

АГРОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ



**Кабінет Міністрів України
Національний аграрний університет**

**М.М. Городній, А.П. Лісовал, А.В. Бикін, А.Г. Сердюк,
В.П. Каленський, В.Ф. Балабайко, В.М. Макаренко,
І.У. Марчук, Л.І. Мазуркевич, В.Є. Розстальний,
Н.Я. Яригіна, В.Д. Кулик, Є.Г. Самохвал,
О.М. Генгало, Н.М. Бикіна, О.М. Гончар**

АГРОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ

ПІДРУЧНИК

2-ге видання

**Затверджено Міністерством освіти і науки як підручник для викладачів і студентів
агрономічних спеціальностей вищих навчальних закладів
II–IV рівнів акредитації та може бути використаний біологічними
факультетами університетів, спеціалістами Державного центру охорони
родючості ґрунтів та якості сільськогосподарської продукції**



**Київ
2005**

УДК 631.8(075.8)
ББК 40.4я73
А26

Затверджено Міністерством освіти і науки як підручник для викладачів і студентів агрономічних спеціальностей вищих навчальних закладів II–IV рівнів акредитації та може бути використаний біологічними факультетами університетів, спеціалістами Державного центру охорони родючості ґрунтів та якості сільськогосподарської продукції (лист №14/18.2-1414 від 23.06.2004 р.)

За редакцією академіка УААН, технологічної кібернетики та Нью-Йоркської академії, лауреата премії ім. Прянишникова та Державної премії в галузі науки і техніки, заслуженого працівника вищої школи України **М.М. Городнього**

Рецензенти:

Кавецький В.М., професор (Інститут екології і токсикології ім. Л.І. Медведя МОЗ України, м. Київ);

Надточій П.П., професор (Житомирський агроекологічний університет).

A26 **Агрохімічний аналіз:** Підручник / М.М. Городній, А.П. Лісовал, А.В. Бикін та ін. / За ред. М.М. Городнього. – 2-ге видання. – К.: Арістей, 2005. – 476 с.
ISBN 966-8458-40-0

Вперше на сучасному рівні методи визначення якісної оцінки ґрунтів, рослин, добрив у системі ґрунт – рослина – добриво викладено відповідно до державних стандартів та нормативних документів. Наведено методи визначення якості продукції рослинництва. Значна увага приділена роботі в лабораторії та на сучасних приладах. Приведена методика статистичної обробки результатів аналізу лабораторних та польових досліджень із використанням комп'ютерної техніки. Окремим розділом, в зв'язку із входженням держави в SOT, приводяться аналізи ґрунту, рослин та добрив, що використовуються країнами Європи.

Для студентів сільськогосподарських вузів з агрономічних спеціальностей, біологічних факультетів університетів та спеціалістів АПК.

УДК 631.8(075.8)
ББК 40.4я73

ISBN 966-8458-40-0

© М.М. Городній, А.П. Лісовал,
А.В. Бикін та ін., 2005
© Арістей, 2005

ЗМІСТ

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА.....	12
Деякі вказівки з техніки виконання лабораторних робіт	12
Хімічні реактиви та вимоги до них.	13
Миття та сушіння посуду	15
Спеціальний посуд та пристосування	17
Зважування речовин	20
Відбирання, подрібнення та підготовка зразків для аналізу	22
Розчини та їх приготування	25
Осадження з розчинів та фільтрування	34
Види і методи аналізу, що використовуються в агрохімічних дослідженнях	36
Біологічні методи досліджень	37
Бактеріологічні методи	38
Лабораторні методи аналізу	38
Деякі фізико-хімічні методи досліджень.....	41
Фотометричний аналіз.....	41
Атомна спектрофотометрія.....	48
Полуменево-фотометричний метод.....	57
Розсіювання світла	58
Рефрактометричний аналіз.....	60
Поляриметричний аналіз.....	61
Хроматографія	62
Потенціометричний метод	66
Методи визначення концентрації елементів у розчинах	68
Статистична обробка результатів досліджень	73
Похибки вимірювань, методи їх оцінки і критерії якості вимірювань.	73
Обробка результатів польового дослідження.....	80
Основні методи математичної обробки експериментальних даних.....	83
Обробка аналітичних результатів дослідження	85
Запис цифрових даних.	86
Модульно-рейтинговий принцип виконання лабораторних занять з курсу агрохімії.....	87
Техніка безпеки при проведенні лабораторних робіт	89
Правила користування і робота з хімічними реактивами	89
Запобіжні заходи при роботі зі скляним посудом	89
Правила користування газом	89
Правила користування електрообладнанням	90
Надання першої допомоги	90
При ураженні електрострумом.....	90
При отруєннях	90
При опіках	91
При пораненнях і порізах.....	91

РОЗДІЛ 2. МОНІТОРИНГ ЯКОСТІ ҐРУНТІВ	92
Моніторинг ґрунтів та його складові	92
Програма моніторингу земель	93
Методи аналізу ґрунтів	101
Методи визначення макроелементів.....	102
Методи визначення мікроелементів.....	111
Хімічні, фізичні і біологічні властивості, які впливають на доступність поживних речовин	115
Аналіз ґрунту з метою моніторингу якості навколишнього середовища	120
Принципи і цілі аналізів ґрунту з метою моніторингу якості навколишнього середовища	120
Аналіз ґрунту на потенційну небезпечність макроелементів.....	120
Методи аналізу потенційно токсичних мікроелементів	123
Контроль за накопиченням важких металів у ґрунті та рослинах.....	125
Закономірності розподілу і поведінки металів у ґрунті	127
Надходження важких металів у рослини та їх фітотоксичність	132
Нормування вмісту важких металів.....	135
Способи детоксикації важких металів техногенно накопичених у ґрунті	136
Токсична дія важких металів.....	137
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ҐРУНТУ	142
Фізико-хімічні і агрохімічні властивості ґрунту	142
Відбір зразків ґрунту і підготовка їх до аналізу	143
Відбір зразків в умовах польового дослідження	143
Відбір зразків при агрохімічному обстеженні ґрунтів.	143
Відбір зразків ґрунту з розрізу (на прикладі дерново-підзолистого ґрунту).	145
Підготовка зразків для масових аналізів.....	145
Визначення вологості ґрунту.....	145
Визначення польової вологості ґрунту.....	146
Визначення гігроскопічної вологи ґрунту.	147
Визначення запасу вологи в ґрунті.....	148
Визначення запасу продуктивної вологи	149
Оцінка фізико-хімічних властивостей ґрунту.....	149
Визначення потреби у вапнуванні кислих ґрунтів.	150
Визначення кислотності ґрунту.....	152
Визначення рН водної витяжки.....	153
Визначення рН сольової витяжки	154
Визначення в ґрунті обмінної кислотності і рухомого алюмінію за методом Соколова	155
Визначення обмінних катіонів кальцію і магнію трилонометричним методом.....	157
Визначення вмісту рухомого алюмінію	158
Визначення гідролітичної кислотності за методом Каппена	159
Визначення гідролітичної кислотності за Каппеном потенціалометричним методом	161

Визначення суми ввібраних основ за методом Каппена-Гільковиця	161
Визначення ступеня насичення ґрунту основами	163
Визначення вбирної здатності ґрунту	163
Визначення ємності поглинання ґрунтів за методом Бобко-Аскіназі-Альошина в модифікації ЦІНАО	164
Атомно-абсорбційне визначення обмінного кальцію і обмінного (рухомого) магнію методом ЦІНАО	166
Визначення потреби в гіпсуванні ґрунтів	169
Визначення обмінного натрію в ґрунті	170
Визначення ступеня солонцюватості ґрунтів	171
Оцінка агрохімічних властивостей ґрунту	171
Визначення вмісту гумусу за методом Тюріна в модифікації Сімакова	171
Визначення вмісту гумусу за методом Тюріна з використанням фотоколориметричного методу	173
Визначення вмісту гумусу в чорноземних ґрунтах за методом С.Г. Самохвалова, В.Г. Прижукової, М.М. Арсенєва, Ю.Г. Сазонова	175
Визначення сполук азоту в ґрунті	177
Визначення вмісту загального азоту в ґрунті за методом К'ельдаля	179
Визначення вмісту загального азоту в ґрунті за допомогою інфрачервоного аналізатора "Neotec 4250"	180
Визначення вмісту загального азоту в ґрунті за методом Іодльбауера	181
Колориметричний метод визначення загального азоту з реактивом Несслера	182
Феноловий метод визначення загального азоту	183
Визначення вмісту легкогідролізованого азоту в ґрунті за методом Тюріна і Кононової	184
Визначення вмісту легкогідролізованого азоту в карбонатних ґрунтах за методом Шлавицької	188
Визначення вмісту лужногідролізованого азоту в ґрунті за методом Корнфілда	190
Визначення вмісту амонійного азоту в ґрунті за допомогою реактиву Несслера	192
Визначення вмісту нітратного азоту в ґрунті з дисульфогеноловою кислотою за методом Грандваль-Ляжу	193
Визначення вмісту нітратів у ґрунті за допомогою іонселективних електродів	194
Визначення нітритів у водній витяжці з альфанафтиламином і сульфаніловою кислотою	196
Визначення нітрифікаційної здатності ґрунту за методом Кравкова	197
Визначення вмісту обмінного амонію і нітратів у ґрунті з однієї витяжки	198
Визначення фіксованого амонію в ґрунті за методом Могільовкіної	201
Визначення фракційного складу сполук азоту за методом Шконде і Корольової	202
Визначення сполук фосфору в ґрунті	204
Визначення загального вмісту фосфору в ґрунті	206
Визначення загального фосфору органічних і мінеральних сполук	208
Визначення вмісту рухомих сполук фосфору в ґрунті за методом Кірсанова	208
Визначення вмісту рухомих сполук фосфору за методом Труога	210

