

Министерство образования и науки Российской Федерации

Специализированный учебно-научный центр (факультет)

**Школа-интернат имени А.Н. Колмогорова Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова**

КУРСОВАЯ РАБОТА

по химии

**На тему: «Определение содержания питательных элементов в почве в
условиях школьной лаборатории»**

Выполнила: ученица 10 Н класса

Никонорова А.А.

Научный руководитель:

к.х.н. старший преподаватель СУНЦ МГУ

старший научный сотрудник ИНЭОС РАН

Сигеев А.С.

Москва 2018

Оглавление

| | |
|--|----|
| Литературный обзор..... | 6 |
| Кислотность (рН почвы) | 7 |
| Содержание гуминовых кислот..... | 8 |
| Азот | 8 |
| Фосфор..... | 8 |
| Калий..... | 9 |
| Методы определения кислотности почв..... | 9 |
| Методы определения содержания азота в почве | 10 |
| Методы определения гуминовых кислот в почве..... | 12 |
| Методы определения фосфора в почве..... | 12 |
| Методы определения калия в почве..... | 13 |
| Экспериментальная часть | 14 |
| Методика определения количества гуминовых кислот | 14 |
| Методика определения количества азота | 16 |
| Методика определения гидролитической кислотности | 17 |
| Методика определения фосфора | 18 |
| Обсуждение результатов..... | 21 |
| Анализ почв | 21 |
| Гуминовые кислоты | 21 |
| Кислотность | 23 |
| Азот | 25 |
| Фосфор..... | 27 |
| Анализ плодородия почвы | 30 |
| Гумус..... | 30 |
| Азот..... | 30 |
| Фосфор..... | 30 |
| Кислотность | 32 |
| Выводы | 33 |
| Литература..... | 33 |

Введение

Вопрос управления плодородием почв является ключевым для существования человеческой цивилизации в нынешнем виде, поскольку естественной производительности почв недостаточно для производства достаточного количества сельскохозяйственной продукции. Поэтому удобрения, обеспечивающие восстановление почвы в результате ее сельскохозяйственного использования, являются одним из важнейших крупнотоннажных продуктов химической промышленности. В 2015 году было произведено (в пересчете на питательное вещество) 110 млн. тонн азотных, 40.6 млн. тонн фосфорных и 31.9 млн. тонн калийных удобрений.

Одна из основных проблем при использовании удобрений – влияние на окружающую среду. Избыточное их использование приводит к накоплению их в сельскохозяйственной продукции (нитраты и нитриты), может понижать ее качество и приводить к понижению продуктивности растений, а также приводит к переносу их с полей в окружающую среду и разрушению экосистем. Поэтому крайне важным является грамотное использование минеральных удобрений, для чего необходимо точно знать состав почв и основных и вспомогательных питательных элементов. На этих идеях была построена так называемая система точного земледелия. Этот аспект является важным как в промышленном сельском хозяйстве, так и в огородничестве.

Методы анализа почв достаточно разработаны и позволяют определять содержание широкого спектра элементов. Однако эти методы рассчитаны на хорошо оборудованную лабораторию. В то же время анализ почв представляет собой крайне интересную для реализации задачу и на уровне школьных исследовательских работ, имеющую высокую практическую значимость.

Поэтому разработка простых и удобных экспресс-методов анализа, доступных даже в школьной лаборатории, позволяющих проводить анализ большого количества образцов, является крайне интересной, поскольку это позволяет анализировать состав почвы в рамках малых фрагментов участка и эффективно использовать удобрения и другие средства улучшения плодородия.

Подобные методы анализа должны базироваться на использовании доступного оборудования и реактивов, а также не требовать больших затрат времени и сил. Одним из методов, подходящих под эти критерии, является спектрофотометрическое определение элементов. Оно имеет достаточную для наших целей точность и позволяет в простейшем полуколичественном варианте использовать визуальную шкалу градаций. Основной проблемой метода является в первую очередь дороговизна и малая доступность спектрофотометра в школьной лаборатории. Но в настоящее время используют более

дешёвые и доступные аналоги – датчики поглощения света в составе цифровых школьных лабораторий.

Большая часть описанных методик использования датчиков касается сугубо демонстрационных и учебных задач, а возможности их применения в исследовательских работах практически отсутствуют. В первую очередь это связано с отсутствием данных по точности количественных измерений для данных датчиков в реальных задачах. Поэтому разработка подобных методик представляется весьма интересной. Поэтому в нашей работе мы использовали оптические датчики фирмы «Научные развлечения» [1] для оценки их применимости в анализе почв, а в качестве точки отсчета брали данные, полученные на спектрофотометре.

Таким образом, **целью** нашей работы является адаптация методов анализа почвы на питательные элементы к условиям школьной лаборатории и проверка точности упрощенных методик. В нашей работе мы решили следующие **задачи**:

1. Подобрали методики анализа кислотности, содержания гуминовых кислот, аммиачного азота и фосфора, которые можно использовать в цифровой школьной лаборатории.
2. Оценили точность оптических датчиков и их применимость в спектрофотометрическом анализе.
3. Провели анализ образцов реальных почв.

Литературный обзор

Проблема плодородия почв возникла уже достаточно давно. Ее обсуждал Томас Мальтус в 1798 году в своем «Опыте о законе народонаселения»[2], когда отметил, что прирост населения происходит в геометрической прогрессии, а продуктивности сельского хозяйства в арифметической. Кроме того, принятая тогда схема экстенсивного земледелия приводила к истощению почв. В связи с этим важной задачей стало понять, чем определяется плодородие почв и можно ли им как-то управлять. Основной проблемой было то, что на тот момент было не до конца ясно, за счет чего растет растение, где оно берет питательные вещества для своего роста. И только в 1840 году Юстус Либих показал, что плодородие почв определяется наличием в них фосфора и калия и истощение связано с исчерпанием этих элементов. Азот к ним добавился несколькими годами позже. В результате использования минеральных удобрений продуктивность сельского хозяйства резко возросла.

Основной проблемой использования удобрений было и остается их влияние на окружающую среду [3]. Избыточное использование удобрений приводит к загрязнению окружающей среды, нарушению баланса питательных веществ и в итоге к нарушению экологического баланса и разрушению экосистем. До 1970-х годов эти проблемы имели локальный характер, возникали в первую очередь как следствие неправильного использования удобрений и не рассматривались всерьез, однако в начале 1990-х проблема влияния удобрений на экосистемы приобрела глобальный масштаб в связи с накоплением локальных проблем и в целом увеличением масштаба их использования [3]. Поэтому в это время стали развиваться концепции так называемого точного земледелия, основной идеей которого стала точная настройка плодородия почвы даже не в рамках одного поля, а в рамках малых участков почвы [2, 3]. Очевидно, в рамках этой концепции крайне актуальным является агрохимический анализ почвы, позволяющий скорректировать ее состав оптимальным образом. Агрохимический анализ почвы проводится с целью определения кислотности (рН), механического состава почвы, содержания органического вещества (гумуса), а также степени насыщенности главными минеральными питательными элементами и микроэлементами. Все вышеперечисленные параметры имеют ключевое значение для уровня плодородия почвы и в дальнейшем влияют на качество и количество урожая.

Агрохимический анализ почв представляет собой одно из главных средств познания свойств, происхождения и плодородия почв [6]. Отсюда огромное внимание, уделявшееся ему на протяжении всех этапов развития почвоведения. Результаты агрохимического анализа имеют диагностическое значение, также на их основе возможна классификация почв,

выявление особенностей поддержания водного режима, особенностей плодородия, а также определение степени пригодности почв для агрономических, инженерно-строительных и прочих целей.

Другая причина важности агрохимического анализа связана с изменением свойств почв в процессе сельскохозяйственного использования, естественного развития, антропогенного загрязнения и мелиорации. Вышеперечисленные процессы влекут за собой необходимость постоянного контроля химического состава почв, основой этого контроля являются результаты агрохимического анализа [5].

Плодородие почв – это способность почвы поддерживать рост сельскохозяйственных растений, обеспечивать оптимальную среду обитания и приводить к стабильным выходам сельскохозяйственной продукции высокого качества. Плодородие почвы формируется в процессе её естественного развития и структуризации и зависит от всех характеристик почвы: способности поглощения влаги и тепла, гранулометрического состава, химических свойств, биологической составляющей, качества поверхностного и подпочвенного слоёв и др.

В целом все факторы, влияющие на плодородие почвы, можно разделить на 3 группы [7]:

1. Биологические: содержание и состав органического вещества (в особенности гуминовых кислот), видовой состав и численность почвенных микроорганизмов, паразитов, вредителей и сорных растений.

2. Химические: кислотность, содержание питательных веществ (аммонийный азот, нитратный азот, доступный фосфор, доступный калий, цинк, марганец и др.), химическая поглотительная способность почвы (хемосорбция).

3. Агрофизические: структура и строение почвы, гранулометрический состав, молекулярная адсорбция, мощность пахотного слоя, способность поглощения влаги и тепла.

Среди вышеперечисленных параметров можно выбрать несколько наиболее важных. Они рассмотрены далее.

Кислотность (pH почвы)

Почвенный pH является одним из важнейших параметров, от которых зависит плодородие почвы, т.к. при изменении кислотности почвы изменяется подвижность ряда ионов, от концентрации которых в почве во многом зависит рост растений.

