кьельдаля.
10. Колбы конические (ГОСТ 25336) объемом 100 и 500 см<sup>3</sup>.
11. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 2, 5 и 10 см<sup>3</sup>.
12. Металлические стаканчики с крышками или стеклянные бюксы.
13. Бумага фильтровальная (ГОСТ 12026).

#### **Реактивы:**

1. Кислота серная (ГОСТ 4204 «хч»), d = 1,834.
2. Кислота азотная (ГОСТ 11125 «осч»), d = 1,40.
3. Реактив Несслера (ГОСТ 4517).
4. Гидроксид натрия (ГОСТ 4328 «чда»), 2,0 н раствор.
5. Аммония хлорид (ГОСТ 3773 «хч»).
6. Калия сульфат (ГОСТ 4145 «хч»).
7. Селен металлический, порошок или селенит натрия, хч.
8. Сегнетова соль (ГОСТ 5845 «чда»), 50%-ный раствор.
9. Дигидрофосфат калия (ГОСТ 4198 «хч»).
10. Молибдат аммония (ГОСТ 3765 «чда»).
11. Метаванадат аммония (ГОСТ 9336 «чда»).
12. Гидроксид натрия (ГОСТ 4328 «чда»), 2,0 н раствор.
13. Аммония хлорид (ГОСТ 3773 «хч»).
14. Хлорид калия (ГОСТ 4234 «хч»).

Таблица 4 – Содержание действующего вещества в основных видах органических удобрений

Удобрение	Содержание д.в., %			Нормативный документ
	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	
Компост торфо-навозный	1	1	1	ТУ 10
Навоз жидкий КРС	0,1	0,06	0,1	ОСТ 10-118-96
Навоз жидкий свиной	0,13	0,09	0,07	ОСТ 10-118-96
Навоз твердый КРС	5,5	2,5	4	–
Навоз твердый свиной	5,5	3	3,5	–
Помет птичий жидкий	0,15	0,15	0,06	ОСТ 10-118-96

## Ход работы

### 1. Определение влаги и сухого остатка (ГОСТ 26713)

Из пробы, подготовленной для анализа, отбирают после тщательного перемешивания не менее чем из пяти точек навески массой 15-20 г для определения массовой доли влаги, 150-200 г для определения массовой доли сухого остатка. Взвешивания производят с погрешностью не более 0,1 г.

Бюксы предварительно высушивают в сушильном шкафу при температуре 105-110°C до постоянной массы и взвешивают с погрешностью не более 0,1 г.

При определении массовой доли сухого остатка навеску органического удобрения помещают в бюкс, помещают его на водяную баню и выпаривают досуха при периодическом помешивании стеклянной палочкой. Затем бюкс переносят в предварительно нагретый сушильный шкаф и высушивают при температуре 105-110°C до постоянной массы. Первое взвешивание проводят через 1 ч, повторное через 10 мин. Каждый раз перед взвешиванием бюкс с навеской охлаждают на воздухе в течение 30 мин.

Анализ считается законченным, если разность результатов двух последующих взвешиваний не превышает 0,1 г.

*Массовую долю сухого остатка (X)* в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100$$

где  $m_1$  – масса бюкса со стеклянной палочкой и сухим остатком, г;  $m_2$  – масса бюкса со стеклянной палочкой, г;  $m$  – масса навески, г.

*Массовую долю влаги (X)* в процентах вычисляют по формуле:

$$X_1 = 100 - X$$

## *2. Определение массовой доли золы (ГОСТ 26714)*

Для определения массовой доли золы используют сухой остаток навески после определения массовой доли влаги. Из сухого остатка после его тщательного перемешивания отбирают не менее чем из 5 точек навеску для анализа. Масса навески должна быть 3 г. Взвешивание производят с погрешностью не более 0,001 г.

Фарфоровые тигли предварительно должны быть прокалены в муфельной печи при температуре 800°C до постоянной массы и взвешены с погрешностью не более 0,001 г.

Навески сухого органического удобрения помещают в фарфоровые тигли. Тигли с навесками помещают в холодную муфельную печь, постепенно доводят температуру печи до 800°C и прокаливают при этой температуре в течение 2 ч.

Тигли с зольным остатком охлаждают в открытой выключенной печи, а затем в эксикаторе в течение 30 мин, после чего взвешивают с погрешностью не более 0,001 г.

Каждое последующее взвешивание проводят после

озоления в течение 1 часа и охлаждения в течение 30 мин.

Анализ считается законченным, если расхождение между результатами двух последующих взвешиваний не превышает 0,01 г.

*Массовую долю золы (X) в процентах вычисляют по формуле:*

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100$$

где  $m_1$  – масса тигля с навеской после озоления, г;  $m_2$  – масса тигля, г;  $m$  – масса навески, г.

*3. Определение общего азота по Кьельдалю с колориметрическим окончанием с реактивом Несслера; Определение общего фосфора колориметрически методом молибденованадийфосфорной гетерополикислоты (МВФК); Определение общего калия (ГОСТ 26718)*

Метод основан на минерализации анализируемого удобрения при нагревании с концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора. Для определения массовой доли общего азота, фосфора, калия используют сухой остаток навески органического удобрения после определения массовой доли влаги.

Из сухого остатка после его тщательного перемешивания отбирают не менее чем из пяти точек навеску для анализа.

Масса навески должна быть 1,0 г. Взвешивание проводят с погрешностью не более 0,001 г.

Если анализ проводят через 12 ч и более после определения массовой доли влаги, сухой остаток навески подсушивают в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре 100-105°C.

Допускается проводить определение массовой доли общего азота, фосфора и калия в пробе удобрения с исходной влажностью. Пробу удобрения тщательно перемешивают и

отбирают не менее чем из 5 точек навеску для анализа.

Масса навески должна быть 20 г. Взвешивание проводят с погрешностью не более 0,1 г.

Минерализацию сухого органического удобрения проводят по методу Кьельдаля с использованием смешанного катализатора.

Навеску анализируемого удобрения помещают в колбу Кьельдаля, добавляют 20 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и 0,5 г катализатора. Содержимое колбы тщательно перемешивают легкими круговыми движениями, обеспечивая полное смачивание навески, и оставляют на 12-15 ч. Затем колбу помещают в вытяжной шкаф на электроплитку таким образом, чтобы ее ось была наклонена под углом 35° к вертикали. В отверстие колбы помещают воронку и осторожно нагревают до тех пор, пока содержимое колбы не перестанет пениться. Потом нагрев усиливают, доводя смесь в колбе до слабого кипения.

Кипячение продолжают до полного обесцвечивания раствора. После обесцвечивания раствор в колбе кипятят еще в течение 15 - 20 мин, а затем колбу снимают с электроплитки и охлаждают.

После охлаждения минерализат из колбы Кьельдаля количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, предварительно налив в нее 25-30 см<sup>3</sup> воды. При этом происходит разогревание содержимого колбы. После охлаждения объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

Полученный раствор минерализата служит исходным для определения массовой доли общих форм азота, фосфора и калия.

**Лабораторная работа №11. Количественный анализ известковых материалов**

**Аппаратура и материалы:**

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Баня водяная, лабораторная.
3. Шкаф сушильный, вентилируемый.
4. Ротатор.
5. Эксикатор.
6. Колбы мерные 2-го класса точности объемом 250 и 1000 см<sup>3</sup>.
7. Колбы конические (ГОСТ 25336) объемом 100 и 500 см<sup>3</sup>.
8. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 2, 5 и 10 см<sup>3</sup>.
9. Металлические стаканчики с крышками или стеклянные бюксы.