Визначення вмісту рухомих сполук фосфору за методом Чирікова	211
Визначення вмісту рухомих сполук фосфору в карбонатних ґрунтах за методом Мачигіна	213
Визначення вмісту рухомих сполук фосфору в карбонатних ґрунтах за методом Олсена.....	215
Визначення вмісту рухомих сполук фосфору в ґрунті за методом Брейя і Куртца.....	216
Визначення ступеня рухомості фосфатів	217
Визначення ступеня рухомості фосфатів у ґрунті за методом Карпінського і Зам'ятіної	218
Визначення ступеня рухомості фосфатів у ґрунті за методом Скофілда.....	219
Визначення фракційного складу мінеральних сполук фосфору в ґрунті за методом Гінзбург-Лебедевої.....	219
Визначення сірки в ґрунтах	224
Визначення загального вмісту сірки гравіметричним методом	225
Визначення рухомої сірки.....	226
Визначення вмісту калію в ґрунті.....	227
Визначення загального вмісту калію в ґрунті за методом Сміта	229
Визначення вмісту обмінного калію в ґрунті за методом Маслової	231
Визначення вмісту обмінного калію в карбонатних ґрунтах за методом Протасова	232
Визначення водорозчинної форми калію	233
Визначення ступеня рухомості обмінного калію	233
Визначення ступеня рухомості обмінного калію за методом ВІДА	234
Визначення обмінних катіонів кальцію і магнію трилометричним методом.....	235
Методи визначення сполук фосфору і калію в одній наважці ґрунту	237
Визначення вмісту рухомих сполук фосфору і калію в ґрунті за методом Кірсанова в модифікації ЦІНАО	237
Визначення вмісту рухомих сполук фосфору і калію в ґрунті за методом Чирікова в модифікації ЦІНАО	239
Визначення вмісту рухомих сполук фосфору і калію в ґрунті за методом Мачигіна в модифікації ЦІНАО	241
Водна витяжка	243
Якісне визначення засоленості ґрунту.....	244
Аналіз водної витяжки	244
Визначення карбонат-іонів CO_3^{2-} і гідрокарбонат-іонів HCO_3^-	244
Визначення хлорид-іонів Cl^-	245
Визначення вмісту фосфору.....	246
Визначення іонів Ca^{2+} і суми Ca^{2+} і Mg^{2+} трилометричним методом	246
Визначення іонів Na^+ і K^+	246
Гравіметричний метод визначення сульфат-іонів SO_4^{2-}	246
Визначення загальної суми водорозчинних речовин (сухий залишок)	247
Мікроелементи в ґрунті	248
Визначення вмісту рухомих форм сполук важких металів у ґрунті	250
Визначення вмісту рухомого марганцю в ґрунті за методом Крупського-Александрової.....	250

Визначення вмісту марганцю в ґрунті атомно-абсорбційним методом	252
Визначення вмісту рухомих форм міді в ґрунті за методом Рінккіса у присутності диетилдитіокарбамату свинцю	253
Визначення вмісту міді в ґрунті атомно-абсорбційним методом	255
Визначення вмісту бору в ґрунті за методом Рінккіса	256
Визначення рухомих форм бору в ґрунтах (за методом Х.М. Починка)	258
Розкладання ґрунту сірчаною, азотною і хлорною кислотою для визначення вмісту молібдену	259
Підготовка ґрунтової витяжки для визначення молібдену за Бергманом	259
Визначення вмісту рухомих сполук молібдену за методом Грігга	259
Агрохімічний паспорт	261
Біологічна активність ґрунту	262
Підготовка ґрунту до визначення ферментів	263
Визначення нітрифікаційної здатності ґрунту за методом Ваксмана	263
Методи визначення інтенсивності дихання ґрунту	264
Визначення інтенсивності виділення вуглекислого газу з ґрунту за методом Галстяна	265
Пероксидаза	265
Дегідрогенази	266
Нітратредуктаза	267
Фериредуктаза	268
Протеази	269
Уреаза	270
Фосфатази	271
 РОЗДІЛ 4. АНАЛІЗ РОСЛИН	 273
Відбір і підготовка зразків до аналізу	273
Вихідний зразок	274
Середня проба	274
Аналітична проба	274
Термічна фіксація рослинного матеріалу	275
Фіксація парою	275
Заморожування рослинного матеріалу	276
Ліофілізація матеріалу	276
Обробка рослин органічними розчинниками	276
Визначення вологи в рослинному матеріалі	276
Визначення вологи і сухої речовини в рослинному матеріалі термогравіметричним методом	277
Визначення гігроскопічної вологи і сухої речовини в повітряно-сухому матеріалі	278
Визначення сухої речовини рефрактометром дисперсійним РДУ	278
Озолення рослинного матеріалу	279
Визначення вмісту "сирої" золи	280
Сухе озолення	280
Мокре озолення	281
Мокре озолення рослинного матеріалу за методом К'єльдаля.	281

Озолення рослинного матеріалу за методом К. Гінзбург та ін.	282
Мокре озолення рослинного матеріалу за методом В.Т. Куркаєва.....	283
Визначення вмісту азоту в рослинах.....	283
Визначення загального вмісту азоту в рослинному матеріалі за методом К'ельдаля.....	285
Мікрометод визначення азоту.....	287
Визначення вмісту сполук азоту в рослинах фотометричним методом з реактивом Несслера	290
Визначення вмісту нітратного азоту в рослинах фотометричним методом за Х. Починком	291
Визначення вмісту нітратів за допомогою іонселективних електродів	293
Визначення вмісту фосфору в рослинах.....	298
Визначення вмісту фосфору в рослинах фотометрично за методом Деніже в модифікації А. Левицького.....	299
Визначення фракційного складу фосфорних сполук у рослинах (за методом Соколова)	299
Визначення вмісту калію в рослинах	302
Визначення вмісту калію в рослинах за допомогою полуменевого фотометра.....	303
Визначення вмісту натрію в рослинах за допомогою полуменевого фотометра	303
Визначення кальцію комплексометричним методом.....	304
Визначення суми кальцію і магнію комплексометричним методом.....	305
Визначення вмісту мікроелементів в рослинах	307
Визначення марганцю персульфатним методом.....	307
Визначення молібдену в рослинному матеріалі	308
Визначення вмісту цинку в рослинах дитизоновим методом.....	310
Визначення вмісту міді в рослинному матеріалі	312
Визначення сірки в ґрунті та рослинах (Р.Х. Айдинян, М.С. Іванова, Т.Г. Соловйов).....	313
Визначення якості продукції рослинництва	315
Визначення вмісту білкового азоту в рослинах за методом Барнштейна	315
Визначення вмісту “сирого” протеїну (прискорений метод)	317
Визначення білка (“сирого” протеїну) на приладі системи Кьельтек-Авто-1030-Аналізатор (фірми “Текатор”, Швеція).	320
Визначення показників якості в зерні сільськогосподарських культур за допомогою “Infratek 1225”	326
Визначення фракційного складу білків (за методом М.В. Козлова та М.М. Городнього).....	328
Визначення амінокислотного складу білків	330
Кількісне визначення вмісту вільних амінокислот.....	331
Методи визначення кількості та якості клейковини.....	335
Визначення вмісту клейковини в борошні пшениці і тритикале за допомогою “Глютоматіка”	336
Загальноприйнятий метод визначення вмісту клейковини	337
Визначення вмісту клейковини в зерні пшениці та тритикале	338
Визначення якості клейковини на ВДК-1	339
Метод визначення вмісту сирої клейковини в пшеничному борошні	340

Визначення вологості, білка, клейковини, крохмалю, зольності, жиру методом інфрачервоної спектроскопії	342
Визначення вмісту шкідливого азоту в цукрових буряках фотометричним методом	343
Визначення вмісту сахарів у рослинах.....	344
Визначення вмісту сахарів за методом Бертрана.....	345
Визначення вмісту глюкози, фруктози та сахарози в рослинах із однієї наважки за методом Х. Починка	351
Оптичний метод визначення сахарози в цукрових буряках	355
Визначення доброякісності нормального очищеного соку цукрових буряків і технологічного виходу цукру за методом Силіна.....	357
Визначення вмісту крохмалю методом кислотного гідролізу	359
Антроновий метод визначення цукрів і крохмалю	360
Визначення вітаміну С (аскорбінової кислоти)	361
Визначення каротину (провітаміну А).....	365
Визначення загальної кислотності плодів і овочів	367
Визначення “сирої” клітковини за методом Геннеберга й Штомана.....	368
Визначення вмісту “сирого” жиру в рослинах методом знежиреного залишку	370
Визначення жиру по масі сухого знежиреного залишку за С.В. Рушковським	372
Визначення жиру на приладі “SOXTEC SYSTEM”	372
Визначення компонентів та показників якості жиру (олії).....	373
Газохроматографічний метод визначення жирокислотного складу олії в насінні ріпаку, гірчиці, свиріпи, соняшнику	374
Визначення кислотного числа	375
Визначення йодного числа (за методом Гануса)	376
Визначення йодного числа олії (рефрактометричний метод).....	377
Визначення пероксидного числа	378
Визначення числа омилення.....	378
Газохроматографічний метод визначення жирнокислотного складу олії насіння ріпаку та суріпиці.	380
Експрес-метод оцінки насіння ріпаку та суріпиці на еруковість.....	380
Експрес-метод відбору насіння ріпаку та суріпиці, придатних для переробки на харчову олію	381
Фізіологічні та біометричні методи досліджень	382
Визначення інтенсивності дихання рослин за допомогою респіраційного апарата проф. І.М. Толмачова.....	382
Кількісне визначення пігментів на спектрофотометрі.....	383
Визначення чистої продуктивності фотосинтезу.....	384
Визначення інтенсивності транспірації (ваговим методом Л.А. Іванова).....	388
Визначення жаростійкості рослин (за методом Ф.Ф. Мацкова)	388
Визначення всисної сили листків за допомогою рефрактометра.....	389
Визначення загальної і робочої адсорбційної поверхні кореневої системи рослин (за методом Сабініна і Колосова)	390
РОЗДІЛ 5. АНАЛІЗ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ	392
Відбір проб мінеральних добрив	393
Визначення фізичних властивостей добрив.....	394