В кислых условиях многие почвенные минералы растворяются, что приводит к повышению концентрации ионов металлов до токсических уровней. Основным токсичным металлом является алюминий, но высокие уровни марганца и железа также могут

ингибировать рост растений в этих условиях. Питательные вещества фосфор и молибден менее доступны в кислых почвах, а кальций и магний также могут быть недостаточными.

В щелочных условиях растворимость минералов уменьшается до такой степени, что начинается дефицит питательных веществ. Поэтому рост растений ограничен недостатком железа, марганца, цинка, меди и бора. Фосфор также менее доступен в щелочных почвах, и высокий уровень кальция может препятствовать поглощению растениями калия и магния [8].

Содержание гуминовых кислот

Гуминовые кислоты – один из двух классов натуральных кислотных органических полимеров, который может быть извлечен из гумуса, обнаруженного в почве, осадке или водной среде. Структура гуминовой кислоты может быть охарактеризована как совокупность органических полимеров с различной кислотностью и реакционной способностью.

Гуминовые кислоты предоставляют коренным микробам источник углерода для пищи, тем самым стимулируя их рост и активность. Почвенные микробы отвечают за перевод в растворимую форму жизненно важных питательных веществ, таких как фосфор, которые затем могут быть поглощены гуминовой кислотой и, в свою очередь, стать доступными для растения [9].

Азот

Азот входит в состав хлорофилла и аминокислот, являющихся мономерами белков (в белках примерно 16-18% азота). В азоте потребность растений больше, чем в любом другом питательном веществе, но только небольшая часть азота в почве доступна растениям. Почвенный азот доступен для растений как катион аммония NH_4^+ и как остаток азотной кислоты NO_3^- , однако 98% азота в почве находится в органических формах. Большинство форм органического азота не могут поглощаться растениями, за исключением некоторых небольших органических молекул. При недостатке азота листья растения приобретают бледную окраску, а затем желтеют, утрачивая способность фотосинтезировать [10].

Фосфор

Фосфор является компонентом комплексной структуры нуклеиновой кислоты растений, которая регулирует синтез белка. Поэтому фосфор имеет важное значение для деления клеток и развития новой ткани. Растения с дефицитом фосфора отстают в росте и часто имеют аномальный темно-зеленый цвет [11]. Фосфор играет важную роль в поддержании обменных процессов, играет важную роль в процессе фотосинтеза, превращении азотосодержащих веществ и углеводов [12].

Калий

Калий является важным макроэлементом для роста растений, он регулирует многие происходящие в них биохимические и физиологические процессы. В фотосинтезе калий регулирует открытие и закрытие устьиц и, следовательно, регулирует поглощение CO₂. Калий вызывает активацию ферментов и имеет важное значение для производства аденозинтрифосфата (АТФ). Также калий играет важную роль в регуляции воды в растениях (осморегулирование), влияет на её поглощение корнями растения и выделением через устьица. Известно, что также калий улучшает засухоустойчивость. Калий необходим практически на каждой стадии синтеза белка. В синтезе крахмала фермент, ответственный за процесс, активируется именно им. В целом калий играет важную роль в активации многих ферментов, необходимых для роста растений [13].

Методы определения кислотности почв

Водородный показатель рН – это количественная характеристика кислотности, отрицательный десятичный логарифм концентрации катионов водорода в растворе.

$$pH = -\lg [H^+].$$

Говоря проще, кислотность определяется количественным соотношением ионов H⁺ и OH⁻. Растворы, где концентрация свободных катионов водорода меньше, чем анионов OH⁻, имеют рН > 7, т.е. являются щелочными, растворы, где рН < 7 – кислыми, а рН = 7 – нейтральными.

Оптимальное значение рН почвы для большинства растений составляет 6-7,5, однако для некоторых сельскохозяйственных культур оно может отклоняться в большую или меньшую сторону [14].

Определение кислотности почвы проводится в водной вытяжке из почвы. Его можно провести как с помощью индикаторных растворов, так и используя рН-метр. Последний метод более точен, но менее оперативен, поэтому экспресс-анализ можно проводить с помощью так называемого прибора Алямовского (Рис. 1), который представляет собой по сути набор реактивов для проведения анализа водной и солевой вытяжек почвы и позволяет определить рН в интервале от 4 до 8. Определение кислотности осуществляется путём сравнения получившейся окраски в растворе с окраской индикаторного раствора.

Использование прибора Алямовского с целью определения кислотности почвы удобно в условиях школьной лаборатории, т.к. приготовление индикаторного раствора весьма просто в реализации, однако при этом возможны некоторые погрешности при сравнительном анализе окраски вытяжки почвы и индикаторного раствора и измерении количества реактивов.



Рис. 1. Прибор Алямовского и шкала pH (<http://zhurnalko.net/=sam/junyj-tehnik/1959-11--num94>)

Другой серьезной проблемой данного подхода к определению кислотности почвы является то, что он позволяет лишь примерно оценить этот параметр, поскольку дает лишь экстрактивную кислотность, которая определяется растворимыми в воде кислыми компонентами. Однако общий кислотный баланс определяется еще и нерастворимыми веществами – гуминовыми кислотами, солями алюминия, железа и другими веществами. Поэтому для более точной оценки чаще используется гидролитическая кислотность [15]. Она основана на обработке почвы раствором гидролизующейся по аниону соли, например, ацетата или карбоната натрия. В результате взаимодействия нерастворимых кислот и многозарядных анионов с, например, ацетатом натрия, образуется уксусная кислота и становится возможным определить полную кислотность почвы.

Этот подход более точен и позволяет количественно определять потребность почвы в защелачивающих агентах, но требует больше времени и более требователен к точности измерений.

Методы определения содержания азота в почве

Основная проблема при определении азота в почве состоит в том, что он в ней находится в связанном виде в основном в составе органических соединений. Поэтому первоочередной задачей при анализе азота является перевод его в аналитическую форму. Эта задача может решаться разными путями в зависимости от методов анализа. Основным методом анализа азота является метод Кьельдаля [15], который предполагает перевод азота в форму аммиака или летучих аминов и титрование полученного раствора. Для подобного перевода существует два способа – щелочное расщепление и обработка серной кислотой. Первый способ предполагает обработку органических веществ раствором щелочи. Он ограничен по области применения – далеко не весь азот органических веществ переводится в

аналитическую форму, а только тот, который содержится в составе амидных и некоторых других групп.



Рис. 2. Щелочное расщепление органических веществ

Как можно видеть на примере реакции на рис. 2, из четырех атомов азота в виде летучих аммиака и аминов способен отщепляться лишь один. Щелочное расщепление проще в исполнении, чем кислотный вариант и обычно используется при анализе чистых веществ, например, препаратов, где нам заведомо известна структура вещества и его поведение при реакции с щелочью. Для анализа общего содержания азота в почве, где он может находиться в составе множества соединений разной природы, данный метод явно не подходит. Поэтому для анализа почвенного азота используют обработку концентрированной серной кислотой, в результате которой органические соединения окисляются, а весь азот, в них содержащийся, переходит в сульфат аммония. После этого он переводится в аммиак и определяется титриметрией. Как можно видеть (рис. 3), метод достаточно сложен в исполнении и требует сборки специального прибора, что сильно снижает его экспрессность.

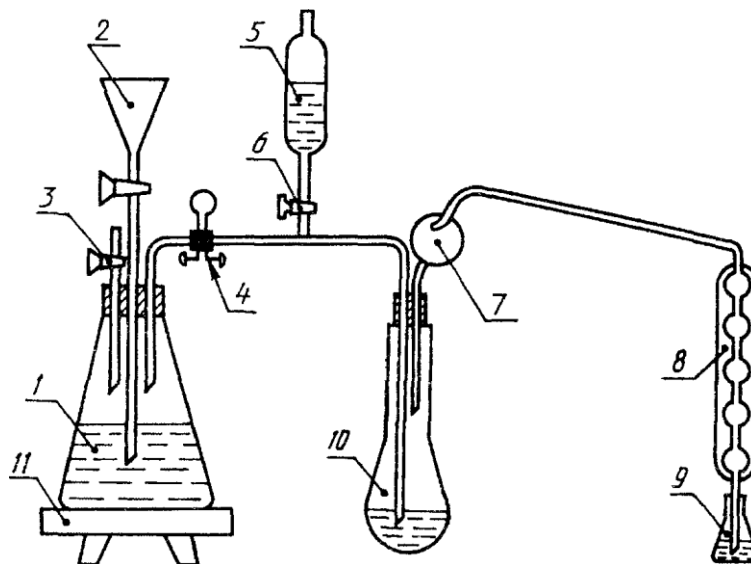


Рис. 3. Прибор для отгонки аммиака методом Кьельдаля 1 - колба из термостойкого стекла, 2 - воронка, 3 - кран, 4 - зажим, 5 - воронка для гидроокиси, 6 - кран, 7 - каплеуловитель, 8 - холодильник, 9 - коническая колба, 10 - колба Кьельдаля, 11 - плитка электрическая (http://allgosts.ru/67/100/gost_30648.2-99)

Менее распространенной модификацией метода является определение аммиака с помощью реактива Несслера – щелочного раствора тетраиодмеркурата калия. При его взаимодействии с аммиаком образуется коричневое соединение, которое можно определять фотометрически [15]. Но и в этом случае требуется отгонка аммиака.