**Реактивы:**

1. Кислота соляная (ГОСТ 14261 «хч»), 1,0 н раствор.
2. Гидроксид натрия (ГОСТ 4328 «чда»), 0,5 н раствор.
3. Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Таблица 5 – Содержание действующего вещества в основных видах химических мелиорантов

Мелиорант	Содержание CaO + MgO, %	Нормативный документ
Дефекат, класс 1 (осадок фильтрационный)	70	ТУ 9112-005-00008064-95
Дефекат, класс 2 (осадок фильтрационный)	40	ТУ 9112-005-00008064-95
Мел дробленый	90	ТУ 400-12-12-88
Мел отходный	90	ТУ 6-08-500-81
Мука доломитовая	85	ГОСТ Р 50261-92
Мука известняковая, марка А	85	ГОСТ Р 50261-92
Мука известняковая, марка В	80	ГОСТ Р 50261-92

## Ход работы

### *1. Определение влажности высушиванием*

Из средней пробы анализируемого материала, хорошо растертого в ступке, берут навеску около 5 г в сухой взвешенный бюкс. Взвешивают на теххимических весах и сушат в сушильном шкафу при 105°С в течение 3 часов. Затем бюкс с анализируемым материалом охлаждают в эксикаторе и снова взвешивают.

Повторно сушат и взвешивают пробу до тех пор, пока убыль веса станет не более чем 0,01 г. Содержание влаги в процентах вычисляют, пользуясь следующей формулой:

$$X = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m}$$

где  $m$  – масса известкового материала до сушки;  $m_1$  – масса известкового материала после сушки.

### *2. Определение нейтрализующей способности*

Из средней пробы тонко измельченного известкового материала берут на теххимических весах навеску в 2,5 г, помещают в мерную колбу емкостью 250 см<sup>3</sup>, смачивают 10–15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, обливают постепенно 125 см<sup>3</sup> 1н раствора соляной кислоты. Нагревают при частом встряхивании 30 минут на кипящей водяной бане. После охлаждения раствор доводят дистиллированной водой до черты, тщательно перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухую посуду. 100 см<sup>3</sup> фильтрата берут в мерную колбу емкостью 200 см<sup>3</sup>, прибавляют 2–3 капли фенолфталеина и титруют оставшуюся несвязанную соляную кислоту 0,5н раствором гидроксида натрия до слабо-розовой окраски.

Дальнейший ход анализа зависит от качества анализи-

руемого известкового материала. Если известковый материал чистый (оттитрованный раствор прозрачный), то к оттитрованному раствору прибавляют 2 см<sup>3</sup> 1н соляной кислоты, нагревают до кипения и окончательно оттитровывают 0,5н раствором гидроксида натрия (второе титрование). Если же известковый материал невысокого качества (в растворе имеется коричневатый осадок гидроокисей железа и алюминия, маскирующий окраску фенолфталеина), то раствор охлаждают, фильтруют в мерную колбу на 200 см<sup>3</sup>, доводят объем фильтрата до черты прокипяченной дистиллированной водой, приливаемой через фильтр, тщательно перемешивают и добавляют 2 см<sup>3</sup> 1н раствора соляной кислоты. Затем берут 100 см<sup>3</sup> фильтрата, нагревают до кипения и оттитровывают (второе титрование) 0,5н раствором гидроксида натрия. Количество щелочи, затраченной на второе титрование, в этом случае при подсчете результатов умножают на 2.

Сумму окисей, гидроокисей и карбонатов в пересчете на окись кальция в процентах на сухое анализируемое вещество (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{[104 \cdot K_1 - (a + b) \cdot K_2] \cdot 0.014 \cdot 100 \cdot 10}{m \cdot (100 - b)}$$

где  $a$  – количество 0,5н гидроксида натрия, см<sup>3</sup>, израсходованное на первое титрование;  $b$  – то же, на второе титрование;  $m$  – навеска, отвечающая взятому для титрования объему вытяжки (если навеска равнялась точно 2,5 г, то  $m = (2,5 \cdot 100)/250 = 1$ ; 104 – количество 0,5н соляной кислоты, см<sup>3</sup>. Для анализа брали 100 см<sup>3</sup> вытяжки и затем после первого титрования прибавляли 2 см<sup>3</sup> 1н соляной кислоты, что равно 4 см<sup>3</sup> 0,5н соляной кислоты, следовательно, общее количество титруемого раствора равно 104 см<sup>3</sup>; 0,014 – количество оксида кальция, связываемое 1 см<sup>3</sup> 0,5н соляной кислоты;  $K_1$  и  $K_2$  – поправки к титрам кислоты и щелочи;  $100/(100 - b)$  – поправка на влажность ( $b$  – содержание влаги в удобрении, в %).

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ АГРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЧВЫ

### План занятия

1. Освоение методов определения  $pH_{KCl}$ ,  $N_{г}$  и  $S$ .
2. Освоение методов определения подвижных форм фосфора и калия.

### Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по рекомендуемой литературе.
2. Законспектировать и выучить методы определения  $pH_{KCl}$ ,  $N_{г}$  и  $S$ .
3. Законспектировать и выучить методы определения подвижных форм фосфора и калия.

### Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Задачи агрохимического анализа почвы.
2. Особенности методов агрохимического анализа почвы в различных почвенно-климатических зонах.
3. Методы определения подвижных форм питательных элементов в почвах.
4. Методы определения различных групп соединений азота, фосфора, калия и микроэлементов и изучение их динамики в почвах.
5. Градации обеспеченности почв доступными формами элементов питания.
6. Использование результатов агрохимических анализов почв для оценки их плодородия, обоснования видов, доз, форм и способов применения удобрений.

**Лабораторная работа №12.** Определение рН солевой вытяжки и гидролитической кислотности

**Аппаратура и материалы:**

1. Весы лабораторные 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Шкаф сушильный, вентилируемый.
3. Ротатор.
4. Ступки фарфоровые №3 (ГОСТ 9147).
5. Пестик фарфоровый.
6. Сито с диаметром отверстий 1 или 2 мм (ГОСТ 3584).
7. Колбы конические (ГОСТ 25336) объемом 100 и 250 см<sup>3</sup>.
8. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 10 и 25 см<sup>3</sup> (ГОСТ 20292).
9. Бумага фильтровальная (ГОСТ 12026).

**Реактивы:**

1. Кислота соляная (ГОСТ 14261 «хч»), 0,1 н раствор.
2. Гидроксид натрия 0,1 н раствор, готовят из фиксаля.
3. Хлорид калия (ГОСТ 4234 «хч») 1н раствор с рН 5,6 - 6,0.
4. Уксуснокислый натрий, 1н раствор с рН 8,3 - 8,4.
5. Гидроксид натрия (ГОСТ 4328 «чда»), 0,1 н раствор.
6. Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

**Ход работы**

*1. Определение рН солевой вытяжки по методу ЦИНАО (ГОСТ 26483)*

Сущность метода заключается в извлечении обменных катионов из почвы раствором 1н раствором хлористого калия при соотношении почвы и раствора 1 : 2,5 и потенциометрическом определении рН.

При определении рН в пробах торфяных почв вытяжку готовят при соотношении почвы и раствора 1 : 25.

Пробу почвы (в воздушно-сухом состоянии, пропущенной через сито с диаметром отверстий 1-2 мм) массой 30 г взвешивают на технохимических весах с погрешностью не более 0,1 г и пересыпают в коническую колбу. Приливают 75 см<sup>3</sup> экстрагирующего раствора (КСІ 1н). Одновременно проводят холостой опыт без пробы почвы. Почвы с раствором перемешивают в течение 1 мин.