Визначення гранулометричного складу добрива.....	394
Визначення статичної міцності гранул добрива	394
Визначення злежуваності добрива.....	395
Визначення розсипчастості добрив.....	397
Якісний аналіз мінеральних добрив	397
Якісне дослідження мінеральних добрив.....	397
Якісні реакції виявлення окремих іонів.....	399
Кількісний аналіз мінеральних добрив	402
Визначення вмісту води у добривах.....	403
Визначення вмісту гігроскопічної та загальної води висушуванням добрива у сушильній шафі	403
Аналіз азотних добрив.....	404
Визначення масової частки азоту в солях амонію (в амонійній формі формадегідним методом)	408
Визначення вмісту загального азоту в аміачній та амідній формах без відгонки аміаку	410
Визначення вмісту нітратного азоту в добриві титриметричним методом	411
Визначення активної концентрації іонів на іонометрі із застосуванням іоноселективного електрода	412
Визначення вмісту азоту в аміачній воді за допомогою ареометра	413
Аналіз фосфорних добрив	414
Вилучення загального фосфору з добрив солянокислим (азотнокислим) розчином	415
Вилучення засвоюваних сполук фосфору розчином Петермана	418
Вилучення водорозчинних та цитратно-розчинних сполук фосфору з однієї наважки.....	418
Вилучення цитратно-розчинних сполук фосфору.....	419
Вилучення засвоюваних сполук фосфору розчином лимонної кислоти	419
Вилучення засвоюваних сполук фосфору розчином сірчаної кислоти	419
Вилучення засвоюваних сполук фосфору розчином трилону Б.....	420
Вилучення засвоюваного фосфору мурашиною кислотою.....	420
Вилучення водорозчинних сполук фосфору і вільної фосфорної кислоти.....	420
Гравіметричний (магнезіальний) метод визначення вмісту фосфору	421
Диференційний (фотометричний) метод визначення вмісту фосфору за жовтим фосфорнованадієвомолібденовим комплексом	422
Фотометричний метод визначення вмісту фосфору за синім фосфорномолібденовим комплексом	423
Визначення вмісту вільної фосфорної кислоти титриметричним методом	424
Аналіз калійних добрив	425
Ваговий тетрафенілборатний метод визначення вмісту калію в однокомпонентних калійних добривах.	428
Визначення вмісту калію в калійних добривах тартратним методом.....	429
Полуменево-фотометричний метод визначення вмісту калію в однокомпонентних добривах	430
Аналіз комплексних добрив	431
Визначення азоту в комплексних добривах.....	433
Визначення загального азоту (амонійного і амідного з відгонкою аміаку) в комплексних добривах.....	433

Визначення азоту в комплексних добривах (амонійної і амідної форми) гіпохлоридним методом.....	434
Визначення масової долі азоту в амонійній і нітратній формі (метод Деварда).....	435
Визначення фосфору в комплексних добривах	436
Вилучення загального фосфору в комплексних добривах.	436
Вилучення засвоєного фосфору із комплексних добрив розчином трилону Б.	437
Вилучення водорозчинних фосфатів і вільної фосфорної кислоти.....	437
Визначення калію в комплексних добривах	438
Полуменево-фотометричний метод визначення вмісту калію в комплексних добривах.....	438
Визначення загального калію в комплексних добривах тетрафенілборатним методом.....	438
Вивчення властивостей вапнякових і гіпсових матеріалів	439
Аналіз вапнякових матеріалів.....	439
Визначення нейтралізуючої здатності вапнякових добрив	441
Аналіз гіпсу.....	442
Аналіз вмісних матеріалів	443
РОЗДІЛ 6. АНАЛІЗ ОРГАНІЧНИХ ДОБРІВ ТА ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ	448
Загальні вимоги до методів аналізу	448
Визначення масових часток вологи і сухого залишку.....	450
Визначення масової частки золи	451
Визначення загального азоту, фосфору і калію у гної, торфі, компостах, органічних відходах і стоках тваринницьких комплексів.....	451
Визначення загального азоту.....	452
Визначення загального фосфору фотометричним методом	453
Визначення загального калію	454
Визначення амонійного азоту в органічних добривах фотометричним методом за І. Ромашкевичем.....	454
Одночасне визначення загального вмісту вуглецю і азоту в органічних відходах АПК методом Анстета в модифікації Пономарьової і Ніколаєвої.....	455
Визначення коефіцієнта гуміфікації органічної речовини відходів за методом Пономарьової і Ніколаєвої.....	457
ЛІТЕРАТУРА	458
ДОДАТКИ	459

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА

Деякі вказівки з техніки виконання лабораторних робіт

До студентів, які виконують хімічний експеримент, ставляться підвищені вимоги щодо техніки безпеки роботи в лабораторії.

Теоретична підготовка до лабораторного хімічного експерименту є частиною самостійної домашньої роботи студентів. Вона, як правило, включає елементи теорії та записування методик проведення дослідів у лабораторний зошит чи журнал. План експерименту треба добре обмірковувати і погодити з викладачем.

На обкладинці або першій сторінці журналу слід написати прізвище студента, його ініціали, номер групи, назву предмета, що вивчається. Записи в журналі включають: назву роботи та дату її виконання, коротке теоретичне обґрунтування експерименту, умови його виконання, рівняння реакцій, розрахунки результатів, висновки та відповіді на поставлені запитання.

Під час виконання хімічного експерименту слід дотримуватись правил, перелічених нижче:

1. Перед проведенням дослідів скласти план-конспект експерименту.
2. Вживати запобіжних заходів, перелічених в інструкції з техніки безпеки. Виконувати експеримент лише в захисному одязі.
3. Робоче місце в лабораторії (хімічний стіл з покриттям з лінолеуму або оброблений спеціальними речовинами, які надають стійкості проти дії хімічних реактивів) слід тримати в чистоті та порядку. На лабораторному столі можуть бути лише конспекти, письмове приладдя, пристосування для виконання експерименту.
4. При користуванні хімічними реактивами слід дотримуватись таких правил:
 - а) реактиви загального користування не можна довго залишати на своєму робочому місці або перекладати з однієї полиці на іншу;
 - б) всі склянки з розчинами тримати закритими і відкривати їх тільки під час використання;
 - в) сухі реактиви брати лише чистим шпателем, спеціальною ложкою, сухою пробіркою;
 - г) невикористані залишки реактивів забороняється виливати назад у склянки, з яких вони взяті; їх збирають у спеціально призначені для цього склянки;
 - г) при роботі з концентрованими кислотами чи лугами під посудину з ними підкладають пластинки, стійкі проти дії агресивного середовища; якщо розлилася кислота або луг, їх потрібно спочатку засипати піском або витерти ганчіркою, а потім змити залишки водою і, в разі потреби, нейтралізувати це місце;
 - д) для нагрівання розчинів у хімічній лабораторії слід використовувати лише стандартизовані нагрівні прилади: газові пальники Бунзена або Теклю, спиртівки, водяні та піщані бані, муфельні печі (рис. 1.1).
5. Після закінчення роботи кожен студент зобов'язаний прибрати своє робоче місце, вимкнути всі газові та електричні прилади, ретельно вимити посуд і здати його лаборанту.
6. Зміни при проведенні експерименту без дозволу викладача заборонені.

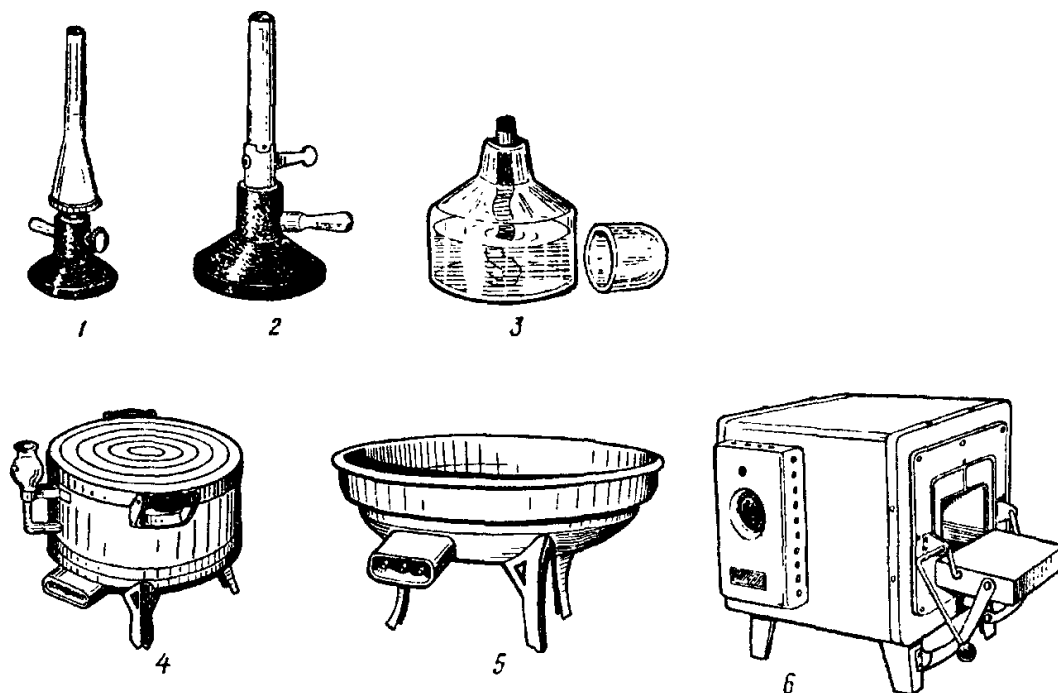


Рис. 1.1. Нагрівні прилади:

1 – газовий пальник Теклю; 2 – газовий пальник Бунзена;
3 – спиртівка; 4 – водяна баня; 5 – піщана баня; 6 – муфельна піч

Хімічні реактиви та вимоги до них

Основною вимогою до хімічних реактивів є їх чистота. При використанні забруднених великою кількістю домішок реактивів результати експерименту виходять неправильними.