Методы определения гуминовых кислот в почве

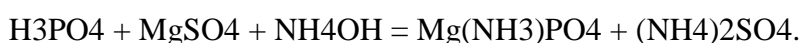
Гуминовые кислоты представляют собой сложную смесь органических соединений, поэтому обычно для аналитических целей используют определения общего органического углерода (гумуса) в почве. Для этого сумму органических веществ в образце почвы окисляют раствором бихромата калия в кислой среде. Далее по методу И.В. Тюрина избыток бихромата обычно титруют раствором соли Мора. Соль Мора восстанавливает шестивалентный хром до трёхвалентного. Содержание органического углерода находят по разности концентраций бихромата калия до и после окисления [15].

Другой метод основан на фотометрическом определении концентрации образующегося при окислении иона Cr^{3+} . Полосы поглощения бихромат-иона и иона Cr^{3+} достаточно заметно отстоят друг от друга, и определению иона Cr^{3+} бихромат-ион практически не мешает. В этом случае концентрацию Cr^{3+} определяют напрямую, что заметно упрощает расчеты и снижает требования к точности приготовления растворов [15].

Методы определения фосфора в почве

Фосфор в почве содержится в основном в виде фосфат-иона, что заметно облегчает задачу, поскольку все методы количественного анализа фосфора основаны именно на определении фосфат-ионов. Их существует достаточно много, и они включают в себя как чисто химические – гравиметрия, титриметрия, так и физико-химические методы – фотометрические, поляриметрические и многие другие.

Гравиметрия основана на осаждении фосфат-ионов в виде фосфомолибдата аммония или аммоний-магний-фосфата [16].



Основная проблема данных методов состоит в том, что состав выпадающих осадков может быть непостоянен и зависит от условий получения. Это дополнительно усложняет и так не самый простой метод гравиметрии. К тому же определению фосфора могут мешать примеси карбонатов и органических соединений в почве [17].

Поэтому основным методом определения фосфора в почве является спектрофотометрия. Для этого обычно используют молибденовую синь, которая образуется при восстановлении желтого фосфомолибдата. Здесь основной проблемой является

стандартизация процесса восстановления. Во-первых, молибденовые сини не имеют точного состава, и в зависимости от восстановителя степень окисления молибдена в них может варьироваться от +5,2 до +5,8. Вторая же проблема состоит в том, что молибденовые сини нерастворимы, и образующийся коллоидный раствор нужно стабилизировать. В качестве восстановителя могут быть использованы аскорбиновая кислота, дихлорид олова и ряд других. Стабилизатором же выступает антимонил-тарtrat калия, собственно дихлорид олова или глицерин. Также проблемой метода является то, что молибденовые сини устойчивы только в среднем диапазоне кислотности – сильные щелочи их разлагают, а в кислотах они растворяются. В зависимости от метода получения сини максимум поглощения у нее может быть достаточно разным, но обычно определение проводится в диапазоне 620-690 нм [15].

Методы определения калия в почве

В орошаемых почвах общее содержание калия часто достигает 2-3%, однако лишь незначительная часть от общего содержания калия находится в доступных для растений формах. Поэтому валовое содержание калия целесообразно определять лишь для общей характеристики почвы. В том случае, когда для нас важно определить потребность почвы в калийных удобрениях, более целесообразно определение обменного или водно-растворимого калия [16].

Основная проблема аналитического определения калия состоит в том, что подавляющее большинство солей калия хорошо растворимы, а немногие малорастворимые либо требуют использования труднодоступных реагентов – солей платины, палладия, рения, – либо имеют достаточно заметную растворимость, и как следствие анализ характеризуется малой чувствительностью [18]. Поэтому чаще всего эти методы используются для анализа объектов с высоким содержанием калия. В почве же обычно определяется сумма щелочных металлов, то есть калий + натрий. Основным методом количественного определения калия является фотометрия пламени, основанная на интенсивности излучения полосы 766,5 нм.

Основываясь на анализе литературы, можно сказать, что ряд компонентов почвы, определяющих ее плодородие, можно количественно определить с помощью титриметрического метода – азот и гуминовые кислоты. Также достаточно легко определяется кислотность почвы. Анализ содержания фосфора требует более сложных методов анализа, но тем не менее их возможно реализовать в нашей лаборатории. Количественный анализ содержания калия в условиях школьной лаборатории не представляется возможным.

Экспериментальная часть

Измерение оптической плотности проводилось при помощи оптических датчиков цифровой лаборатории фирмы «Научные развлечения» на 590 нм и с помощью спектрофотометра Экрос ПЭ-5400ви. Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода. Образцы почвы перед анализом измельчались в ступке, и из них выбирались растительные включения.

Методика определения количества гуминовых кислот

Приготовление калибровочных растворов

Раствор глюкозы готовился растворением 1 г глюкозы в 1 л дистиллированной воды.

Раствор $K_2Cr_2O_7$ готовился растворением $K_2Cr_2O_7$ в растворе серной кислоты в дистиллированной воде 1:1. В 250 мл мерную колбу помещали 4,9 г $K_2Cr_2O_7$, растворяли в 100-150 мл раствора серной кислоты (1:1) и довели до метки раствором кислоты.

Раствор серной кислоты готовился медленным приливанием в термостойкой колбе на 500 мл концентрированной 96% серной кислоты к 500 мл воды при охлаждении. Перед использованием раствор охлаждался до комнатной температуры.

Для калибровки прилили в колбы 2,5; 5; 10; 15; 25 мл раствора глюкозы, упарили содержимое на воздушной бане, добавили 20 мл сернокислого раствора бихромата калия, раствор довели до кипения и далее кипятили в течение 5 минут. Затем разбавили до 100 мл дистиллированной водой и оставили раствор на ночь. На следующий день замерили оптическую плотность растворов на длине волны 590 нм при помощи спектрофотометра и датчика (таблица 1).

Таблица 1. Калибровка для гумуса по глюкозе

| C, мг | D(СФ) | D(ОД) |
|-------|-------|-------|
| 0 | 0,075 | 0,09 |
| 2,5 | 0,107 | 0,131 |
| 5 | 0,252 | 0,188 |
| 10 | 0,518 | 0,246 |
| 15 | 0,842 | 0,327 |
| 25 | 1,57 | 0,5 |

Измерение оптической плотности реальных образцов

К образцу почвы массой 0,3 г добавляли 20 мл сернокислого раствора бихромата калия, кипятили 5 минут и разбавляли водой до 100 мл. Смесь оставляли на ночь и на следующий день измеряли оптическую плотность раствора на длине волны 590 нм (таблица 2), используя спектрофотометр и датчик.

Таблица 2. Данные по анализу образцов на содержание гумуса

| № образца | Масса (мг) | Оптическая плотность, СФ | Оптическая плотность, ОД |
|-----------|------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 | 280 | 0,126 | 0,024 |
| 2 | 310 | 0,212 | 0,267 |
| 3 | 310 | 0,327 | 0,5 |
| 4 | 310 | 0,514 | 1,15 |
| 5 | 310 | 0,271 | 0,374 |
| 6 | 310 | 0,312 | 0,64 |
| 7 | 290 | 0,332 | 0,576 |
| 8 | 290 | 0,371 | 0,87 |
| 9 | 290 | 0,276 | 0,47 |
| 10 | 310 | 0,342 | 0,666 |
| 11 | 280 | 0,368 | 1,03 |
| 12 | 290 | 0,477 | 1,305 |
| 13 | 300 | 0,416 | 1,085 |
| 14 | 300 | 0,482 | 0,33 |
| 15 | 290 | 0,37 | 0,975 |
| 16 | 280 | 0,341 | 0,98 |
| 17 | 300 | 0,261 | 0,65 |
| 18 | 300 | 0,343 | 0,94 |
| 19 | 320 | 0,281 | 0,68 |
| 20 | 310 | 0,307 | 0,7 |
| 21 | 290 | 0,325 | 0,91 |
| 22 | 290 | 0,327 | 0,8 |
| 23 | 290 | 0,362 | 0,92 |
| 24 | 320 | 0,565 | 1,7 |
| 25 | 310 | 0,311 | 0,75 |
| 26 | 310 | 0,327 | 0,85 |
| 27 | 310 | 0,26 | 0,573 |
| 28 | 310 | 0,332 | 0,917 |
| 29 | 310 | 0,279 | 0,86 |
| 30 | 310 | 0,257 | 0,7 |
| 31 | 290 | 0,333 | 1,1 |
| 32 | 300 | 0,285 | 0,715 |
| 33 | 290 | 0,313 | 0,762 |
| 34 | 310 | 0,237 | 0,726 |
| 35 | 310 | 0,149 | 0,335 |
| 36 | 300 | 0,101 | 0,247 |
| 37 | 310 | 0,264 | 0,8 |
| 38 | 300 | 0,257 | 0,656 |

Методика определения количества азота

Приготовление пробы

Навеска сухой почвы массой 1,5 г помещалась в 100 мл колбу, к ней добавлялось 50 мл 0,05н раствора хлорида калия, перемешивалась и оставлялась на ночь.

Реактивы

0,003М $MnSO_4$: 50 мг $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяли в 100 мл дистиллированной воды.