При определении рН в пробах торфяных почв отбирают навеску массой 4 г, прибавляют к ней 100 см<sup>3</sup> экстрагирующего раствора и перемешивают суспензию в течение 3 мин.

## *2. Определение гидролитической кислотности почв по Каппену*

Эта форма кислотности обусловлена ионами водорода, более прочно связанными в почвенном поглощающем комплексе и способными обмениваться на основания только в нейтральной или щелочной среде. Эти ионы водорода труднее замещаются на основания и вытесняются в раствор только гидролитически щелочными солями. В качестве гидролитически щелочной соли применяется уксуснокислый натрий, который в водном растворе образует уксусную кислоту и сильное основание – рН раствора 8,2.

Гидролитически щелочная соль взаимодействует как с ППК, так и с почвенным раствором, таким образом, в данном случае определяется общая кислотность почвы, которая включает актуальную и потенциальную кислотность. Гидролитическую кислотность выражают в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы. Установлено, что таким путём вытесняется не весь водород, поэтому при расчёте вводят коэффициент 1,75 – поправка на полноту вытеснения водорода. Величина гидролитической кислотности используется для расчёта дозы извести при известковании кислых почв.

На технохимических весах взвешивают 40 г воздушно-сухой почвы. Переносят навеску в колбу ёмкостью 250–

300 см<sup>3</sup>. Приливают 100 см<sup>3</sup> 1н раствора уксуснокислого натрия. Взбалтывают на ротаторе 1 час или взбалтывают 15 минут и оставляют на ночь.

Отфильтровывают через воронку с бумажным складчатым фильтром, отбросив первые порции фильтрата. 50 см<sup>3</sup> фильтрата переносят в коническую колбу объёмом 100 см<sup>3</sup>.

Приливают 2-3 капли фенолфталеина и оттитровывают образующуюся кислоту 0,1 н раствором щёлочи до устойчивой слабо-розовой окраски.

Гидролитическую кислотность рассчитывают по формуле:

$$H_{г} [\text{мг - экв}/100 \text{ г почвы}] = \frac{(V_{\text{кон}} \cdot N_{\text{кон}}) \cdot P \cdot 100 \cdot K \cdot 1,75}{m}$$

где P – разведение (100/50 = 2), V<sub>кон</sub> – количество щёлочи, пошедшее на титрование, N<sub>кон</sub> – нормальность щёлочи, 1,75 – коэффициент на полноту вытеснения ионов водорода из ППК, m – навеска почвы, г, K – коэффициент пересчета на абсолютно сухую почву.

**Лабораторная работа №13.** Определение суммы обменных оснований по Каппену-Гильковицу

На теххимических весах берут навеску массой 20 г воздушно-сухой почвы, предварительно подготовленной к анализу. Переносят навеску в колбу ёмкостью 200–300 см<sup>3</sup> и приливают 100 см<sup>3</sup> 0,1н раствора HCl из бюретки. Взбалтывают на ротаторе 1 час и оставляют на сутки.

Отфильтровывают через воронку с сухим складчатым фильтром в сухую посуду, отбросив первую порцию фильтрата. Берут 50 см<sup>3</sup> фильтрата в коническую колбу объёмом 100 см<sup>3</sup>.

Оттитровывают раствор, добавив 2-3 капли фенолфталеина, раствором 0,1н щёлочи до устойчивой слабо-

розовой окраски.

Сумму обменных оснований рассчитывают по формуле:

$$S[\text{мг - экв}/100 \text{ г почвы}] = \frac{(a \cdot N_K - b \cdot N_{\text{Щ}}) \cdot P \cdot 100 \cdot K}{m}$$

где:  $a$  – объём фильтрата,  $\text{см}^3$ , взятого для титрования,  $b$  – объём щёлочи,  $\text{см}^3$ , пошедшей на титрование,  $N_K$  – нормальность кислоты,  $N_{\text{Щ}}$  – нормальность щёлочи,  $P$  – разведение  $100 / 50 = 2$ ,  $K$  – коэффициент пересчета на абсолютно сухую почву,  $m$  – навеска, г.

Если фильтрат окрашен в жёлто-кремовые тона, то титрование ведут со «свидетелем», в качестве которого используется колба с таким же объёмом исходного фильтрата.

#### Расчёт степени насыщенности почвы основаниями

Степень насыщенности почв основаниями показывает, какая часть общей ёмкости поглощения приходится на поглощённые основания и какая – на гидролитическую кислотность. Величина степени насыщенности почв основаниями выражается в процентах и рассчитывается по данным определения суммы поглощённых оснований и определения гидролитической кислотности по формуле:

$$V = \frac{S}{S + H_{\Gamma}}$$

где:  $V$  – степень насыщенности почв основаниями, %;  $S$  – сумма поглощённых оснований, мг-экв/100 г почвы;  $H_{\Gamma}$  – величина гидролитической кислотности, мг-экв/100 г почвы.

Этот показатель имеет существенное значение для решения практических вопросов по известкованию почв и внесению слабо растворимых форм фосфорных удобрений.

Таблица 6 – Оценка потребности в известковании в зависимости от свойств почвы (по М. Ф. Корнилову)

Почва	Потребность в известковании							
	сильная		средняя		слабая		отсутствует	
	pH	V, %	pH	V, %	pH	V, %	pH	V, %
Тяжелые и среднесуглинистые	< 5,0	< 45	5,0-5,5	45-60	5,5-6,0	60-70	> 6,0	> 70
	< 4,5	< 50	4,5-5,0	50-65	5,0-5,5	65-75	> 5,5	> 75
	< 4,0	< 55	4,0-4,5	55-70	4,5-5,0	70-80	> 5,0	> 80
Легкосуглинистые	< 5,0	< 45	5,0-5,5	35-55	5,0-6,0	55-65	> 6,0	> 65
	< 4,5	< 50	4,5-5,0	40-60	5,0-5,5	60-70	> 5,5	> 70
	< 4,0	< 55	4,0-4,5	45-55	4,5-5,0	65-75	> 5,0	> 75
Супесчаные и песчаные	< 5,0	< 45	5,0-5,5	30-45	5,5-6,0	45-55	> 6,0	> 55
	< 4,5	< 50	4,5-5,0	35-50	5,0-5,5	50-60	> 5,5	> 60
	< 4,0	< 55	4,0-4,5	40-55	4,5-5,0	55-65	> 5,0	> 65
Торфяные и торфяноболотные	< 3,5	< 35	3,5-4,2	35-55	4,2-4,8	55-65	> 4,8	> 65

При определении потребности почв в известковании важно учитывать, кроме кислотности почвы, содержание в ней подвижных соединений алюминия и марганца, степень насыщенности основаниями, гранулометрический состав.

При равных значениях pH почвы, более насыщенные основаниями, слабее нуждаются в известковании, чем почвы, менее насыщенные. У почв тяжелых потребность во внесении извести сильнее, чем у почв легких.

М. Ф. Корниловым разработана шкала нуждаемости почв в известковании, в которой одновременно приводятся три показателя: pH солевой вытяжки, степень насыщенности почв основаниями и гранулометрический состав (табл. 6).

При известковании следует принимать во внимание особенности возделываемых культур в севообороте и свойства почвы (табл. 7).

Почвы первой и второй очередности следует известковать даже в случае значительных затрат на доставку и внесение извести.

Почвы третьей очереди известкуют при расположении известковых материалов сравнительно близко от мест их применения, так как эффективность известкования в данном случае может быть умеренная и даже слабая.