За ступенем чистоти хімічні реактиви класифікують на:

- технічні (т.) – вміст домішок понад 2%;
- чисті (ч.) – вміст домішок до 2%;
- чисті для аналізу (ч. д. а.) – вміст домішок до 1%;
- хімічно чисті (х. ч.) – вміст домішок до 0,1%;
- особливо чисті (ос. ч.) – вміст домішок 0,01–0,00001%.

Чистота кожного реактиву регламентується технічними умовами або державним стандартом на нього.

У хімічному аналізі не слід користуватися реактивами без етикеток або тими, для яких не зазначено ступінь їх чистоти. Для приготування стандартних (титрованих) розчинів потрібно використовувати реактиви “ч. д. а.” або “х. ч.”; розчини з наближеною концентрацією (робочі розчини) можна готувати з реактивів марки “ч.”.

Склянки з розчинами реактивів повинні мати етикетку, де вказується формула речовини, її точна або наближена концентрація та дата приготування. Склянки з розчинами реактивів повинні бути герметично закритими.

Зберігають розчини реактивів у шафах, на полицях лабораторних столів. Леткі та з сильним запахом речовини (аміак, сірководень, органічні розчинники та їхні похідні) слід зберігати у витяжній шафі. Деякі реактиви (KI , I_2 , $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $AgNO_3$, $KSCN$, $K_3[Fe(CN)_6]$ тощо), що розкладаються під дією сонячного проміння, потрібно зберігати в склянках з темного скла.

Перелік основних знань та навичок, якими повинен оволодіти дослідник при проведенні лабораторного практикуму з “Агрохімії”

Перелік конкретних вимог до кожної спеціальності викладено у кваліфікаційній характеристиці, затвердженій Міністерством освіти та Міністерством сільського господарства і продовольства України.

У ній для кожної спеціальності наводиться конкретна система знань і вмінь, якими повинен оволодіти студент у процесі навчання у вузі.

Для вирішення завдань щодо поліпшення підготовки спеціалістів, формування у них міцної системи знань, умінь і навичок, розвитку творчих здібностей велике значення має самостійна робота студента. Крім того, єдині підходи щодо вимог до студентів дають змогу використати їх при рейтинговій оцінці знань студента з курсу. Окремо по кожній лабораторній роботі такі конкретні вимоги повинні бути розроблені. Наприклад, по лабораторному заняттю на тему “Визначення доступних рослинам сполук азоту в ґрунті” – потрібно

– *знати*:

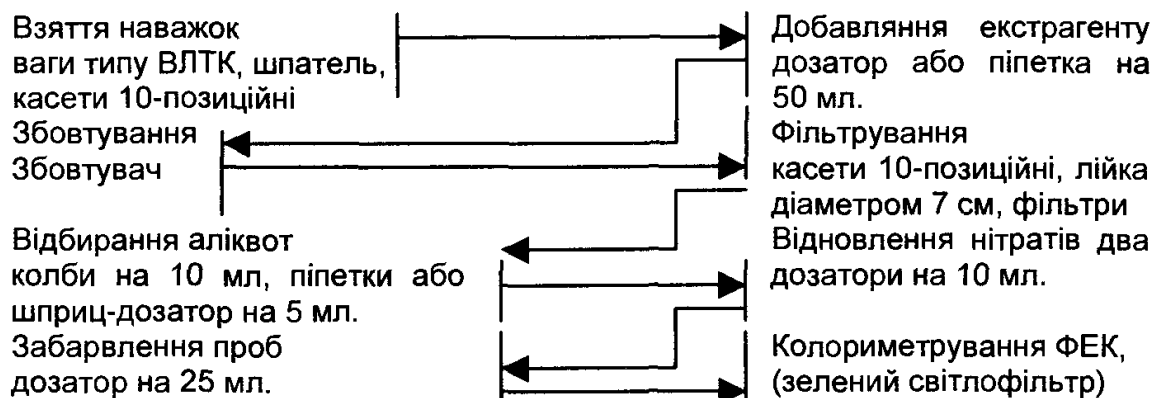
1. Масову частку азоту в земній корі, в орному шарі та в горизонтах по профілю різних генетичних типів ґрунту (%; т/га).
2. Органічні сполуки азоту ґрунту та їх кількість.
3. Мінеральні сполуки азоту ґрунту та їх кількість.
4. Доступні для рослин сполуки азоту ґрунту в даний та в найближчий час.
5. Схему перетворення азотовмісних сполук в ґрунті.
6. Джерела втрат азоту із ґрунту.
7. Форми газоподібних втрат азоту із ґрунту.
8. Джерела надходження азоту в ґрунт.
9. Кругообіг азоту.
10. Значення, принцип і хід визначення доступних сполук азоту в ґрунті.
11. Мати поняття про аналітичну реакцію, реактиви, чутливість та селективність реакції.
12. Вплив на аналітичну реакцію різних факторів (температури, кислотності середовища, концентрації, форми та виду посуду тощо).
13. Використання результатів аналізу.
14. Вміти користуватися відповідними приладами.

– *уміти*:

1. Виконати аналіз ґрунту згідно з стандартом на вміст у ньому:
 - нітратного азоту;
 - амонійного азоту;
 - легкогідролізованого азоту;
 - лугогідролізованого азоту;
 - визначити нітрифікаційну здатність ґрунту;
2. Встановити вміст азоту в ґрунті, норми та дози використання азотних добрив.
3. Правильно підібрати метод визначення доступних форм азоту в ґрунті з використанням стандартних та перспективних методів згідно зі стандартом.
4. Визначити можливі допустимі відхилення результатів аналізу від середнього при повторних визначеннях.
5. Розробити технологічну карту аналізу (табл. 1.1).
6. Оформити результати аналізу у вигляді таблиці (табл. 1.2).

Таблиця 1.1

Технологічна карта визначення нітратів у ґрунті



Таблиця 1.2

Оформлення результатів визначення нітратного азоту в ґрунті

Номер ґрунтового зразка	Назва ґрунту	Маса ґрунту, г		Об'єм, мл		Оптимальна густина	Підрахунок N-NO_3^- за графіком (а), мг	Вологість ґрунту, %	Вміст N-NO_3^- в ґрунті	
		початкова	розрахункова, що взята для аналізу	води для вилучення N-NO_3^-	фільтрату для випарування				мг/100г абсолютно сухого ґрунту	кг/га

Миття та сушіння посуду

У хімічних лабораторіях використовують різноманітний посуд загального призначення (рис. 1.2), матеріал та форма якого зумовлені функціональним призначенням. Підготовка посуду до роботи є важливим етапом; від чистоти посуду залежить точність аналізів.

Перед миттям з посуду видаляють залишки розчинів або осадів, промивають спочатку теплою, а потім холодною водопровідною водою. Забруднені місця протирають щіткою, йоржиком чи скляною паличкою з насадкою з гумової трубки. З цією метою забороняється використовувати пісок та інші абразивні матеріали.

Якщо посуд забруднений жирними речовинами, то до теплої води можна додавали мийні засоби: рідке мило, 30–40%-й розчин лугу, соду, пральні порошки тощо. Для очищення посуду від органічних речовин використовують розчинники: ефір, бензин, толуол, бензол, ацетон, спирт (**Увага! Вони вогнебезпечні**). Для зняття бурих плям оксиду марганцю (IV), оксиду заліза (III) із стінок посуду використовують розчин соляної кислоти або щавлеву кислоту.

Добре очищений та вимитий посуд два-три рази споліскують дистильованою водою. Якщо при перевертанні на внутрішніх стінках не залишається крапель води, а вона збігає плівкою, то посуд вимитий якісно.

Щоб дістати абсолютно чистий посуд, його додатково мють 10%-м розчином хромової суміші (розчин $K_2Cr_2O_7$ у концентрованій H_2SO_4), а потім пропарюють над киплячою водою. Для цього в попередньо вимитий посуд наливають $\sim 3/4$ об'єму хромової суміші, обережно споліскують стінки, зливають хромову суміш у склянку для зберігання. Залишки хромової суміші ретельно змивають великою кількістю води і споліскують посудину дистильованою водою. В разі потреби таку обробку повторюють декілька разів. Ефективність очищення посуду підвищується при збільшенні тривалості контакту з хромовою сумішшю або при її нагріванні до $40-50^\circ C$. (**Увага! Хромово суміш – сильний окислювач і викликає сильні опіки шкіри**). Для миття посуду безпечніше користуватися 5%-м розчином $KMnO_4$ з додаванням H_2SO_4 (краще при $45-50^\circ C$).