Гипохлоритный реактив: 10 мл 5% раствора гипохлорита разбавляли 40 мл дистиллированной воды и доводили до pH 6,5-7. В качестве раствора гипохлорита использовалась средство «Белизна».

Фенолятный реактив: к 2,5 г NaOH добавили 10 г фенола и разбавили 100 мл воды.

Стандартные растворы NH_4^+ . Сначала был приготовлен основной раствор: 1,145 мг безводного NH_4Cl растворяли в дистиллированной воде и доводили объем до 1 литра. Стандартные растворы получали разбавлением основного раствора до концентраций: 5; 10; 15; 20; 25; 30 мг аммонийного азота на 10 мл.

Методика определения

К 10 мл пробы прибавляли 1 каплю раствора сульфата марганца, затем при перемешивании 0,5 мл гипохлоритного реагента и 0,6 мл фенолятного реактива. Через 10 минут определяли оптическую плотность (таблица 3) с помощью спектрофотометра.

Таблица 3. Построение калибровки для определения аммиачного азота

| NH_3 , мг | D (690 нм) |
|-------------|------------|
| 0 | 0,021 |
| 5 | 0,073 |
| 10 | 0,129 |
| 15 | 0,182 |
| 20 | 0,226 |
| 25 | 0,279 |
| 30 | 0,329 |

Экстракты почвы обрабатывались аналогично калибровочным образцам (таблица 4).

Таблица 4. Анализ образцов почв на содержание аммиачного азота

| № образца | D (690 нм) |
|-----------|------------|
| 1 | 0,163 |
| 2 | 0,184 |
| 3 | 0,151 |
| 4 | 0,192 |
| 5 | 0,166 |
| 6 | 0,159 |

| | |
|----|-------|
| 7 | 0,155 |
| 8 | 0,169 |
| 9 | 0,203 |
| 10 | 0,224 |
| 11 | 0,177 |
| 12 | 0,153 |
| 13 | 0,199 |
| 14 | 0,202 |
| 15 | 0,15 |
| 16 | 0,12 |
| 17 | 0,206 |
| 18 | 0,167 |
| 19 | 0,174 |
| 20 | 0,182 |

Методика определения гидролитической кислотности

Раствор 1М CH_3COONa готовился растворением в дистиллированной воде 136 г $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и доведением объема раствора до 1 л.

К измельченному образцу почвы массой 20,0 граммов добавляли 50 мл раствора ацетата натрия и настаивали 24 часа с периодическим взбалтыванием. После отстаивания рН суспензии (таблица 5) определялся с помощью рН-метра из комплекта школьной цифровой лаборатории.

Таблица 5. Определение гидролитической кислотности образцов почвы

| № образца | рН суспензий |
|-----------|--------------|
| 1 | 6,74 |
| 2 | 6,96 |
| 3 | 6,56 |
| 4 | 6,42 |
| 5 | 6,53 |
| 6 | 7,15 |
| 7 | 6,39 |
| 8 | 6,61 |
| 9 | 6,62 |
| 10 | 6,58 |
| 11 | 6,91 |
| 12 | 6,53 |
| 13 | 6,99 |
| 14 | 6,88 |
| 15 | 6,53 |

| | |
|----|------|
| 16 | 6,31 |
| 17 | 6,46 |
| 18 | 6,55 |
| 19 | 6,55 |
| 20 | 6,6 |
| 21 | 6,24 |
| 22 | 6,71 |
| 23 | 6,53 |
| 24 | 6,7 |
| 25 | 6,14 |
| 26 | 7,1 |
| 27 | 7 |
| 28 | 6,72 |
| 29 | 6,75 |
| 30 | 6,96 |
| 31 | 7,06 |
| 32 | 6,53 |
| 33 | 6,44 |
| 34 | 6,35 |
| 35 | 6,4 |
| 36 | 6,98 |
| 37 | 7,06 |
| 38 | 6,96 |

Методика определения фосфора

Приготовление растворов

Серная кислота 5н раствор. В 860 мл дистиллированной воды осторожно по порциям приливали 140 мл концентрированной серной кислоты. Раствор оставляли для охлаждения.

Молибдатный раствор: 6 г. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 250 мл дистиллированной воды. 0.145 г антимоилтартрата калия растворяли в 100 мл воды. Растворы смешивали с 500 мл 5н серной кислоты и объем смеси доводили водой до 1 л.

Аналитический раствор: в 200 мл молибдатного раствора растворяли 1,056 г аскорбиновой кислоты.

Стандартный раствор фосфата: 2,197 г дигидрофосфата калия растворяли в дистиллированной воде и объем раствора доводили до 100 мл. Данный раствор содержит 5 мг Р в 1 мл.

Подбор шкалы концентраций

В 5 мл нейтрализованной солянокислой вытяжки (1 г почвы на 30 мл 2н HCl) добавляли 16 мл аналитического раствора и через 10 минут измеряли оптическую плотность.

Подбор концентраций стандартного раствора проводился так, чтобы их оптическая плотность была близка к оптическим плотностям трех случайно взятых образцов почв. Оказалось, что оптимальным будет 10-кратное разбавление стандартного раствора – с получением концентрации Р 0,5 мг в 1 мл. Для построения калибровочного графика брались аликвоты стандартного раствора 1; 2; 3; 4; 5 мл (таблица 6).

Таблица 6. Калибровка для определения фосфора

| Р мг | D (882 нм) СФ | D (590 нм) ОД |
|------|---------------|---------------|
| 0 | 0,011 | 0,064 |
| 0,5 | 0,152 | 0,172 |
| 1 | 0,286 | 0,266 |
| 1,5 | 0,435 | 0,372 |
| 2 | 0,572 | 0,456 |
| 2,5 | 0,712 | 0,545 |
| 3 | 0,864 | 0,674 |

Результаты анализа образцов почвы приведены в таблице 7.

Таблица 7. Данные по анализу образцов на содержание фосфора

| № образца | D (882 нм) СФ | D (590 нм) ОД |
|-----------|---------------|---------------|
| 1 | 0,53 | 0,43 |
| 2 | 0,393 | 0,33 |
| 3 | 0,272 | 0,252 |
| 4 | 0,288 | 0,26 |
| 5 | 0,465 | 0,396 |
| 6 | 0,582 | 0,462 |
| 7 | 0,414 | 0,354 |
| 8 | 0,423 | 0,36 |
| 9 | 0,533 | 0,424 |
| 10 | 0,253 | 0,235 |
| 11 | 0,268 | 0,251 |
| 12 | 0,393 | 0,335 |
| 13 | 0,467 | 0,406 |
| 14 | 0,348 | 0,323 |
| 15 | 0,32 | 0,303 |
| 16 | 0,595 | 0,472 |
| 17 | 0,628 | 0,502 |
| 18 | 0,532 | 0,424 |
| 19 | 0,43 | 0,366 |
| 20 | 0,42 | 0,36 |
| 21 | 0,251 | 0,23 |
| 22 | 0,309 | 0,286 |

| | | |
|----|-------|-------|
| 23 | 0,422 | 0,364 |
| 24 | 0,468 | 0,398 |
| 25 | 0,458 | 0,39 |
| 26 | 0,322 | 0,302 |
| 27 | 0,421 | 0,362 |
| 28 | 0,539 | 0,428 |
| 29 | 0,561 | 0,447 |
| 30 | 0,391 | 0,333 |
| 31 | 0,419 | 0,356 |
| 32 | 0,228 | 0,212 |
| 33 | 0,196 | 0,221 |
| 34 | 0,322 | 0,299 |
| 35 | 0,341 | 0,317 |
| 36 | 0,432 | 0,361 |
| 37 | 0,455 | 0,385 |
| 38 | 0,256 | 0,239 |

Обсуждение результатов

Анализ почв

Гуминовые кислоты

Одна из важнейших составляющих почвы — гуминовые кислоты. Они стимулируют рост и активность почвенных микроорганизмов, а также делают доступными для растений фосфор и ряд других жизненно важных питательных веществ. Гуминовые кислоты обычно определяются как сумма *окисляемых компонентов* почвы. Для определения гуминовых кислот обычно используется два метода – титриметрический, который заключается в том, что гуминовые кислоты окисляются точно известным количеством раствора бихромата калия и избыток бихромата оттитровывается солью Мора, и спектрофотометрический, где определяется Cr^{3+} , образовавшийся при окислении гуминовых кислот. Первый метод требует приготовления растворов с точными концентрациями бихромата калия и соли Мора, к тому же раствор соли Мора подвержен окислению и не очень хорошо хранится. Само по себе титрование требует заметных затрат времени, что неудобно при массовом анализе. К тому же использование титриметрического метода требует не самых широко распространенных индикаторов. Это все сильно усложняет метод и может служить источником систематических ошибок. Спектрофотометрия же гораздо проще в осуществлении и не требует раствора бихромата калия точной концентрации, так как метод основан на измерении поглощения ионов Cr^{3+} , количество которых напрямую зависит от содержания восстановителя — гуминовых кислот. Поэтому в качестве базового метода мы выбрали спектрофотометрию.