Таблица 7 – Очередность известкования почвы в различных севооборотах

Севооборот	Потребность почв в известковании в зависимости от свойств почвы (рН солевой вытяжки, V%, гранулометрический состав)			
	сильная	средняя	слабая	отсутствует
Полевой с малым процентом картофеля и льна	первая	вторая	третья	не известкуют
Полевой с большим процентом картофеля и льна	первая	вторая	не известкуют	не известкуют
Кормовой (прифермский)	первая	первая	вторая	поддерживающее известкование
Овощной и овощекормовой	первая	первая	вторая	поддерживающее известкование
Лугопастбищный	первая	вторая	поддерживающее известкование	не известкуют

Дозу извести, с учетом объемной массы почвы, глубины пахотного горизонта, суммы обменных оснований рассчитывают по формуле:

$$\text{CaCO}_3 [\text{т/га}] = \frac{0,05 \cdot (H_{\Gamma} + S)^2 \cdot d \cdot h \cdot \Delta \text{pH} \cdot V_{\text{заданное}}}{\text{pH}_{\text{исх}} \cdot 100 \cdot S}$$

где:  $\text{CaCO}_3$  – доза извести, т/га;  $\Delta \text{pH}$  – величина прироста рН от исходного до заданного;  $d$  – объемная масса поч-

вы. г/см<sup>3</sup>; h – глубина пахотного горизонта, см; S – сумма поглощённых оснований, мг-экв/100 г почвы; V<sub>заданное</sub> – степень насыщенности основаниями, заданная, %; НГ – величина гидролитической кислотности, мг-экв/100 г почвы.

**Лабораторная работа №14.** Определение подвижных форм фосфора и калия

**Аппаратура и материалы:**

1. Весы лабораторные 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.

2. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

3. Пламенный фотометр ПАЖ - 2 или аналогичный.

4. Шкаф сушильный, вентилируемый.

5. Ротатор.

6. Эксикатор.

7. Ступки фарфоровые №3 (ГОСТ 9147).

8. Пестик фарфоровый.

9. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 50, 250 и 1000 см<sup>3</sup>.

10. Колбы конические (ГОСТ 25336) объемом 100 и 500 см<sup>3</sup>.

11. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 2, 5 и 10 см<sup>3</sup> (ГОСТ 20292).

12. Бумага фильтровальная (ГОСТ 12026).

13. Сито с диаметром отверстий 0,25 мм (ГОСТ 3584).

**Реактивы:**

1. Кислота соляная (ГОСТ 14261 «хч»), 0,2 н раствор.

2. Кислота уксусная (ГОСТ 61 «лед»), 0,5 н раствор.

3. Хлорид калия (ГОСТ 4234 «хч»).

4. Дигидрофосфат калия (ГОСТ 4198 «хч»).

5. Молибдат аммония (ГОСТ 3765 «чда»).

6. Метаванадат аммония (ГОСТ 9336 «чда»).

7. Кислота азотная (ГОСТ 11125 «осч»), d = 1,40.

## Ход работы

### 1. Определение подвижных форм фосфора и калия по Кирсанову в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26207)

Данный метод используют для определения подвижных соединений фосфора и калия в подзолистых, дерново-подзолистых, серых лесных и других почвах лесной зоны, но он не распространяется на почвенные горизонты, содержащие карбонаты.

Метод основан на извлечении подвижных соединений фосфора и калия из почвы 0,2н раствором соляной кислоты при отношении почвы к раствору 1 : 5 для минеральных горизонтов и 1 : 50 для органических горизонтов и последующем определении фосфора фотоколориметрически и калия – на пламенном фотометре.

При анализе проб из минеральных горизонтов почв, навеску почвы массой  $10 \pm 0,1$  г помещают в коническую колбу и приливают 50 см<sup>3</sup> 0,2н раствора соляной кислоты.

Почву с раствором перемешивают в течение 1 мин и оставляют на 15 мин. Затем суспензию взбалтывают вручную и фильтруют через бумажные фильтры. В полученном фильтрате определяют фосфор (фотоколориметрически) и калий (пламенно-фотометрически).

Таблица 8 – Обеспеченность почв подвижными фосфатами в 0,2 н HCl вытяжке, мг/кг

Степень обеспеченности	Зерновые, зернобобовые	Корнеплоды, картофель	Овощные, технические культуры
Очень низкая	< 30	< 80	< 150
Низкая	80	150	200
Средняя	80-150	150-200	200-300
Высокая	> 150	> 200	> 300

## 2. Определение подвижных форм фосфора и калия по Чирикову в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26204)

Данный метод используют для определения подвижных соединений фосфора и калия в черноземах, серых лесных и других почвах степной и лесостепной зон, не распространяется на почвенные горизонты, содержащие карбонаты.

*Метод основан* на извлечении подвижных соединений фосфора и калия из почвы 0,5н раствором уксусной кислоты при отношении почвы к раствору 1 : 25 и последующем определении фосфора фотоколориметрически и калия – на пламенном фотометре.

Пробу почвы массой  $4,0 \pm 0,1$  г помещают в коническую колбу и приливают  $100 \text{ см}^3$  0,5н раствора уксусной кислоты. Почву с раствором перемешивают в течение 1 ч и оставляют на 18–20 ч. Затем суспензию взбалтывают вручную и фильтруют через бумажные фильтры.

В полученном фильтрате определяют фосфор (фотоколориметрически) и калий (пламенно-фотометрически).

Таблица 9 – Обеспеченность почв подвижными фосфатами в 0,5н СНЗСООН вытяжке, мг/кгг

Степень обеспеченности	Зерновые, зернобобовые	Корнеплоды, картофель	Овощные, технические культуры
Очень низкая	< 20	< 50	< 100
Низкая	50	100	150
Средняя	50 - 100	100- 150	150- 200
Высокая	> 100	> 150	> 200

Таблица 10 – Содержание доступного фосфора в почве ( $P_2O_5$  мг/кг) и обеспеченность им растений

Обеспеченность растений	Содержание доступного фосфора в почве по методу	
	Кирсанова	Чирикова
Очень низкая	2,5	2,0
низкая	2,6 - 5,0	2,1 - 5,0
средняя	5,1 - 10,0	5,1 - 10,0
повышенная	10,1 - 15,0	10,1 - 15,0
высокая	15,1 - 25,0	15,1 - 20,0
очень высокая	25,0	20,0

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ АЗОТА В ПОЧВЕ

### План занятия

1. Освоение методов определения нитратного азота.
2. Освоение метода определения обменного аммония.

### Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по рекомендуемой литературе.
2. Законспектировать и выучить метод определения нитратного азота.
3. Законспектировать и выучить методы определения обменного аммония.

### Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Методы определения различных групп соединений азота.
2. Методы определения различных групп соединений фосфора.
3. Методы определения различных групп соединений калия.

**Лабораторная работа №15.** Определение нитратного азота и обменного аммония в почве

**Аппаратура и материалы:**

1. Весы лабораторные 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Ионномер с ионоселективным нитратным электродом.
3. Шкаф сушильный, вентилируемый.
4. Ротатор.
5. Ступки фарфоровые №3 (ГОСТ 9147).
6. Пестик фарфоровый.
7. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 100 и 1000 см<sup>3</sup>.
8. Колбы конические (ГОСТ 25336) объемом 100 и 500 см<sup>3</sup>.
9. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 2, 5 и 10 см<sup>3</sup>.
10. Сито с диаметром отверстий 2 мм (ГОСТ 3584).

**Реактивы:**

1. Алюмокалиевые квасцы (ГОСТ 4329 «чда»), 1%-ный раствор.
2. Калия нитрат (ГОСТ 4217 «хч»).
3. Хлорид натрия (ГОСТ 4233 «хч»), 0,05н раствор.
2. Реактив Несслера (ГОСТ 4517).
3. Гидроксид натрия (ГОСТ 4328 «чда»), 2,0 н раствор.