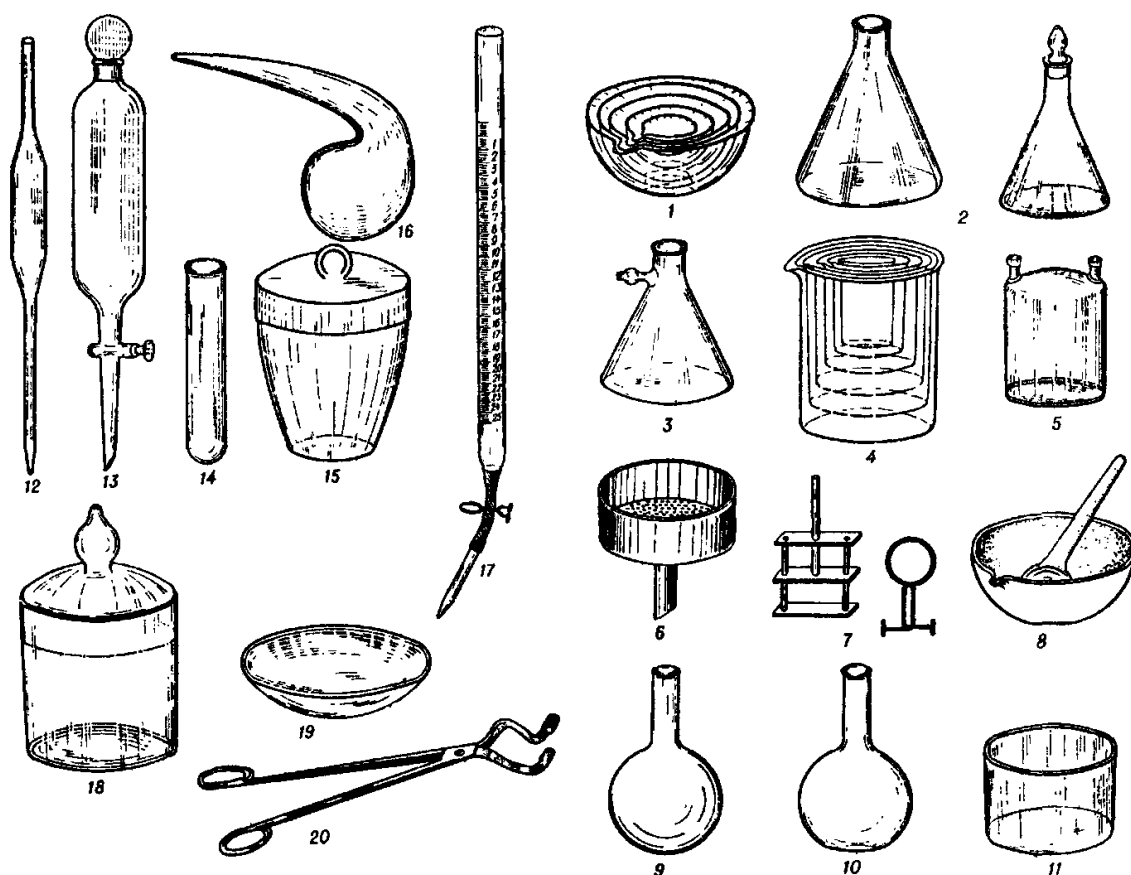


Рис. 1.2. Хімічний посуд та лабораторні пристосування:

- 1 – випарювальні чашки; 2 – колби Ерленмейера; 3 – колба Бунзена; 4 – хімічні стакани;
 5 – склянка Вульфа; 6 – лійка Бюхнера; 7 – затискачі Гофмана та Мора; 8 – фарфорова ступка з товкачиком; 9 – круглодонна колба; 10 – плоскодонна колба; 11 – кристалізатор;
 12 – піпетка; 13 – ділильна лійка; 14 – пробірка; 15 – тигель з кришкою; 16 – реторта;
 17 – бюретка; 18 – бюкс; 19 – годинникове скельце; 20 – тигельні щипці

Вимитий посуд висушують від залишків дистильованої води в сушильній шафі (рис. 1.3) або при звичайній температурі на спеціальній дошці з кілочками чи на аркуші чистого паперу.

Спеціальний посуд та пристосування

Піпетки. Піпетками відмірюють та переносять певні об'єми рідини з однієї посудини в іншу (рис. 1.4).

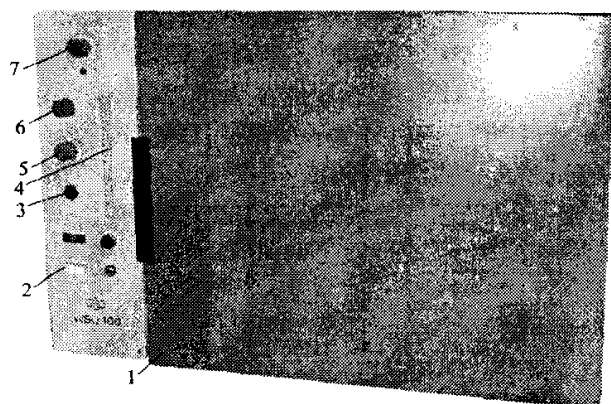


Рис. 1.3. Електрична сушильна шафа WSU100:

- 1 – дверцята; 2 – вимикач;
- 3 – сигнальна лампочка; 4 – термометр;
- 5 – таймер; 6 – перемикач заслінки вентилятора; 7 – рукоятка терморегулятора

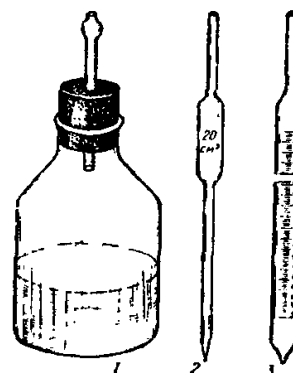


Рис. 1.4. Піпетки:

- 1 – автоматична;
- 2 – Мора;
- 3 – градуйована

Для взяття аліквотного об'єму (фіксована доза) рідини використовують піпетки Мора (від 1 до 100 мл при 20°C) або автоматичні піпетки (0,1–1,0 мл). Для відмірювання змінних об'ємів рідини застосовують градуйовані піпетки.

Перед використанням піпетку мють звичайним способом, споліскують дистильованою водою, а потім розчином, який будуть відмірювати. При виливанні розчину з піпетки його не можна видувати ротом, а потрібно, щоб він вільно стікав із піпетки, кінчиком якої торкаються стінки посудини. Звичайними піпетками не можна відмірювати концентровані розчини лугів, кислот, отруйних речовин, для роботи з ними користуються спеціальними дозаторами, циліндрами.

Після роботи піпетки треба ретельно промити водою.

Бюретки (рис. 1.5) використовують для відмірювання об'ємів робочого розчину, в тому числі і при титруванні. При заповненні та відрахунку об'єму використаного розчину стежать за тим, щоб нижній край меніску рідини (прозорої) збігався з поділкою на шкалі бюретки. Якщо рідина забарвлена, то відлік роблять по верхньому краю меніску; при цьому око повинне бути точно на рівні рідини.

Бюретку наповнюють за допомогою лійки, але стежать, щоб у гумовому затворі бюретки не було повітря. Виконуючи титрування, дотримуються таких правил:

1. Кожне титрування розпочинають з нульової поділки шкали.
2. Випускають розчин із бюретки не дуже швидко (не швидше ніж 3–4 краплі за секунду), інакше він не встигатиме збігати із стінок і відлік виявиться неправильним.
3. Об'єм розчину на одне титрування не повинен перевищувати вмісту бюретки.

Перед та після роботи бюретки слід ретельно мити.

Колби К'ельдаля (рис. 1.6) – круглодонні колби з термостійкого скла з довгою шийкою. Використовують для мокрого озолення органічних речовин.

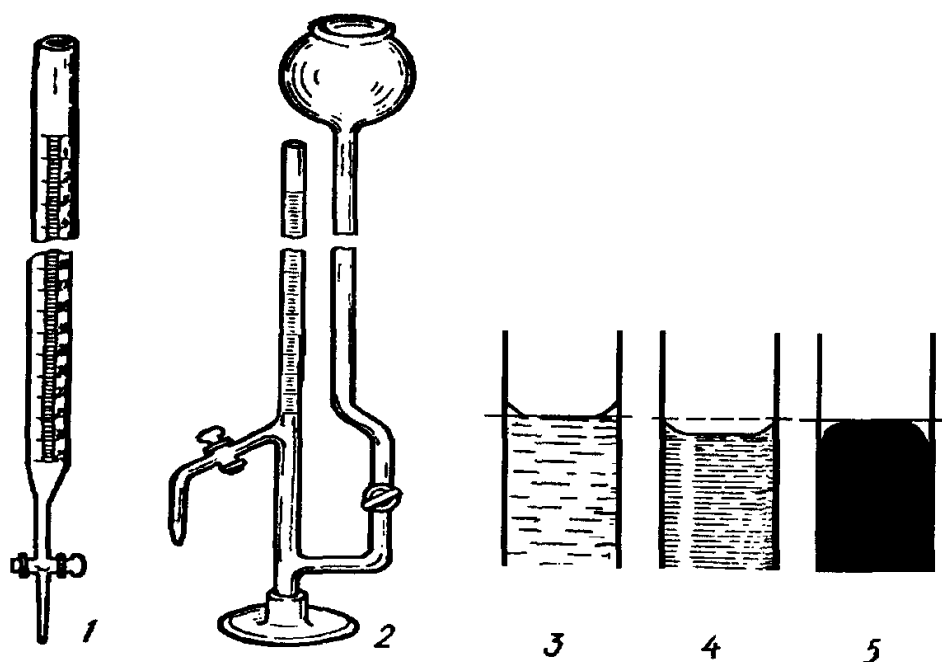


Рис. 1.5. Бюретка (1), мікробюретка з краном (2) та підрахунок об'єму по меніску рідини для прозорих (3), забарвлених розчинів (4) і рідин, що не змочують скло (5)