Гуминовые кислоты чаще всего определяют по окисляемому углероду, поэтому для калибровки мы использовали раствор глюкозы. Мы построили калибровочную прямую для этого раствора [15], измеряя оптическую плотность при 590 нм; датчики с такой длиной волны также были задействованы (рис. 4). Калибровочные прямые строились по 5 точкам и как для спектрофотометра, так и для датчика имели высокую линейность: R^2 для спектрофотометра составлял 0,997, а для датчика 0,986.

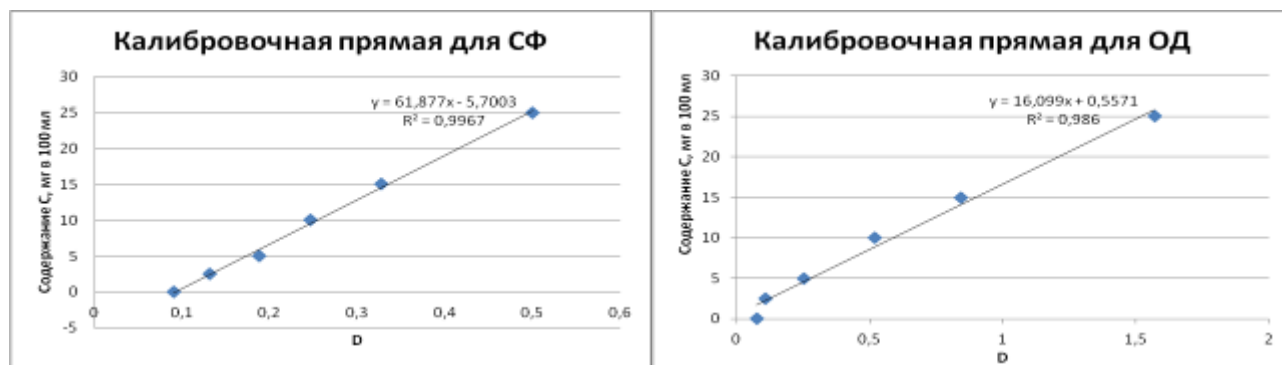


Рис. 4. Калибровка спектрофотометра (СФ) и оптического датчика (ОД) по раствору глюкозы

После обработки результатов измерений для образцов почв были получены следующие данные (таблица 8). Как можно видеть, результаты, полученные с помощью оптического датчика, имеют заметно больший разброс, чем с помощью спектрофотометра. Несмотря на то, что и на спектрофотометре, и на датчиках мы использовали одну и ту же длину волны, результаты в ряде случаев заметно различались.

Таблица 8. Содержание гумуса в почве

| № образца | % гумуса (СФ) | % гумуса (ОД) |
|-----------|---------------|---------------|
| 1 | 1,3 | 0,6 |
| 2 | 4,1 | 2,7 |
| 3 | 8,0 | 4,7 |
| 4 | 14,3 | 10,5 |
| 5 | 6,1 | 3,6 |
| 6 | 7,5 | 6,0 |
| 7 | 8,7 | 5,8 |
| 8 | 10,1 | 8,5 |
| 9 | 6,7 | 4,8 |
| 10 | 8,5 | 6,2 |
| 11 | 10,4 | 10,4 |
| 12 | 14,0 | 12,6 |
| 13 | 11,4 | 10,2 |
| 14 | 13,7 | 3,3 |
| 15 | 10,1 | 9,5 |
| 16 | 9,3 | 9,9 |
| 17 | 5,9 | 6,2 |
| 18 | 8,8 | 8,9 |
| 19 | 6,2 | 6,1 |
| 20 | 7,3 | 6,5 |
| 21 | 8,4 | 8,9 |
| 22 | 8,5 | 7,9 |
| 23 | 9,8 | 9,0 |
| 24 | 15,5 | 14,8 |
| 25 | 7,4 | 6,9 |
| 26 | 8,0 | 7,8 |
| 27 | 5,7 | 5,4 |
| 28 | 8,1 | 8,4 |
| 29 | 6,3 | 7,9 |
| 30 | 5,6 | 6,5 |
| 31 | 8,7 | 10,7 |

| | | |
|----|-----|-----|
| 32 | 6,8 | 6,8 |
| 33 | 8,0 | 7,5 |
| 34 | 4,9 | 6,7 |
| 35 | 1,9 | 3,3 |
| 36 | 0,3 | 2,6 |
| 37 | 5,8 | 7,4 |
| 38 | 5,8 | 6,3 |

Для оценки измерений мы построили диаграмму корреляции данных с датчика и со спектрофотометра (рис. 5). По вертикальной оси находятся значения содержания гумуса, определенные с помощью спектрофотометра, по горизонтальной – с помощью датчика.

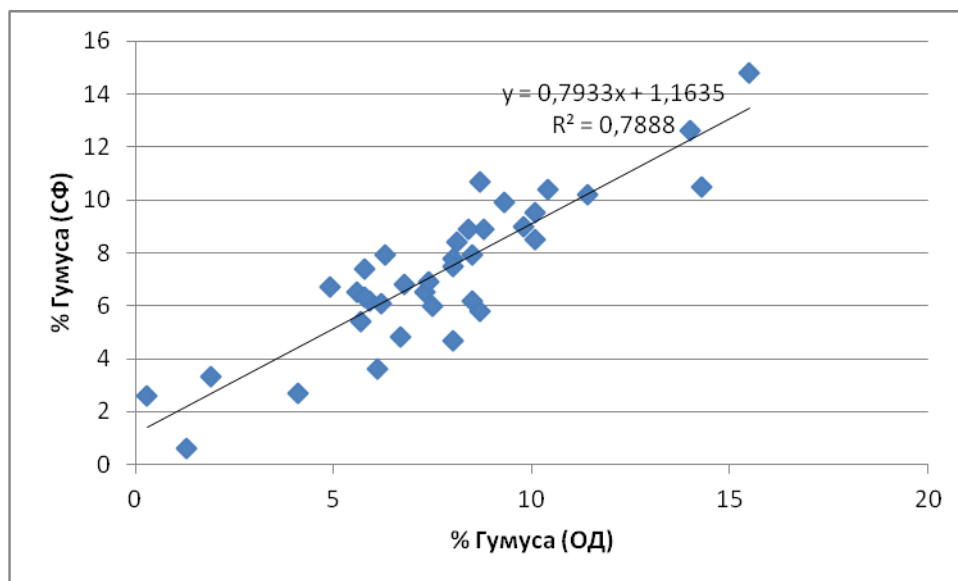


Рис. 5. Корреляция определения содержания гумуса на спектрофотометре и оптическим датчиком

В идеальном случае, когда два метода дают одинаковые значения, все точки на такой диаграмме лежали бы на прямой под углом 45° , иначе говоря, $\% \text{ гумуса (СФ)} = \% \text{ гумуса (ОД)}$. Но как можно видеть, прямая идет более полого и зависимость выражается формулой $\% \text{ гумуса (СФ)} = 0,8 * \% \text{ гумуса (ОД)}$, причем точки не лежат на прямой. Можно предположить, что причиной систематических ошибок является более широкий диапазон чувствительности датчика, когда обнаружению Cr^{3+} начинает мешать ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Но в целом эти ошибки измерений не настолько серьёзные, чтобы данный метод нельзя было задействовать, особенно если есть возможность расчета поправочного коэффициента по более точному методу.

Кислотность

Кислотность почвы определяется множеством различных факторов, таких как насыщенность углекислым газом, растворимыми кислотами, нерастворимыми кислотами, солями алюминия и железа, которые при гидролизе дают кислую среду. Измеряя рН по вытяжке из свежего образца почвы, мы получаем быструю оценку кислотно-основных параметров почвы, но, при всей ее экспрессности, она неполная, поскольку не отражает всей

кислотности почвы. В любом случае, для того чтобы измерить кислотность напрямую, образцы почвы должны быть свежими, не потерявшими влагу. Поскольку в нашем распоряжении были лишь сухие образцы, мы использовали адаптированные методы. В сухой почве остаются в основном нелетучие малорастворимые кислоты, поэтому даже если развести почву водой, невозможно получить адекватную оценку кислотности, аналогичную свежему образцу. Однако существует такой параметр почвы, как гидролитическая кислотность, который может быть определён даже в высушенных образцах и даёт важную информацию об улучшении плодородия почвы. Дело в том, что от кислотности почвы зависит подвижность ионов алюминия. Алюминий является вредным элементом для растений, и его избыток приводит к ингибированию роста [8]. Защелачивание почвы известью приводит к переходу Al^{3+} в неподвижную гидроксоформу, недоступную для усвоения растениями. Здесь крайне важна дозировка защелачивающих агентов, так как избыточная щелочность также вредна для растений. Определение гидролитической кислотности почвы позволяет точно рассчитать дозировку извести.

Чтобы измерить гидролитическую кислотность, мы взяли легко гидролизующееся вещество – ацетат натрия, который в результате гидролиза даёт слабощелочную среду раствора. Он взаимодействует со всеми кислыми фрагментами в почве: гуминовыми кислотами, нерастворимыми органическими кислотами, солями алюминия, железа и т.д. с образованием уксусной кислоты, что изменяет рН раствора. Мы замерили рН почвенных растворов и далее рассчитали гидролитическую кислотность (таблица 9) по следующему эмпирическому уравнению: $lgH_r = 6,884 - 0,941pH$ [15].