**Ход работы**

*Определение нитратного азота с помощью ионоселективного электрода*

Метод основан на определении концентрации нитратов в почве с помощью ионоселективного электрода в солевой суспензии 1%-го раствора алюмокалиевых квасцов при соот-

ношении проба : раствор 1:2,5.

Метод используют для определения нитратов во всех почвах, кроме засоленных.

Пробу сухой почвы (навеска 20 г), просеянной через сито с диаметром отверстий 2 мм, помещают в конические колбы объемом 100 см<sup>3</sup> и приливают 50 см<sup>3</sup> 1%-го раствора алюмокалиевых квасцов и перемешивают в течение 3 мин. В полученной суспензии нитратным ионоселективным электродом измеряют активность нитрат-иона в мВ.

Концентрацию ионов NO<sub>3</sub> находят по калибровочному графику, построенному на миллиметровой бумаге. По оси абсцисс откладывают величины pNO<sub>3</sub>, соответствующие стандартным растворам KNO<sub>3</sub> в молях, а по оси ординат – ЭДС, мВ. Для этого перед измерением активности исследуемых образцов проводят измерение ЭДС электродной пары в стандартных растворах.

Полученные значения pNO<sub>3</sub> рассчитывают по формуле:

$$N - NO_3 [\text{мг} / \text{кг}] = \frac{10^{-pNO_3} \cdot 14 \cdot V \cdot 10^3}{m}$$

где, 14 - атомная масса азота, г; V - объем экстрагирующего раствора, см<sup>3</sup>; m - масса пробы почвы, г; pNO<sub>3</sub> - отрицательный логарифм концентрации нитрат-ионов.

#### *Стандартные растворы:*

Исходный 0,1 М раствор KNO<sub>3</sub>: взвешивают 10,11 г соли KNO<sub>3</sub>, предварительно перекристаллизованной и высушенной при 105°C, растворяют в 1%-м растворе алюмокалиевых квасцов в колбе объемом 1000 см<sup>3</sup> и доводят до метки тем же раствором.

Далее из него путем разбавления 1%-м раствором алюмокалиевых квасцов готовят стандартные растворы с концентрацией 0,01 М 0,001 М и 0,0001 М KNO<sub>3</sub>. Растворы хранят в холодильнике в течение месяца.

### *Определение обменного аммония*

На технических весах берут навеску свежей почвы массой 5 г и переносят в колбу ёмкостью 250-300 см<sup>3</sup>. Приливают из бюретки 150 см<sup>3</sup> 0,05н раствора NaCl. Взбалтывают на ротаторе 1 час.

Отфильтровывают раствор через воронку с сухим складчатым фильтром, отбросив первую порцию фильтрата. Берут пипеткой 5-40 см<sup>3</sup> (в зависимости от ожидаемого количества азота) прозрачного раствора в мерную колбу на 50 см<sup>3</sup>. Если количество взятого испытуемого раствора меньше 20 см<sup>3</sup>, добавляют дистиллированной воды до объёма 20 см<sup>3</sup>. В аликвоте определяют содержание аммония колориметрически с реактивом Несслера.

Содержание аммония рассчитывают по формуле:

$$\text{NH}_4 \text{ [мг /100г почвы]} = \frac{a \cdot P \cdot 100 \cdot K}{m}$$

где: а – количество аммония по графику, мг; P – разведение, K – коэффициент пересчета на абсолютно сухую почву, m – навеска, г; 100 – пересчёт на 100 г почвы.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕ

### План занятия

1. Освоение метода определения подвижной формы марганца.
2. Освоение метода определения подвижной формы цинка.
3. Освоение метода определения подвижной формы меди.

### Задания для самостоятельной внеурочной работы студентов

1. Проработать тему по рекомендуемой литературе.
2. Законспектировать и выучить методы определения подвижных форм марганца, цинка, меди.

### Основные вопросы для контроля теоретических знаний

1. Методы определения подвижных форм микроэлементов.
2. Градации обеспеченности почв микроэлементами.

***Лабораторная работа №16.*** Определение подвижного марганца в почве по методу Пейве и Ринькиса с колориметрическим окончанием с формальдоксимом (ГОСТ Р 50682)

### **Аппаратура и материалы:**

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) и 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.
3. Шкаф сушильный, вентилируемый.
4. Ротатор.
5. Эксикатор.
6. Ступки фарфоровые №3 (ГОСТ 9147).
7. Пестик фарфоровый.
8. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 50, 250 и 1000 см<sup>3</sup>.

9. Колбы конические (ГОСТ 25336) объемом 100 и 500 см<sup>3</sup>.
10. Цилиндр мерный (ГОСТ 1770) объемом 100 см<sup>3</sup>.
11. Воронка лабораторная (ГОСТ 25336).
12. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 2, 5 и 10 см<sup>3</sup> (ГОСТ 20292).
13. Сито с диаметром отверстий 2 мм (ГОСТ 3584).
14. Бумага фильтровальная (ГОСТ 12026).

### **Реактивы:**

1. Кислота серная (ГОСТ 4204 «хч»), 0,1н раствор.
2. Раствор формальдоксима (запасной): 30,75 г солянокислого гидроксиламина растворить в 175 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавить 43 см<sup>3</sup> 37%-ного формалина и довести объем водой до 250 см<sup>3</sup>. Раствор может храниться до 1 месяца. В день проведения анализа из него готовят рабочий раствор, для чего 50 см<sup>3</sup> запасного раствора разбавляют до 250 см<sup>3</sup>.
3. Аммиачный буферный раствор (запасной): 17 г NH<sub>4</sub>Cl растворить в 142,5 см<sup>3</sup> 25%-ного раствора аммиака и довести водой до 250 см<sup>3</sup>. Рабочий раствор готовят разбавлением запасного в 10 раз.
4. Маскирующий раствор: 4 г аскорбиновой кислоты растворить в 500 см<sup>3</sup> 3%-ного раствора трилона Б.
5. Стандартный раствор марганца (запасной): 2,730 г MnSO<sub>4</sub> (ГОСТ 435 «хч»), предварительно прокаленного до постоянного веса, растворить в воде, добавить 10 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ρ= 1,84 г/см<sup>3</sup>) и довести объем до 1 л. Раствор содержит 1мг Mn /мл. Рабочие растворы готовят соответствующим разбавлением запасного.

### **Ход работы**

Марганец относится к микроэлементам, малые дозы которых необходимы для нормальной жизнедеятельности растений и животных. Общее содержание марганца в почвах составляет 0,1–0,5%, где он находится преимущественно в виде силикатов, алюмосиликатов, окисей и гидроксидов, а в кис-

лых почвах (дерново-подзолистые) – в обменном состоянии и в почвенном растворе. На почвах с кислой реакцией идет образование растворимых соединений Mn(II) и растения могут испытывать их негативное влияние.

#### *Приготовление почвенной вытяжки по Пейве - Ринькису*

Навеску предварительно размолотой и просеянной через сито с диаметром отверстий 2 мм воздушно-сухой почвы массой 5 г помещают в коническую колбу объемом 250 см<sup>3</sup>. Приливают 50 см<sup>3</sup> 0,1н серной кислоты. Взбалтывают 1 час на ротаторе, фильтруют. В фильтрате определяют подвижный марганец.