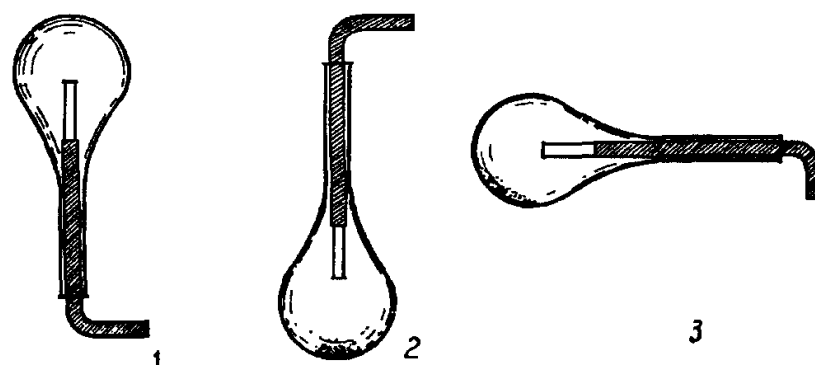


Рис. 1.6. Висипання наважки в колбу К'єльдаля:
1 – введення пробірки в колбу; 2 – висипання наважки в колбу;
3 – виймання порожньої пробірки з колби

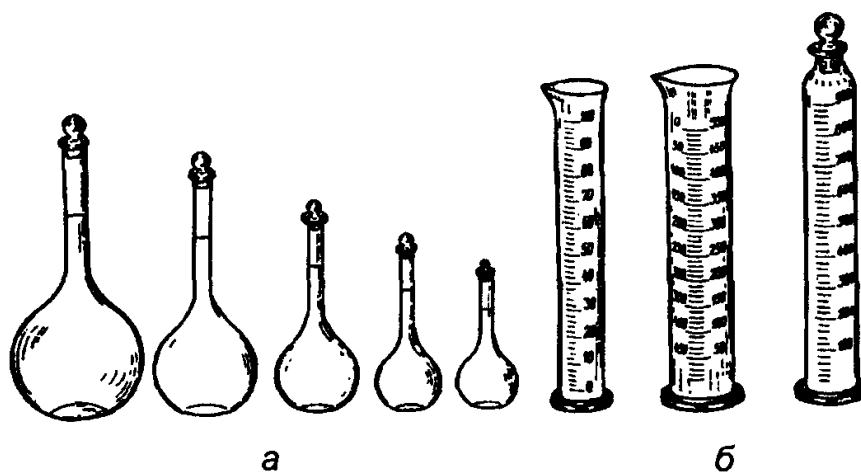


Рис. 1.7. Мірні колби (а) та мірні циліндри (б)

Мірні колби на 5, 10, 25, 100, 200, 250, 500 та 1000 мл використовують для приготування титрованих розчинів або розчинів, які потрібно аналізувати (рис. 1.7, а). При цьому наважку речовини кількісно переносять у мірну колбу, розчиняють і розбавляють водою до певного об'єму, який обмежений круговою рисою на витягнутій шийці колби.

Хімічні воронки використовують для наливання або для фільтрування рідин. Їх верхній діаметр буває від 20 до 300 мм.

Мірні циліндри та мензурки на 5, 10, 20, 50, 100, 250, 500, 1000 та 2000 мл використовують для вимірювання об'єму рідини з невисокою точністю (рис. 1.7, б).

Промивалки (рис. 1.8) використовують для промивання осадів на фільтрі або для змивання наважки речовини в колбу.

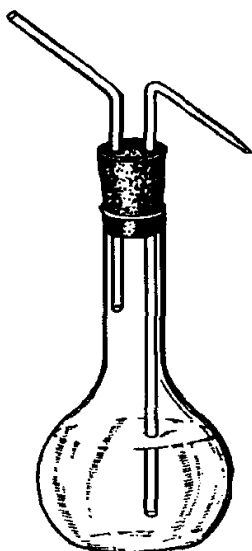


Рис. 1.8. Промивалка

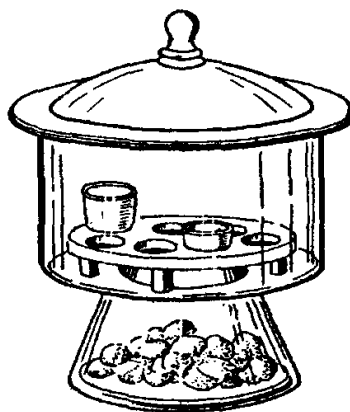


Рис. 1.9. Ексикатор

Чашки, стакани та тиглі з фарфору чи платини призначені для нагрівання розчинів з різною метою. Наприклад, випарювання розчинів зручно проводити у чашці, випарювання з наступним прожарюванням залишку – у тиглях, розбавлення концентрованої сірчаної кислоти – у фарфоровому стакані.

Ексикатори (рис. 1.9) – посудини з притертою кришкою – використовують для охолодження та зберігання тиглів, бюксів до їх зважування. Для поглинання вологи на дно ексикатора кладуть плавлений хлорид кальцію або силікагель.

Хлоркальцієві трубки використовують для поглинання вуглекислого газу з повітря розчином, який не може бути повністю ізольованим від навколишнього середовища.

Штативи з набором кілець, затискачів, муфт тощо використовують для закріплення бюреток, лійок, колб, стаканів, монтажу пристосувань для різних хімічних дослідів.

Пробірки із скла використовують для проведення якісних реакцій. Бувають конічні пробірки для центрифугування суспензій, мірні пробірки для відмірювання об'єму реагентів та пробірки з пробками для зберігання зразків.

Нанесення написів на посуді виконують спеціальними восковими або планерними олівцями. Написи на скляних стаканах та колбах у спеціально зашліфованих місцях

наносять графітовим олівцем. На фарфоровому посуді написи наносять розчином FeCl_3 з наступним його нагріванням.

Зважування речовин

Для визначення маси речовини в хімічній лабораторії використовують технічні, електричні квадрантні, аналітичні та торсійні ваги. Якщо зважування проводять з точністю до 0,01 г, використовують технічні або електричні квадрантні терези. Для зважування з точністю до 0,0001 або 0,00001 г слід користуватися аналітичними або електронними терезами. За допомогою торсійних вагів зважують з точністю до 0,001 г.

Набір важків для зважування входить до комплекту терезів. Беруть окремі важки лише пінцетом, зберігають їх у спеціальному футлярі, щоб захистити від бруду та корозії.

Терези бажано встановлювати в окремій кімнаті на рівній поверхні, яка не може вібрувати; їх потрібно захищати від різких коливань температури та дії прямого сонячного проміння.

На технічних та аналітичних терезах (рис. 1.10) масу речовини визначають за допомогою коромисла, яке коливається на тригранній призмі. Підіймають коромисло на призмі (вмикають терези) або опускають його на опори (вимикають терези) за допомогою аретира. На кінцях коромисла на призмах за допомогою підвісок закріплені чашки для зважування. В аналітичних терезах між коромислом та чашками додатково вміщені демпфери (повітряні гальма). Крім того, в аналітичних терезах справа від коромисла розміщене пристосування у вигляді двох градуйованих лімбів (кілець) для подачі на коромисло важків малої маси (від 0,1 до 0,9 г – зовнішній лімб, від 0,01 до 0,09 г – внутрішній лімб). На передній частині біля основи аналітичних терезів розміщений окуляр вейтографа, який засвічується при вмиканні аретира. На ньому нанесена нульова поділka, за допомогою якої на шкалі вейтографа індикуються одиниці маси речовини величиною 0,001–0,009 г та 0,0001–0,0009 г. Вище аретира зовні терезів виведений шунт для зміщення окуляра вейтографа з метою встановлення умовної нульової точки терезів.

Електричні квадрантні терези типу ВЛТ-500 або електронні мають одну чашку для зважування; зовні виведені рукоятки для встановлення нульової позначки, зміни маси важків та індикації точки рівноваги.

Загальні правила зважування на терезах:

1. Готові до роботи терези повинні бути встановлені суворо вертикально за допомогою гвинтів, що знаходяться на ніжках опори.
2. Щоб запобігти псуванню терезів, не дозволяється класти на їх шальки речовини або важки у ввімкненому стані.
3. Перед зважуванням на аналітичних терезах бажано масу досліджуваного предмета визначити на технічних або електричних квадрантних терезах.
4. Перед зважуванням потрібно перевірити чистоту шальок терезів та їх рівновагу в ненавантаженому стані, тобто визначити нульову точку.
5. Відлічувати покази потрібно при зачинених дверцях терезів після припинення коливань коромисла.
6. При зважуванні досліджуваний об'єкт кладуть на ліву шальку терезів, а важки – на праву, розміщуючи їх у центрі шальки.
7. Забороняється класти мокрі або брудні предмети, розсипати або розливати реактиви на шальках або в шафі терезів.