Таблица 9. Определение гидролитической кислотности

| | | | |
|-----------|-------|-----------|-------|
| № образца | H_r | № образца | H_r |
| 1 | 3,5 | 20 | 4,7 |
| 2 | 2,2 | 21 | 10,3 |
| 3 | 5,1 | 22 | 3,7 |
| 4 | 7,0 | 23 | 5,5 |
| 5 | 5,5 | 24 | 3,8 |
| 6 | 1,4 | 25 | 12,8 |
| 7 | 7,4 | 26 | 1,6 |
| 8 | 4,6 | 27 | 2,0 |
| 9 | 4,5 | 28 | 3,6 |
| 10 | 4,9 | 29 | 3,4 |
| 11 | 2,4 | 30 | 2,2 |
| 12 | 5,5 | 31 | 1,7 |
| 13 | 2,0 | 32 | 5,5 |

| | |
|----|-----|
| 14 | 2,6 |
| 15 | 5,5 |
| 16 | 8,8 |
| 17 | 6,4 |
| 18 | 5,3 |
| 19 | 5,3 |

| | |
|----|-----|
| 33 | 6,7 |
| 34 | 8,1 |
| 35 | 7,3 |
| 36 | 2,1 |
| 37 | 1,7 |
| 38 | 2,2 |

Азот

Азот является одним из членов ключевой триады макроэлементов NPK (азот, фосфор, калий). Анализ литературы показал, что основным методом определения азота в почве является метод Кьельдаля. Однако, более детально изучив методики, мы пришли к выводу, что этот метод не подходит к условиям школьной лаборатории по целому ряду причин. Во-первых, он крайне трудоемок и опасен в исполнении, поскольку предполагает длительное кипячение образца в концентрированной серной кислотой при температуре 380°C, что само по себе делает метод неприменимым для школьников. Во-вторых, в этом методе предполагается отгонка раствора аммиака, что технически достаточно сложно, и, как указывается в описании метода, недостаточно точное соблюдение правил работы на этом этапе будет приводить к серьезным ошибкам. На этом фоне проблема неэкспрессности метода, безусловно, существует, но не кажется играющей существенной роли.

Альтернативой методу Кьельдаля обычно рассматривается спектрофотометрическое определение азота с помощью реактива Несслера – щелочного раствора $K_2[HgI_4]$, который даёт коричнево-бурую окраску в присутствии NH_3 . Этот метод использует более удобную спектрофотометрию, но очевидно, что ввиду высокой токсичности соединений ртути он абсолютно неприменим в школьных условиях. Более того, сейчас применение ртути ограничивается и в рамках профессиональных химических исследований.

Мы уже почти решили отказаться от анализа азота, но тем не менее провели дополнительный анализ литературы, поскольку в доступных нам источниках встречались упоминания т.н. фенольного метода определения азота. Действительно, оказалось, что в микробиологии для определения аммиачного азота используется окисление фенола гипохлоритом натрия в присутствии солей Mn^{2+} . В этом случае образуется синий краситель, который легко можно определить спектрофотометрически [19]. Определенным минусом данного метода является то, что он не рассчитан на обнаружение всего азота, а применим только для аммиачного. Если в образце содержится нитратный азот, то требуется его восстановление. Это, с одной стороны, несколько усложняет методику, но зато позволяет определять эти два вида азота отдельно, что также весьма интересно, поскольку они усваиваются растениями с разной скоростью. Впрочем, эта задача требует отдельного

решения, пока же мы определяли только аммиачный азот. Надо заметить, что если в почву не вносится большое количество нитратных удобрений, то информации о содержании аммиачного азота окажется достаточно для того, чтобы сделать выводы о плодородии почвы. К тому же метод Кьельдаля и метод с использованием реактива Несслера также рассчитаны на восстановленный аммиачный азот. Проблемой в этом методе остается пробоподготовка, поскольку полное извлечение органического азота возможно только по упомянутому выше методу Кьельдаля, однако обработка образца почвы раствором хлорида калия [14] позволяет извлечь от 15 до 30% аммиачного азота. Таким образом наши данные позволяют оценить лишь относительное содержание азота и выявить дефицитные относительно среднего уровня участки.

Мы построили калибровочный график по стандартному раствору хлорида аммония (рис. 6), и для спектрофотометра она оказалась высоко линейной ($R^2 = 0,999$).

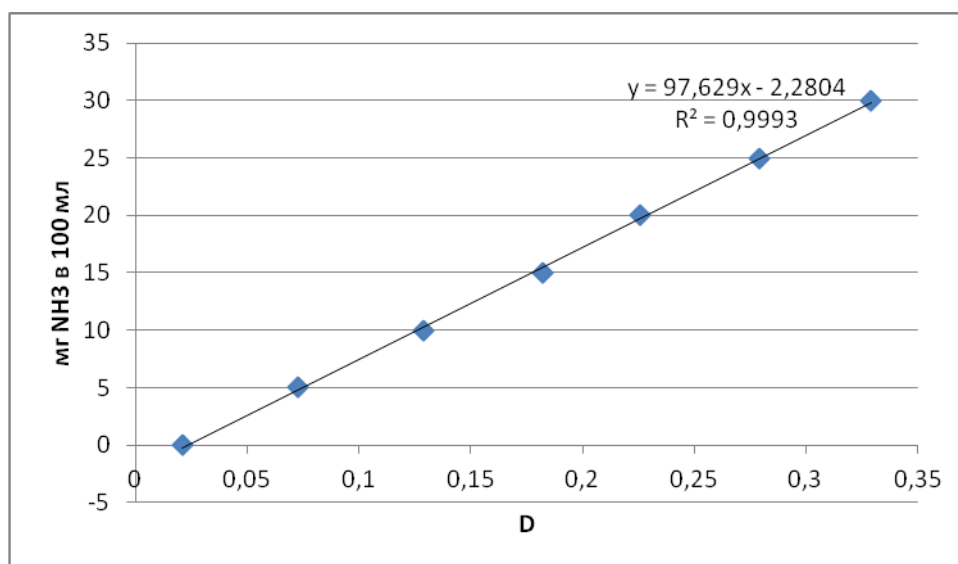


Рис. 6. Калибровочная прямая для определения аммиака

К сожалению, оптический датчик в данном методе задействовать не удалось. Дело в том, что максимум поглощения данного красителя наблюдается на 630 нм, а ближайший к этой длине волны доступный датчик был рассчитан на 590 нм. Мы использовали его для измерения оптической плотности, но не получили результатов — данные его измерений практически не изменялись при изменении концентрации аммиака в калибровочном растворе. По-видимому пик поглощения красителя достаточно узкий, и при 590 нм коэффициент экстинкции уже мал для оптического датчика. Результаты измерений для первых 20 образцов приведены в таблице 10.

Таблица 10. Определение содержания аммиака

| № образца | NH ₃ мг/г почвы |
|-----------|----------------------------|
| 1 | 9,09 |
| 2 | 10,46 |
| 3 | 8,31 |
| 4 | 10,98 |
| 5 | 9,28 |
| 6 | 8,83 |
| 7 | 8,57 |
| 8 | 9,48 |
| 9 | 11,69 |
| 10 | 13,06 |
| 11 | 10,00 |
| 12 | 8,44 |
| 13 | 11,43 |
| 14 | 11,63 |
| 15 | 8,24 |
| 16 | 6,29 |
| 17 | 11,89 |
| 18 | 9,35 |
| 19 | 9,80 |
| 20 | 10,33 |

Фосфор

Одним из основных методов количественного определения фосфора является получение фосфомолибдата аммония. Но он подходит в первую очередь для гравиметрического определения фосфора. Несмотря на то, что данное соединение окрашено в желтый цвет, коэффициент экстинкции фосфомолибдата слишком мал для использования в спектрофотометрии. Поэтому в этом случае используют восстановление жёлтого фосфомолибдата до интенсивно окрашенной молибденовой сини, где молибден имеет смешанную степень окисления (V, VI). Существует много способов восстановления жёлтого фосфомолибдата до синего, мы использовали для этого аскорбиновую кислоту в качестве восстановителя и антимоилтарtrat калия как стабилизатор. В этом случае получается молибденовая синь с двумя интенсивными пиками поглощения при 690 и 885 нм согласно спектру (рис. 7), причем для второй длины волны коэффициент экстинкции заметно выше, что позволяет определять более низкие концентрации веществ.