#### *Приготовление серии стандартных растворов*

Из стандартного запасного раствора, с содержанием 1мг Mn /мл, готовят рабочий стандартный раствор. Для этого в мерную колбочку объемом 100 см<sup>3</sup> переносят 1 см<sup>3</sup> запасного стандартного раствора, и разбавляют водой до метки. Содержание марганца в полученном растворе – 10 мкг/мл. Из рабочего стандартного раствора готовят калибровочную шкалу:

Номер колбы	1	2	3	4	5
Количество см <sup>3</sup> стандартного раствора	1	2	3	4	5
Содержание Mn, мкг	10	20	30	40	50

Содержимое колб разбавляют до половины дистиллированной водой и обрабатывают согласно методике.

#### *Определение марганца формальдоксимным методом*

В мерную колбочку на 50 см<sup>3</sup> взять аликвоту вытяжки из почвы с содержанием марганца 10–20 мкг, прибавить 5 см<sup>3</sup> рабочего раствора формальдоксима и 15 см<sup>3</sup> рабочего аммиачного буферного раствора, перемешивая содержимое колбочки после прибавления каждого реактива, и оставить на 5–10 мин для полного развития окраски. Затем прилить 2,5

см<sup>3</sup> маскирующего раствора и перемешать; оставить на 10 мин для разрушения комплекса формальдоксима железа и довести раствор до метки. Раствор фотометрировать не позднее чем через 30 мин при длине волны 490 нм (сине-зеленый светофильтр) относительно дистиллированной воды. По результатам измерений заполняют следующую таблицу:

№ пробы									
Оптическая плотность									

По данным таблицы строят калибровочную кривую в координатах D – с

Содержания марганца в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a * V_0}{n * V_1},$$

где X - содержание Mn, мг/кг; а – содержание в мкг Mn в пробе, найденное по графику; V<sub>0</sub> - исходный объем вытяжки, см<sup>3</sup>; V<sub>1</sub> - объем аликвоты, см<sup>3</sup>; n - масса навески, г.

Таблица 11 – Среднее содержание марганца в различных типах почв

Тип почв	содержание марганца, мг/кг	
	валовой	подвижный
Болотные и дерново-глеевые	510	120
Подзолистые и болотно-подзолистые	470	149
Дерново-подзолистые	626	164
Дерново-карбонатные	1306	172
Серые лесные	1089	100

Таблица 12 – Группировка почв по содержанию подвижной формы марганца, мг/кг

Степень обеспеченности подвижной формой марганца (0,1н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	почва	
	минеральная	торфяная
Низкая	< 20	< 40
Средняя	20 – 50	40 – 100
Высокая	>50	>100

**Лабораторная работа №17.** Определение подвижного цинка в почве по методу Пейве и Ринькиса с колориметрическим окончанием с дитизоном

#### **Аппаратура и материалы:**

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) и 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.
3. Шкаф сушильный, вентилируемый.
4. Ротатор.
5. Эксикатор.
6. Ступки фарфоровые №3 (ГОСТ 9147).
7. Пестик фарфоровый.
8. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 25, 100 и 1000 см<sup>3</sup>.
9. Колбы конические (ГОСТ 25336) объемом 100 и 500 см<sup>3</sup>.
10. Цилиндр мерный (ГОСТ 1770) объемом 100 см<sup>3</sup>.
11. Воронка лабораторная (ГОСТ 25336).
12. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 2, 5 и 10 см<sup>3</sup> (ГОСТ 20292).
13. Бюретка со стеклянным краном (ГОСТ 1770) объемом 25 мл.
14. Делительные воронка (ГОСТ 25336), объемом 100 и 250 см<sup>3</sup>.

15. Сито с диаметром отверстий 2 мм (ГОСТ 3584).

16. Бумага фильтровальная (ГОСТ 12026).

### **Реактивы:**

1. Хлорид калия (ГОСТ 4234 «хч»), 1н раствор.

2. Аммиак очищенный: на дно эксикатора налить 25%-ный  $\text{NH}_4\text{OH}$ , вложить фарфоровую перегородку и поставить на нее кварцевую чашку с дистиллированной водой, плотно закрыть и оставить на несколько суток. Концентрацию аммиака в кварцевой чаше определить по ареометру.

3. Ацетатный буфер (рН 5,0): 272 г кристаллического уксуснокислого натрия растворить в дистиллированной воде, добавить 58 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты и довести объем водой до 1 л. Для определения чистоты реактива взять 10 см<sup>3</sup> буфера, добавить 1 см<sup>3</sup> 0,04%-ного дитизона и встряхнуть. Если дитизон изменяет свою ярко-зеленую окраску, то весь раствор обрабатывается дитизоном в делительной воронке до тех пор, пока окраска не перестанет изменяться. Затем раствор промыть перегнанным  $\text{CCl}_4$  для удаления следов дитизона, пока экстракты не станут бесцветными.

4. Натрия тиосульфат (ГОСТ 4215 «чда»), 25%-ный раствор. Делают проверку на чистоту, как описано при приготовлении буфера.

5. Дитизон 0,04%-ный раствор: 40 мг дитизона поместить в делительную воронку на 250 см<sup>3</sup>. Прилить 100 см<sup>3</sup>  $\text{CCl}_4$  и растворить дитизон при энергичном встряхивании в течение 15 мин. Прилить 100 см<sup>3</sup> раствора аммиака (0,5 см<sup>3</sup> 25%-ного аммиака на 100 см<sup>3</sup> воды) и встряхивать 2-3 мин. Дитизон переходит в аммиачный слой, окрашивая его в оранжевый цвет. Удалить слой  $\text{CCl}_4$ , а аммиачный раствор дитизона промыть несколько раз небольшими порциями (по 5–10 см<sup>3</sup>)  $\text{CCl}_4$ , пока он не начнет окрашиваться в зеленый цвет. К полученному аммиачному раствору дитизона прилить 2,5 см<sup>3</sup> разбавленной серной кислоты (1:5), встряхнуть, прилить 100 см<sup>3</sup>  $\text{CCl}_4$  и снова встряхнуть. После разделения жидкости по слоям в чистую де-

лительную воронку слить раствор дитизона в четыреххлористом углероде и промыть 3 раза дистиллированной водой (порциями по 50 см<sup>3</sup>) для удаления серной кислоты. Раствор дитизона профильтровать в темную склянку с притертой пробкой. Раствор хранить в холодильнике.

При длительном хранении дитизон разрушается, поэтому при пользовании давно приготовленным реактивом необходимо провести проверку: 5 см<sup>3</sup> раствора дитизона встряхнуть несколько раз в делительной воронке с 25 см<sup>3</sup> 0,01н раствора аммиака (0,7 см<sup>3</sup> 25%-ного аммиака на 1 л дистиллированной воды). Органический слой у пригодного реактива должен быть бесцветным или слабо-желтым; если он окрашен в бурый цвет, то реактив не пригоден для анализа. Рабочий 0,0012%-ный раствор дитизона готовят перед употреблением разведением 15 см<sup>3</sup> запасного раствора четыреххлористым углеродом в 500 см<sup>3</sup>.

б. Стандартный раствор цинка: 0,100 г металлического цинка (ГОСТ 4165 «хч») растворить в колбе на 1 л с небольшим количеством дистиллированной воды, содержащей 10 см<sup>3</sup> 20%-ной соляной кислоты, и довести объем до метки. Раствор содержит 100 мкг/мл цинка.

### **Ход работы**

Цинк относится к числу микроэлементов, играющих важную физиологическую роль в жизнедеятельности живых организмов. Физиологическое воздействие цинка заключается в действии его как активатора ферментов.

#### *Приготовление почвенной вытяжки по Пейве - Ринькису*

Навеску предварительно размолотой и просеянной через сито с диаметром отверстий 2 мм воздушно-сухой почвы массой 5 г помещают в коническую колбу объемом 250 см<sup>3</sup>. Приливают 50 см<sup>3</sup> 1н хлорида калия. Взбалтывают 1 час на ротаторе, фильтруют. В фильтрате определяют подвижный цинк. При определении подвижного цинка в торфяных почвах соотношение почва: раствор увеличивают до 1 : 20.