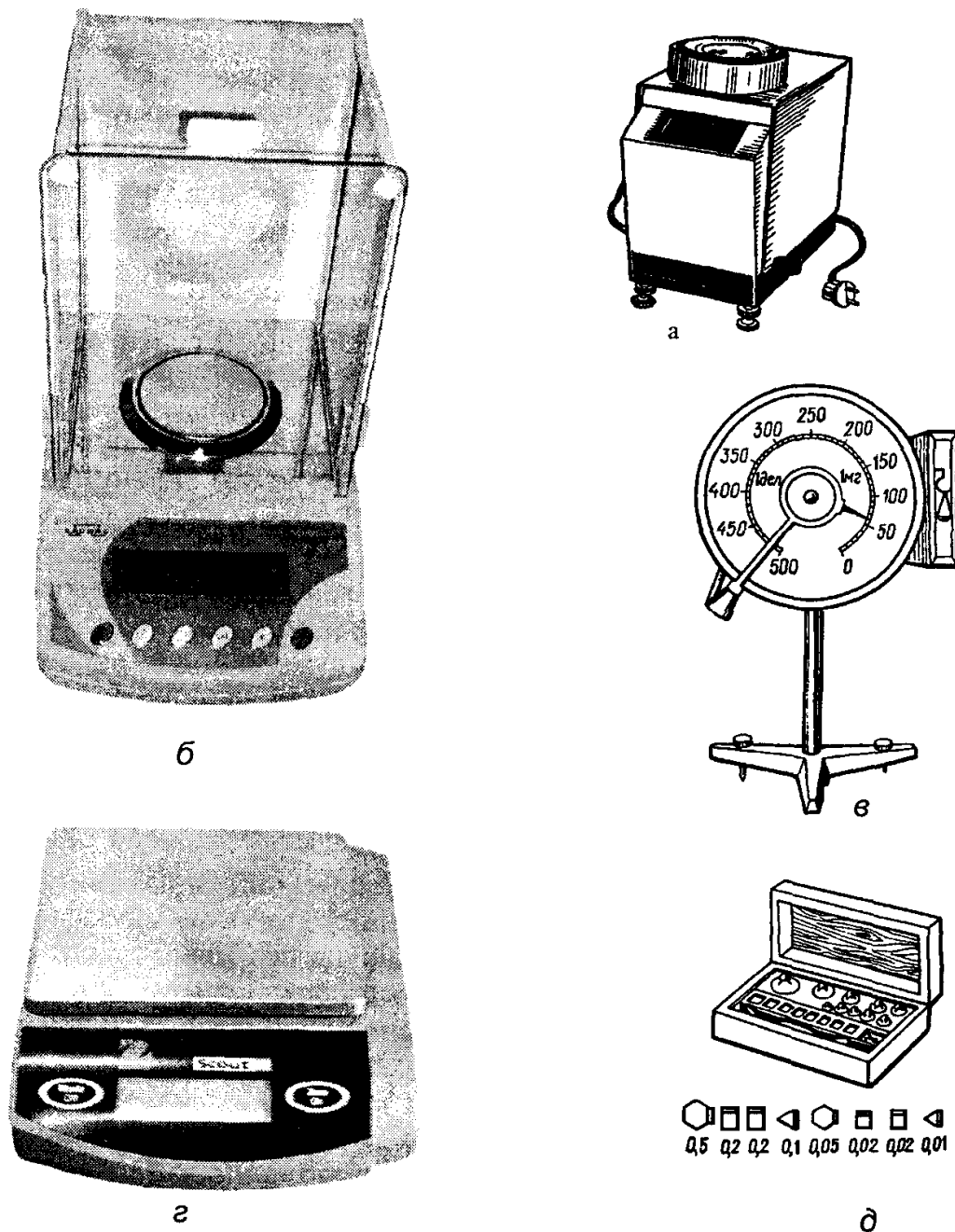


Рис. 1.10. Терези:

а – технічні; б – електронні аналітичні; в – торсійні;
г – електронні технічні; д – різноважки

8. Не дозволяється зважування реактивів, ґрунту, добрив, рослин безпосередньо на шальці терезів або на папері. Зважують їх у бюксі, тиглі або на годинниковому скельці. Гігроскопічні речовини, леткі рідини дозволяється зважувати лише в герметично закритому бюксі.

9. Не можна зважувати гарячі або сильно охолоджені предмети. Зважуваний об'єкт повинен не менше 20 хв попередньо знаходитися в ексикаторі.

10. Для захисту від пилу і корозії важки слід зберігати в закритому футлярі, брати лише пінцетом (руками забороняється).

11. Аретир потрібно опускати повільно й обережно, повертаючи ручку до упору.

12. Не навантажувати терези понад передбачену для них граничну масу.

13. Результати зважування записують відразу ж у робочий журнал; записи на окремих папірцях робити не дозволяється.

14. Після закінчення зважування потрібно повністю розвантажити терези.

15. При виконанні декількох зважувань протягом одного аналізу слід користуватися одними й тими самими терезами.

16. При виявленні несправності терезів не слід лагодити їх самостійно, а потрібно звернутися до викладача або лаборанта.

Відбирання, подрібнення та підготовка зразків для аналізу

Для агрохімічного аналізу зразки ґрунту, рослин або добрив подрібнюють і відбирають із них середню пробу.

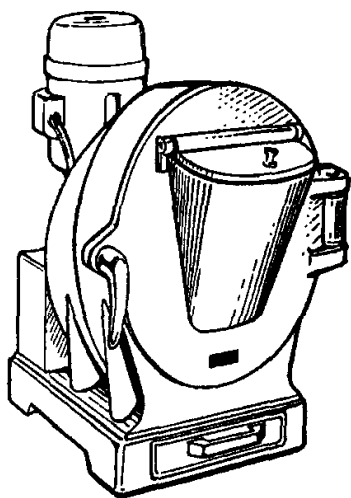


Рис. 1.11. Подрібнювач ґрунтових проб ПГП

Великі кристали або шматки досліджуваних речовин спочатку розбивають молотком, попередньо загорнувши їх у цупкий папір або тканину. Потім розтирають зразки на дрібний порошок у металічних, фарфорових або агатових ступках товчачиком або за допомогою спеціальних лабораторних млинок (рис. 1.11).

Для подрібнення дуже твердих речовин використовують металічні ступки; для спеціальних аналізів (наприклад, гумусу в ґрунті) зразки розтирають в агатових ступках.

Шкідливі та їдкі речовини подрібнюють лише у витяжній шафі.

Рослини попередньо подрібнюють ножицями, а потім розмелюють у лабораторному млинку.

Ступінь подрібнення повітряно-сухого матеріалу має бути таким, щоб ґрунт проходив крізь сито з отворами діаметром 1 мм, а рослинний матеріал – 0,25 мм.

Необхідною умовою для правильної хімічної характеристики насіння, зерна, плодів, коріння, листя тощо за малою наважкою речовини є правильне відбирання проби та її підготовка до аналізу.

В агрохімічному аналізі розрізняють три види проб: *попередню*, *середню* (лабораторну) та *аналітичну*.

Попередню пробу відбирають безпосередньо в полі, на складі добрив, у гноєсховищі тощо за спеціальними правилами, наведеними в інструкціях або стандартах.

Методика складання зразків залежить від об'єкта досліджень. Загальним є те, що до зразка потрібно включити якомога більшу кількість рослин або їх частин, але водночас проби не повинні бути надто громіздкими. Тому для кожної культури або групи культур встановлюють мінімальні розміри зразків; для ґрунту та добрив – мінімальну їх масу.

Відбирання зразків проводять при хорошій погоді вранці, до настання спеки, або в кінці дня (завжди в один час). Умови відбирання зразків повинні бути однаковими в усіх варіантах.

Кожен зразок зберігається в коробці або мішечку, які повинні мати чітко заповнену етикетку.

Середню пробу готують з попереднього зразка. Для цього пробу рослини розділяють на окремі органи: коріння, листя, зерно; в разі потреби зважують і визначають їх

масове співвідношення. Потім грубо подрібнюють ножицями або ножем, добре змішують і відбирають квадратуванням або в окремих місцях середню пробу. Краще це робити, розстеливши речовину тонким шаром на склі або фанері.

Із середньої проби сирого матеріалу відбирають зразки для визначення абсолютно сухої речовини, цукристості та деяких інших показників.

Для підготовки до хімічного аналізу зразки середньої проби розкладають на чистій підкладці тонким шаром і висушують при кімнатній температурі або при нагріванні до 50–60°C до ламкого (крихкого) стану.

Готовий середній зразок повинен бути подрібнений так, щоб ґрунт просіювався крізь сито з діаметром отворів 1 мм, а подрібнені рослини – 0,25 мм (рис. 1.12).

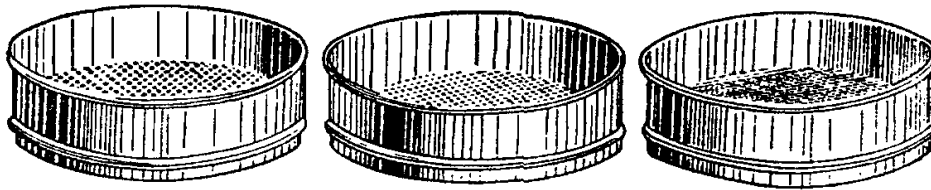


Рис. 1.12. Сита для просіювання ґрунту

Аналітичну пробу відбирають із повітряно-сухої середньої проби. Роблять це так: подрібнений матеріал розподіляють тонким рівномірним шаром на пергаментному папері у вигляді квадрата, який діагоналями поділяють на 4 трикутники (рис. 1.13), з двох протилежних трикутників матеріал відкидають. Залишок старанно перемішують і знову рівномірно розподіляють на папері; операцію повторюють доти, доки на пергаментному папері залишиться стільки речовини, скільки потрібно для аналітичної проби. Її переносять у склянку з притертою пробкою і зберігають протягом тривалого часу, використовуючи для аналізу.