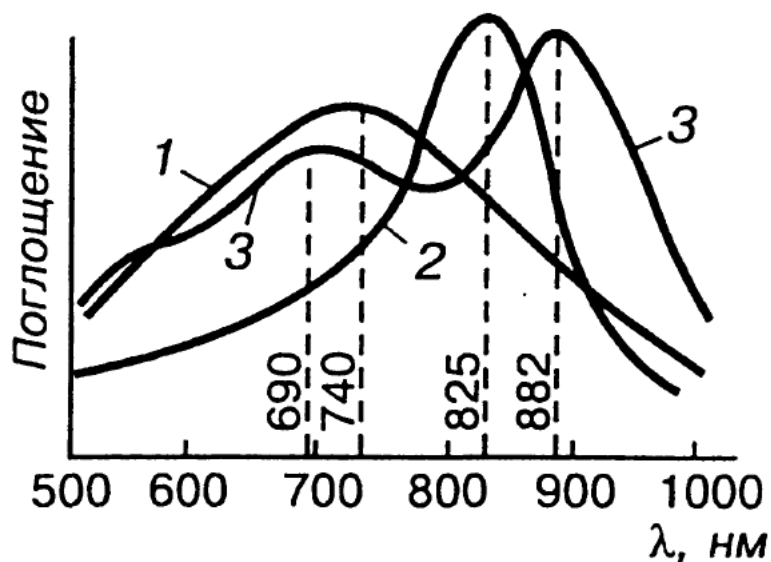


Рис. 7. Спектры поглощения синих фосфорномолибденовых гетерополикислот, полученных восстановлением SnCl_2 (1), аскорбиновой кислотой (2) и аскорбиновой кислотой в присутствии антимонилтартрата калия (3) [15]

Здесь мы использовали более сложную методику построения калибровочной прямой. Дело в том, что использование стандартных растворов фосфата, описанных в методике, не дало образцов для калибровки со шкалой оптических плотностей – они были бледно-голубыми, но разницы в оптическом поглощении практически не фиксировалось. Однако обработка в этих же условиях образцов почв дало растворы с четко выраженной голубой окраской, что дало нам основания считать, что калибровочные растворы слишком разбавлены. Поэтому мы построили свою калибровочную шкалу следующим путем: мы взяли несколько случайных образцов почвы и измерили оптическую плотность полученных из них растворов после стандартной обработки. Затем мы разбавили образец, полученный после обработки эталонного раствора дигидрофосфата калия, так, чтобы его оптическая плотность была близка трем вышеупомянутым образцам. Таким образом мы оценили необходимую степень разбавления эталонного раствора и построили шкалу эталонных концентраций так, чтобы оптическая плотность растворов из образцов почвы оказалась в середине шкалы. Мы построили калибровочную прямую, используя две длины волны поглощения молибденовой сини – 690 и 882 нм и обнаружили, что обе они дают одинаковые результаты. К нашему удивлению, оптический датчик 590 нм оказался применим в данной ситуации (рис. 8). Несмотря на то, что его заявленная полоса измерения отстояла на 100 нм в более коротковолновую часть спектра, он давал вполне точные данные, соответствующие данным спектрофотометра (таблица 11). Скорее всего, это связано с тем, что у молибденовой сини пик поглощения гораздо более широкий и имеет коротковолновое плечо (рис. 7). К тому же, в отличие от гуминовых кислот, здесь всего одно поглощающее вещество и,

следовательно, более высокая точность, поскольку ничего не мешает определению. Как можно видеть, при измерении количества фосфора разброса данных нет и показания датчиков практически соответствуют данным спектрофотометра.

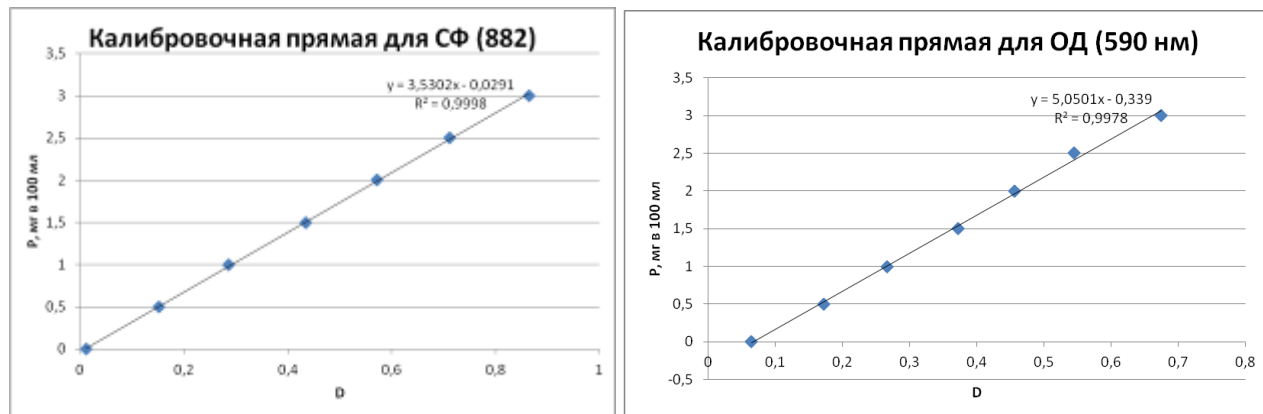


Рис. 8. Калибровка спектрофотометра (СФ) и оптического датчика (ОД) по раствору NH_4Cl

Таблица 11. Определение содержания фосфора

| № образца | m P, мг/г почвы (СФ, 882 нм) | m P, мг/г почвы (ОД, 590 нм) |
|-----------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 0,368 | 0,367 |
| 2 | 0,272 | 0,266 |
| 3 | 0,186 | 0,187 |
| 4 | 0,198 | 0,195 |
| 5 | 0,322 | 0,332 |
| 6 | 0,405 | 0,399 |
| 7 | 0,286 | 0,290 |
| 8 | 0,293 | 0,296 |
| 9 | 0,370 | 0,360 |
| 10 | 0,173 | 0,170 |
| 11 | 0,183 | 0,186 |
| 12 | 0,272 | 0,271 |
| 13 | 0,324 | 0,342 |
| 14 | 0,240 | 0,258 |
| 15 | 0,220 | 0,238 |
| 16 | 0,414 | 0,409 |
| 17 | 0,438 | 0,439 |
| 18 | 0,370 | 0,360 |
| 19 | 0,298 | 0,302 |
| 20 | 0,291 | 0,296 |
| 21 | 0,171 | 0,165 |
| 22 | 0,212 | 0,221 |
| 23 | 0,292 | 0,300 |
| 24 | 0,325 | 0,334 |
| 25 | 0,318 | 0,326 |
| 26 | 0,222 | 0,237 |
| 27 | 0,291 | 0,298 |
| 28 | 0,375 | 0,364 |
| 29 | 0,390 | 0,384 |

| | | |
|----|-------|-------|
| 30 | 0,270 | 0,269 |
| 31 | 0,290 | 0,292 |
| 32 | 0,155 | 0,146 |
| 33 | 0,133 | 0,155 |
| 34 | 0,222 | 0,234 |
| 35 | 0,235 | 0,252 |
| 36 | 0,299 | 0,297 |
| 37 | 0,315 | 0,321 |
| 38 | 0,175 | 0,174 |

Таким образом, мы получили данные по ряду параметров почвы и показали, что в случае анализа гумуса и фосфатов датчики цифровой лаборатории могут быть использованы наравне со спектрофотометром. Следующей частью нашей работы был анализ соответствия полученных данных и параметров плодородной почвы.

Анализ плодородия почвы

Гумус

В целом содержание гумуса (таблица 12) в почве в пределах нормы (2-10%) [20], однако есть участки, где процент гумуса слишком мал (№ 1; 35; 36), поэтому в те места, откуда были взяты данные образцы, желательно внести торф, посадить подходящие растения-сидераты или прибегнуть к любым другим способам, позволяющим увеличить количество гумуса в почве.

Азот

В основном количество аммиачного азота в представленных образцах колеблется в промежутке 8-11 мг/г почвы (таблица 12). Однако в образце № 16 наблюдается самое низкое значение содержания азота, поэтому в место, откуда он был взят, рекомендуется внести удобрения, содержащие аммиачный азот.

Фосфор

В большей части образцов (таблица 12) содержание фосфора находится в пределах нормы для дерново-подзолистых почв (0,03-0,12%) [21], хотя и соответствует её нижней границе (0,03-0,04%). Однако в значительном числе образцов (№ 3, 4, 10, 11, 14, 15, 21, 22, 26, 32-35, 38) наблюдается заметный недостаток фосфора, поэтому в соответствующие места стоит внести некоторое количество фосфатных удобрений.

Таблица 12. Сводные данные по параметрам образцов почв

| № образца | Растение ^а | Гумус (мг/г) | Аммиачный азот (мг/г) | Фосфор (мг/г) |
|-----------|------------------------------|--------------|-----------------------|---------------|
| 1 | Виноград | 1,3 | 9,09 | 0,368 |
| 2 | Сирень | 4,1 | 10,46 | 0,272 |
| 3 | Смородина черная 1 | 8,0 | 8,31 | 0,186 |
| 4 | Смородина черная 2 | 14,3 | 10,98 | 0,198 |
| 5 | Смородина красная 1 | 6,1 | 9,28 | 0,322 |
| 6 | Смородина красная 2 | 7,5 | 8,83 | 0,405 |
| 7 | Смородина белая | 8,7 | 8,57 | 0,286 |
| 8 | Черника | 10,1 | 9,48 | 0,293 |
| 9 | Ежевика | 6,7 | 11,69 | 0,37 |
| 10 | Жасмин | 8,5 | 13,06 | 0,173 |
| 11 | Роза | 10,4 | 10,00 | 0,183 |
| 12 | Шиповник | 14,0 | 8,44 | 0,272 |
| 13 | Незабудки | 11,4 | 11,43 | 0,324 |
| 14 | Черная смородина | 13,7 | 11,63 | 0,24 |
| 15 | Крыжовник | 10,1 | 8,24 | 0,22 |
| 16 | Терновник | 9,3 | 6,29 | 0,414 |
| 17 | Смородина розовая | 5,9 | 11,89 | 0,438 |
| 18 | Яблоня | 8,8 | 9,35 | 0,37 |
| 19 | Малина | 6,2 | 9,80 | 0,298 |
| 20 | Клубника | 7,3 | 10,33 | 0,291 |
| 21 | Теплица | 8,4 | - | 0,171 |
| 22 | Горчица | 8,5 | - | 0,212 |
| 23 | Виола | 9,8 | - | 0,292 |
| 24 | Грядка 1 (огурцы) | 15,5 | - | 0,325 |
| 25 | Грядка 2 (свекла) | 7,4 | - | 0,318 |
| 26 | Грядка 3 (морковь) | 8,0 | - | 0,222 |
| 27 | Грядка 4 (лук, зелень) | 5,7 | - | 0,291 |
| 28 | Тюльпаны | 8,1 | - | 0,375 |
| 29 | Бархатцы | 6,3 | - | 0,39 |
| 30 | Капуста | 5,6 | - | 0,27 |
| 31 | Пионы | 8,7 | - | 0,29 |
| 32 | Жимолость | 6,8 | - | 0,155 |
| 33 | Малина | 8,0 | - | 0,133 |
| 34 | Картофель | 4,9 | - | 0,222 |
| 35 | Картофель | 1,9 | - | 0,235 |
| 36 | Калина Бульденеж | 0,3 | - | 0,299 |
| 37 | Береза | 5,8 | - | 0,315 |
| 38 | Неидентифицированный образец | 5,8 | - | 0,175 |