### *Приготовление серии стандартных растворов*

Из стандартного запасного раствора, с содержанием 0,1мг Zn /мл, готовят рабочий стандартный раствор. Для этого в мерную колбочку объемом 100 см<sup>3</sup> переносят 1 см<sup>3</sup> запасного стандартного раствора, и разбавляют водой до метки. Содержание цинка в полученном растворе – 1 мкг/мл. Из рабочего стандартного раствора, в мерных колбах объемом 50 см<sup>3</sup> готовят калибровочную шкалу:

Номер колбы	1	2	3	4	5	6
Количество см <sup>3</sup> стандартного раствора	0,5	1	2	3	4	5
Содержание Zn, мкг	0,5	1	2	3	4	5

Содержимое колб доливают до метки дистиллированной водой и обрабатывают согласно методике.

### *Определение цинка дитизионовым методом*

**Внимание! Все работы проводить только в вытяжном шкафу.**

В делительные воронки помещают 50 см<sup>3</sup> вытяжки из почвы. Для создания оптимальной реакции рН (около 5) прилить 5 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора, а после перемешивания для маскировки мешающих катионов внести 1 см<sup>3</sup> 25%-ного раствора тиосульфата натрия и вновь перемешать. Затем из бюретки в делительные воронки прибавить 5 см<sup>3</sup> свежеприготовленного дитизона в ССl<sub>4</sub>, закрыть воронку и энергично встряхивать в течение 1 мин. После расслоения жидкостей окрашенный экстракт слить в сухую мерную колбочку объемом 25 см<sup>3</sup> с притертой пробкой. Операцию повторить 3 раза. Объединенный экстракт в делительной воронке обработать 20 см<sup>3</sup> аммиака (1:200) для удаления избытка дитизона. При проведении массовых анализов для повышения производительности можно не удалять избыток дитизона. В этом случае экстракты непосредственно собрать в колбочке объемом 25 см<sup>3</sup> и

довести объем до метки  $CCl_4$ , перемешать, и сразу фотометрировать (способ смешанной окраски) при длине волны 536 – 538 нм (зеленый светофильтр).

Окрашенный в красный цвет дитизонат цинка перенести в сухие колбочки объемом  $25 \text{ см}^3$ , довести до метки  $CCl_4$ , перемешать и фотометрировать относительно нулевого раствора шкалы.

По результатам измерений заполняют следующую таблицу:

№ пробы									
Оптическая плотность									

По данным таблицы строят калибровочную кривую в координатах  $D - c$

Расчет содержания цинка в пробе проводят по формуле:

$$X = \frac{a * V_0}{n * V_1},$$

где  $X$  – содержание  $Zn$ , мг/кг;  $a$  – содержание в мкг  $Zn$  в пробе, найденное по графику;  $V_0$  – исходный объем вытяжки,  $\text{см}^3$ ;  $V_1$  – объем аликвоты,  $\text{см}^3$ ;  $n$  – масса навески, г.

Таблица 13 – Среднее содержание цинка в различных типах почв

Тип почв	содержание цинка, мг/кг	
	Валовой	Подвижный
Болотные и дерново-глеевые	45,20	2,84
Подзолистые и болотно-подзолистые	10,70	1,43
Дерново-подзолистые	35,10	1,64
Дерново-карбонатные	46,90	0,95
Серые лесные	48,70	3,36

Таблица 14 – Группировка почв по содержанию подвижной формы цинка, мг/кг

Степень обеспеченности подвижной формой цинка (1н КС1)	почвы	
	минеральные	торфяные
Низкая	< 1,0	< 2,0
Средняя	1,0 – 3,0	2,0 – 6,0
Высокая	>3,0	>6,0

**Лабораторная работа №18.** Определение подвижной меди в почве по методу Пейве и Ринькиса (ГОСТ Р 50684)

**Аппаратура и материалы:**

1. Весы лабораторные 1-го специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200,0 г (ГОСТ 24104) и 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500,0 г (ГОСТ 24104) или аналогичные.
2. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.
3. Шкаф сушильный, вентилируемый.
4. Ротатор.
5. Эксикатор.
6. Ступки фарфоровые №3 (ГОСТ 9147).
7. Пестик фарфоровый.
8. Колбы мерные 2-го класса точности (ГОСТ 1770) объемом 25, 100 и 1000 см<sup>3</sup>.
9. Колбы конические (ГОСТ 25336) объемом 100 и 500 см<sup>3</sup>.
10. Цилиндр мерный (ГОСТ 1770) объемом 100 см<sup>3</sup>.
11. Воронка лабораторная (ГОСТ 25336).
12. Пипетки мерные 2-го класса точности объемом 2, 5 и 10 см<sup>3</sup>.
13. Бюретка со стеклянным краном (ГОСТ 1770) объемом 25 мл.

14. Делительные воронка (ГОСТ 25336), объемом 100, 250 и 1000 см<sup>3</sup>.
15. Сито с диаметром отверстий 2 мм (ГОСТ 3584).
16. Бумага фильтровальная (ГОСТ 12026).

### **Реактивы:**

1. Кислота соляная (ГОСТ 14261), 1н раствор.
2. Диэтилдитиокарбаминат свинца в CCl<sub>4</sub>: 664 мг диэтилдитиокарбамината натрия взбалтывают в делительной воронке с 1л CCl<sub>4</sub>. К полученной суспензии добавляют 100 см<sup>3</sup> 0,015н раствора Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и встряхивают 5 мин. После разделения фаз органическую фазу, содержащую (ДДТК)<sub>2</sub>Pb, отделяют и фильтруют через сухой беззольный фильтр. Реактив хранят в холодильнике.
3. Стандартный раствор меди: 0,3929 г перекристаллизованного Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O (ГОСТ 4165 «чда») растворяют в дистиллированной воде, в которую добавляют 2 см<sup>3</sup> концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и разбавляют раствор в мерной колбе до 1 л.
4. Аммония цитрат, трехзамещенный (ГОСТ 9464) 5%-ный раствор.
5. Аммиак (ГОСТ 3760 «хч»), 10%-ный раствор.
6. Фенолфталеин, 1% спиртовой раствор.

### **Ход работы**

Медь относится к микроэлементам, имеющим большое значение в жизнедеятельности растений, животных и человека.

#### *Приготовление почвенной вытяжки по Пейве - Ринькису*

Навеску предварительно размолотой и просеянной через сито с диаметром отверстий 2 мм воздушно-сухой почвы массой 5 г помещают в коническую колбу объемом 250 см<sup>3</sup>. Приливают 50 см<sup>3</sup> 1н соляной кислоты. Взбалтывают 1 час на ротаторе, фильтруют. В фильтрате определяют подвижную медь. При определении подвижной меди в торфяных почвах соотношение почва: раствор увеличивают до 1 : 20.

### *Приготовление серии стандартных растворов*

Из стандартного запасного раствора, с содержанием 0,1 мг Си /мл, готовят рабочий стандартный раствор. Для этого в мерную колбочку объемом 100 см<sup>3</sup> переносят 1 см<sup>3</sup> запасного стандартного раствора, и разбавляют водой до метки. Содержание меди в полученном растворе – 1 мкг/мл. Из рабочего стандартного раствора готовят калибровочную шкалу:

Номер колбы	1	2	3	4	5
Количество стандартного раствора, см <sup>3</sup>	0	5	10	15	20
Количество воды, см <sup>3</sup>	25	20	15	10	5
Содержание Си, мкг	0	5	10	15	20

Содержимое колб обрабатывают согласно методике.

### *Определение меди диэтилдитиокарбаминатным методом*

**Внимание! Все работы проводить только в вытяжном шкафу.**

Из прозрачного фильтрата почвенной вытяжки пипеткой берут 25см<sup>3</sup>. Раствор переносят в делительную воронку, добавляют 5 см<sup>3</sup> 5%-ного лимоннокислого аммония, 1 каплю индикатора фенолфталеина и нейтрализуют 10%-ным аммиаком до слабо-розовой окраски индикатора. Затем в воронку из бюретки приливают ровно 15 см<sup>3</sup> раствора диэтилдитиокарбамината свинца в ССl<sub>4</sub> и встряхивают 2 мин. После разделения фаз окрашенный экстракт сливают и фильтруют через сухой беззольный фильтр, чтобы удалить капли воды. Фильтрат собирают прямо в кювету. Оптическую плотность экстракта измеряют при 436 нм относительно растворителя.

По результатам измерений заполняют следующую таблицу:

№ пробы									
Оптическая плотность									

По данным таблицы строят калибровочную кривую в координатах D – с

Расчет содержания меди в пробе проводят по формуле:

$$X = \frac{a * V_0}{n * V_1},$$

где X – содержание Cu, мг/кг; а – содержание в мкг Cu в пробе, найденное по графику; V<sub>0</sub> – исходный объем вытяжки, см<sup>3</sup>; V<sub>1</sub> – объем аликвоты, см<sup>3</sup>; n – масса навески, г.

Таблица 15 – Среднее содержание меди в различных типах почв

Тип почв	содержание меди, мг/кг	
	Валовой	Подвижной
Болотные и дерново-глеевые	14,60	2,65
Подзолистые и болотно-подзолистые	13,10	1,48
Дерново-подзолистые	11,10	2,04
Дерново-карбонатные	13,60	2,04
Серые лесные	20,50	3,03

Таблица 16 – Группировка почв по содержанию подвижной формы меди, мг/кг

Степень обеспеченности подвижной формой меди (1н HCl)	почвы	
	минеральные	торфяные
Низкая	< 2,0	< 5,0
Средняя	2,0 – 3,5	5,0 – 7,0
Высокая	>3,5	>7,0

## КОЛЛОКВИУМ

Вопросы к коллоквиуму.

1. Понятие о полевом опыте.
2. Значение полевого опыта при изучении действия удобрений в сельском хозяйстве.
3. Различные виды полевого опыта.
4. Основные методические требования к качеству полевого опыта: 1. Принцип единственного логического различия. 2. Типичность. 3. Точность. 4. Достоверность. 5. Документация.
5. Схемы опытов и их обоснование. Особенности построения схем полевых опытов при изучении действия удобрения в севообороте.
6. Методика полевого опыта. Величина, форма и методы расположения делянок. Повторность в опыте и ее значение. Размещение опыта на площади. Программа полевого опыта. Техника закладки и проведения полевого опыта с удобрениями.
7. Сопутствующие наблюдения и учеты в период вегетации. Методика учета урожая в полевом опыте и математическая обработка результатов.
8. Особенности постановки полевых опытов с различными культурами в зависимости от условий возделывания.
9. Организация производственных опытов и изучение эффективности удобрений в различных технологиях возделывания сельскохозяйственных культур.
10. Задачи лизиметрических исследований.
11. Основные конструкции лизиметров. Водный режим лизиметров.
12. Применение лизиметрических методов в агрохимических работах. Вымывание питательных веществ из почвы и удобрений.
13. Значение вегетационного метода при изучении питания растений, свойств почвы и удобрений.

14. Разновидности вегетационного метода и их значение в агрохимических исследованиях.

15. Схемы вегетационных опытов и принципы их построения.

16. Почвенные культуры. Основные различия условий роста растений при проведении опыта в поле и сосудах. Влияние высушивания почвы. Техника проведения опытов в почвенных культурах.

17. Песчаные и водные культуры. Питательные смеси.

18. Виды ошибок. Кривая нормального распределения. Доверительный интервал. Основные статистические характеристики.

19. Метод дисперсионного анализа. Метод дробной обработки.

20. Обработка результатов полевого опыта.

21. Статистическая обработка данных вегетационного опыта.

22. Значение анализа растений для изучения их питания, действия удобрений и определения качества урожая различных культур.

23. Методы определения общего содержания азота и зольных элементов в растениях.

24. Определение отдельных групп органических соединений в растении.

25. Анализ растений при оценке качества урожая и изучении влияния условий питания на обмен веществ в растении.

26. Анализ растительных кормов для определения их питательной ценности.

27. Анализ растений в целях диагностики минерального питания и установления потребности их в удобрениях.

28. Задачи агрохимического анализа почвы.

29. Особенности методов агрохимического анализа почвы в различных почвенно-климатических зонах.

30. Методы определения подвижных форм питательных элементов в почвах.

31. Методы определения различных групп соединений азота, фосфора, калия и микроэлементов и изучение их динамики в почвах.

32. Градации обеспеченности почв доступными формами элементов питания.

33. Использование результатов агрохимических анализов почв для оценки их плодородия, обоснования видов, доз, форм и способов применения удобрений.

34. Значение анализа удобрений в агрохимической работе.

35. Подготовка удобрений к анализу.

36. Качественное распознавание минеральных удобрений.

37. Методы количественного анализа азотных удобрений.

38. Методы количественного анализа фосфорных удобрений.

39. Методы количественного анализа калийных удобрений.

40. Методы анализа известковых материалов.

41. Значение агрохимического обследования почв и составления агрохимических карт и паспортов полей в хозяйствах.

42. Полевые исследования. Лабораторные агрохимические исследования.

43. Составление и оформление агрохимических картограмм и паспортов полей хозяйства. Составление агрохимического очерка.

44. Использование агрохимических карт и паспортов полей при разработке проектно-сметной документации по рациональному использованию удобрений и мелиорантов в хозяйствах.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1970.
2. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: МГУ, 1968.
3. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. М.: Агропромиздат, 1985.
4. Журбицкий З.И. Теория и практика вегетационного метода. М.: Наука, 1968.
5. Ковда В.А. Геохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985.
6. Методы биохимического исследования растений / под ред. А.И. Ермакова. М.: Агропромиздат, 1987.
7. Методы стационарного изучения почв. М.: Наука, 1977.
8. Орлов Д.С. Химия почв. М.: МГУ, 1985.
9. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса М.: МГУ, 1981.
10. ГОСТ 29269-91. Почвы. Общие требования к проведению анализов. переизд. июль 2004. введен 01.07.93. М.: ИПК изд. стандартов, 2004.
11. Практикум по агрохимии / под ред. В.Г. Минеева. М.: МГУ, 2001.
12. Практикум по почвоведению / под ред. И.С. Кауричева. М.: Агропромиздат, 1986.
13. Практикум по физиологии растений / под ред. Н.Н. Третьякова. М.: Агропромиздат, 1990.

Учебное издание

ЧЕКИН Геннадий Владимирович  
ЧЕСАЛИН Сергей Фёдорович  
СМОЛЬСКИЙ Евгений Владимирович

**МЕТОДЫ  
АГРОХИМИЧЕСКИХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ**

учебно-методическое пособие

Редактор Лебедева Е.М.

---

Подписано к печати 20.10.2023 г. Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Бумага печатная. Усл. п. л. 6,27. Тираж 500 экз. Изд. № 7586.

---

Издательство Брянский государственный аграрный университет  
243365 Брянская обл., Выгоничский район, с. Кокино, Брянский ГАУ