^а Пробы почвы брались в разных частях садового участка. В данном столбце указано из-под каких растений брались пробы.

^б Содержание азота в образцах 21-38 не определялось.

Кислотность

Как можно видеть из табл. 13, значения гидролитической кислотности у разных образцов почвы могут заметно отличаться. На основании полученных данных мы рассчитали по приведенным в литературе формулам [15] массу извести, которую желательно внести в почву для улучшения её плодородных свойств. При расчете толщина слоя известкования бралась равной 25 см, а плотность почвы – 1,2 г/см³.

Таблица 13. Гидролитическая кислотность и расчет потребности почвы в извести

| № образца | Растение | Гидролитическая кислотность, ммоль Н ⁺ /100 г почвы | CaCO ₃ (кг/м ²) |
|-----------|------------------------------|--|--|
| 1 | Виноград | 3,5 | 0,53 |
| 2 | Сирень | 2,2 | 0,33 |
| 3 | Смородина черная 1 | 5,1 | 0,77 |
| 4 | Смородина черная 2 | 7,0 | 1,05 |
| 5 | Смородина красная 1 | 5,5 | 0,83 |
| 6 | Смородина красная 2 | 1,4 | 0,21 |
| 7 | Смородина белая | 7,4 | 1,11 |
| 8 | Черника | 4,6 | 0,69 |
| 9 | Ежевика | 4,5 | 0,68 |
| 10 | Жасмин | 4,9 | 0,74 |
| 11 | Роза | 2,4 | 0,36 |
| 12 | Шиповник | 5,5 | 0,83 |
| 13 | Незабудки | 2,0 | 0,3 |
| 14 | Черная смородина | 2,6 | 0,39 |
| 15 | Крыжовник | 5,5 | 0,83 |
| 16 | Терновник | 8,8 | 1,32 |
| 17 | Смородина розовая | 6,4 | 0,96 |
| 18 | Яблоня | 5,3 | 0,8 |
| 19 | Малина | 5,3 | 0,8 |
| 20 | Клубника | 4,7 | 0,71 |
| 21 | Теплица | 10,3 | 1,55 |
| 22 | Горчица | 3,7 | 0,56 |
| 23 | Виола | 5,5 | 0,83 |
| 24 | Грядка 1(огурцы) | 3,8 | 0,57 |
| 25 | Грядка 2 (свекла) | 12,8 | 1,92 |
| 26 | Грядка 3 (морковь) | 1,6 | 0,24 |
| 27 | Грядка 4 (лук, зелень) | 2,0 | 0,3 |
| 28 | Тюльпаны | 3,6 | 0,54 |
| 29 | Бархатцы | 3,4 | 0,51 |
| 30 | Капуста | 2,2 | 0,33 |
| 31 | Пионы | 1,7 | 0,26 |
| 32 | Жимолость | 5,5 | 0,83 |
| 33 | Малина | 6,7 | 1,01 |
| 34 | Картофель 1 | 8,1 | 1,22 |
| 35 | Картофель 2 | 7,3 | 1,1 |
| 36 | Калина Бульденеж | 2,1 | 0,32 |
| 37 | Береза | 1,7 | 0,26 |
| 38 | Неидентифицированный образец | 2,2 | 0,33 |

Выводы

1. Разработаны адаптированные для школьной лаборатории методы анализа содержания в почве гумуса, аммиачного азота, фосфора и определения гидролитической кислотности.

2. Показано, что датчики оптической плотности школьной цифровой лаборатории в целом имеют достаточную для аналитических определений точность и могут быть использованы в определении гумуса и фосфора наравне со спектрофотометром.

3. Проанализировано 38 образцов почвы и показано, что в целом ситуация с содержанием основных элементов почвы благоприятная, но есть ряд участков, нуждающихся во внесении гуминовых компонент и фосфора. Почва на участке в целом закислена и требует известкования.

Литература

1. Цифровая лаборатория по химии (профильный уровень) [Electronic resource]. URL: <http://nau-ra.ru/education/Basic-general/tsifrovye-laboratorii/tsifrovaya-laboratoriya-po-himii-profilnyu/> (accessed: 09.04.2018).
2. Томас Роберт Мальтус. ОПЫТ О ЗАКОНЕ НАРОДОНАСЕЛЕНИЯ — Томас Р. Мальтус «ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ ПОСТМОДЕРН [Electronic resource]. 1798. URL: <https://ecocrisis.wordpress.com/1-2/suprapopulatia/malthus/> (accessed: 14.04.2018).
3. Werner W. Fertilizers, 6. Environmental Aspects // Ullmann's Encyclopedia of Industrial chemistry Vol 14. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. P. 295–307.
4. Delgado J.A., Lemunyon J. Nutrient management // Encyclopedia of Soil Science (Vol 2). Second Edition / ed. Lee R. CRC Press, 2006. P. 1157–1160.
5. McBratney A.B., Pringle M.J. Estimating Average and Proportional Variograms of Soil Properties and Their Potential Use in Precision Agriculture // *Precis. Agric.* 1999. Vol. 1, № 2. P. 125–152.
6. Дурынина Е.П., Егоров В.С. Агрохимический анализ почв, растений, удобрений. Москва: МГУ, 1998. 112 p.
7. Факторы и показатели плодородия почв [Electronic resource]. URL: https://studopedia.ru/2_22169_faktori-i-pokazateli-plodorodiya-pochv.html (accessed: 12.12.2017).

8. How important is soil pH? [Electronic resource]. URL: <http://www.agroservicesinternational.com/Balanced/pH.html> (accessed: 12.12.2017).
9. Humic acids role in improving soil quality [Electronic resource]. URL: <https://www.linkedin.com/pulse/humic-acids-role-improving-soil-quality-plant-growth-amber-sun> (accessed: 12.12.2017).
10. Jennifer Carson, Lori Phillips. Soil Nitrogen Supply [Electronic resource]. URL: <http://soilquality.org.au/factsheets/soil-nitrogen-supply> (accessed: 12.12.2017).
11. Soils - Part 6: Phosphorus and Potassium in the Soil [Electronic resource]. URL: <https://passel.unl.edu/pages/informationmodule.php?idinformationmodule=1130447043&topicorder=2> (accessed: 12.12.2017).
12. Хлорофилл. Роль в фотосинтезе [Electronic resource]. URL: <http://chem21.info/info/711601/> (accessed: 12.12.2017).
13. Guy Sela. Potassium in plants [Electronic resource]. URL: <http://www.smart-fertilizer.com/articles/potassium-in-plants> (accessed: 12.12.2017).
14. Кислотность почвы (pH) [Electronic resource]. URL: <http://www.agrotest.com/ru/info/2/23.html> (accessed: 12.12.2017).
15. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. Москва: МГУ, 1998. 272 p.
16. Мазиров М.А., Трифонова Т.А. Практикум по агроэкологии. Часть 2. Агрохимия. Владимир: Владимирский государственный университет, 2001. 137 p.
17. Федоров А.А. et al. Аналитическая химия фосфора. Москва: “Наука,” 1974. 111 p.
18. И.М. Коренман. Аналитическая химия калия. Москва: “Наука,” 1964. 255 p.
19. Хансон Р., Филипс Д. Химический состав бактериальной клетки // Методы общей бактериологии. Том 2. / ed. Герхардт Ф. Москва: Мир, 1984. P. 283–373.
20. Содержание и состав гумуса в почвах » Почвоведение [Electronic resource]. 2015. URL: <http://racechrono.ru/osnovy-ucheniya-o-pochvah/5651-soderzhanie-i-sostav-gumusa-v-pochvah.html> (accessed: 12.04.2018).
21. Содержание и формы фосфора в почве. Способы внесения минеральных удобрений. — Biosfera Wiki [Electronic resource]. 2015. URL: <https://biosfera.wiki/sfa/soderzhanie-i-formy-fosfora-v-pochve-34.html> (accessed: 12.04.2018).