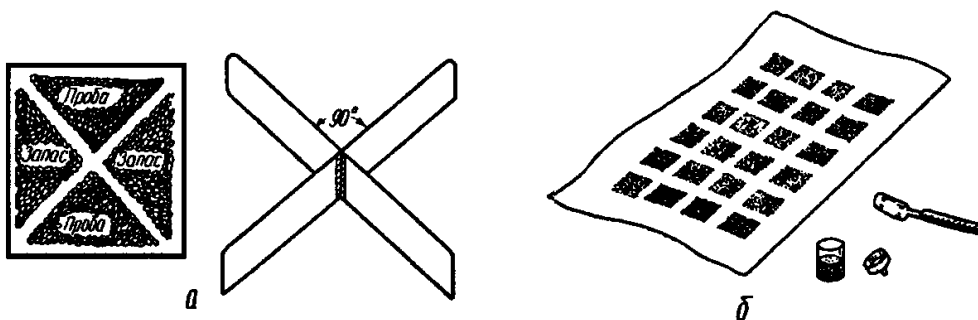


Рис. 1.13. Відбирання лабораторної та аналітичної проб ґрунтового матеріалу квадратуванням (а) та діленням на квадрати (б)

Маса аналітичної проби рослин від 50 до кількох сотень грамів, ґрунту – від 200 г до 1 кг, добрив – 100–200 г.

Зберігають зразки протягом 10 місяців у провітрюваному приміщенні в закритих картонних, полімерних чи бляшаних коробках.

При відбиранні наважок аналітичну пробу ще раз ретельно перемішують, щоб виключити можливість розшарування часточок за розмірами та масою.

Зразки одного виду продукції (наприклад, корені, зерно, листя) з усіх варіантів досліді слід аналізувати одночасно.

Оскільки правильне відбирання зразків має дуже велике значення для одержання об'єктивних даних хімічного аналізу, наводимо кілька прикладів складання проб з різних досліджуваних об'єктів.

1. Відбирання цукрових буряків для аналізу. У полі по діагоналі ділянки натягають шнур і відбирають на п'яти рядках по чотири рослини (через 1–3 рядки). Таку саму операцію повторюють і вздовж другої діагоналі. Всього відбирають 40 рослин, викопуючи їх лопатою та струшуючи ґрунт. Зразок складають у вологий мішок з етикеткою.

У лабораторії коренеплоди очищають від ґрунту, відокремлюють гичку і визначають їх масу.

Органи рослин, взяті для досліджень, аналізують у свіжому або сухому вигляді. Для цього листові пластинки або черешки подрібнюють гострим ножем, щоб запобігти видавлюванню соку. Маса свіжої середньої проби становить 250–300 г, сухої – 25–50 г.

Коренеплоди обережно мийуть, не залишаючи у воді, щоб запобігти втратам цукру, витирають і провітрюють. Зберігати їх можна протягом 5–7 діб немитими в поліетиленових мішках при 1–5°C.

Для аналізу коренеплоди подрібнюють на механічній або ручній тертушці, вирізаючи вздовж усього коренеплоду сегмент, що досягає його серцевини. Дрібні коренеплоди труть повністю. Одержану мезгу добре змішують у чашці, частину відбирають для аналізу свіжого зразка (цукристість, вміст кондуктометричної золи, калію, натрію), решту висушують.

2. Відбирання зразків зернових та зернобобових культур (крім кукурудзи). Зразки рослин за фазами їх розвитку відбирають у чотирьох типових місцях ділянки по 25 см з двох суміжних рядків, що становить два метри на кожну ділянку. Рослини виривають, струшують ґрунт і загортають їх у папір. У приміщенні пробу розбирають, фіксують і висушують при 60–70°C.

Для відбирання зразків у період збирання врожаю виривають усі рослини з двох сусідніх рядків на чотирьох ділянках розміром 0,25 м² (з довжиною рядків $x = 2500/(2Ш)$, де Ш – ширина міжрядь, см), які розміщені по одній із діагоналей ділянки на однакових відстанях одна від одної.

Корені відрізають, рослини зважують з точністю до 10 г і сушать за умов доброї вентиляції. Обмолочують кожен зразок вручну з наступним очищенням. Зважують окремо зерно та соломку. Середній зразок відбирають масою 2 кг зерна і не менш ніж 500 г соломи з половиною. Соломку попередньо подрібнюють до 2–3 см.

При збиранні врожаю комбайном середній зразок зерна відбирають при висипанні його з бункера, беручи не менше 10 проб спеціальним ковшем із потоку зерна через однакові проміжки часу. Для відбирання зразків соломи з половиною використовують пробні снопи, зрізаючи рослини на такій самій висоті, що й комбайн, вручну.

3. Відбирання зразків кукурудзи. Зразки відбирають вздовж однієї з діагоналей облікової ділянки в 10 гніздах. У пробу включають усі рослини із гнізда. В лабораторії рослини розділяють на органи (листя, стебла, качани без обгортки).

Середню пробу зерна з качанів відбирають після їх обмолочування. Для цього беруть 1/5 або 1/10 частину зерна, але не менш ніж 25 г. Кожен листок рослини ділять на дві частини по центральній жилці і беруть по 1/2 в пробу; сюди також включають по 1/2 листка обгортки. Стебло ділять по діаметру на 4 частини і в зразок беруть 1/4 його. До середнього зразка качана також беруть 1/4 його частину по довжині.

Відібрані зразки органів кукурудзи підсушують до крихкого стану і розмелюють.

4. Відбирання зразків картоплі. Зразки картоплі відбирають вздовж діагоналі облікової ділянки по 10 кущів на двох несуміжних повтореннях.

Після зважування всього зразка відбирають проби бульб об'ємом $1/4$ урожаю з 10 кущів та бадилля масою 1 кг. В період дозрівання в зразок бульб включають 3 фракції (дрібні, середні та великі) відповідно до їх частки в урожаї.

Для одержання середнього зразка в лабораторії відібрані бульби розрізають вздовж (через верхівку та луповинну частину) на 4 частини і беруть $1/4$ до змішаного зразка. Потім його ріжуть на шматочки і сушать при температурі не вище 60°C .

Бадилля грубо подрібнюють гострим ножом, перемішують, відбирають середню пробу квадратуванням і сушать.

5. Відбирання ґрунтових проб. В агрохімічних польових дослідках зразки ґрунту відбирають за допомогою бура. У дослідній справі найчастіше доводиться відбирати проби з орного (0–20 см) чи підорного (20–40 см) шару. Для цього досить вздовж діагоналі ділянки взяти буром 5 проб, розім'яти ґрунт руками, видалити корені та інші чужорідні тіла, добре змішати і за "правилом трикутника" скласти середню (лабораторну) пробу. В лабораторії доведений до повітряно-сухого стану ґрунт подрібнюють, просіюють крізь сито з діаметром отворів 1 мм (уламки мінералів і ґрунтових порід, які не пройшли крізь сито, зважують і відкидають), зважують і зсипають у банку з притертою пробкою.

Масу ґрунтового скелета і ґрунту, який пройшов крізь сито, треба знати для того, щоб можна було внести поправку для даних хімічного аналізу ґрунту на вміст ґрунтового скелета.

Аналітичну пробу готують із лабораторної проби, ретельно перемішуючи останню і розподіляючи її на пергаментному папері шаром завтовшки 1 см у формі квадрата, який поділяють на 20–25 дрібних квадратиків (3×3) і з кожного на всю глибину шару шпателем беруть ґрунт (рис. 1.13).

Готуючи матеріал для дослідження, ніколи не слід спрощувати техніку відбирання проб і підготовки їх для аналізу, оскільки допущені помилки не можна виправити навіть найточнішим аналізом.

При широкомасштабних агрохімічних дослідженнях ґрунтів прийнято відбирати один зразок у середньому з площі 2–5 га. Кожен зразок повинен бути змішаним і складатися з 10–15 індивідуальних зразків, які відбирають ґрунтовим буром вздовж діагоналі ділянки або хрестоподібно. Із змішаного зразка беруть середню пробу масою 300–500 г, повну характеристику якої зазначають на етикетці.

При відбиранні ґрунтових зразків керуються ґрунтовим або землевпоряджувальним планом. Кожен зразок повинен характеризувати повну площу (не більш ніж 10 га) в межах одного ґрунтового різновиду та однакового господарського використання. Якщо площа елементарної ділянки визначена, наприклад 10 га, то поля сівозміни на плані розбивають на клітини розміром 10 см^2 (5×2), що при масштабі 1:1000 відповідає співвідношенню $1 \text{ см}^2 - 1 \text{ га}$. Елементарні ділянки нумерують і цей самий номер зберігається за ґрунтовим зразком (рис. 1.14).

Розчини та їх приготування

У практиці агрохімічного аналізу в основному використовують водні розчини хімічних сполук (реактивів). За призначенням бувають розчини з наближеною (робочі) та точною концентрацією (титровані). Робочі розчини використовують для проведення загальних підготовчих операцій аналізу (озолення рослинного матеріалу, створення

певного середовища тощо). Ці розчини можуть бути досить концентрованими. Титровані розчини, як правило, використовують на завершальній стадії аналізу для одержання кількісних показників. Такі розчини, звичайно, досить розбавлені.

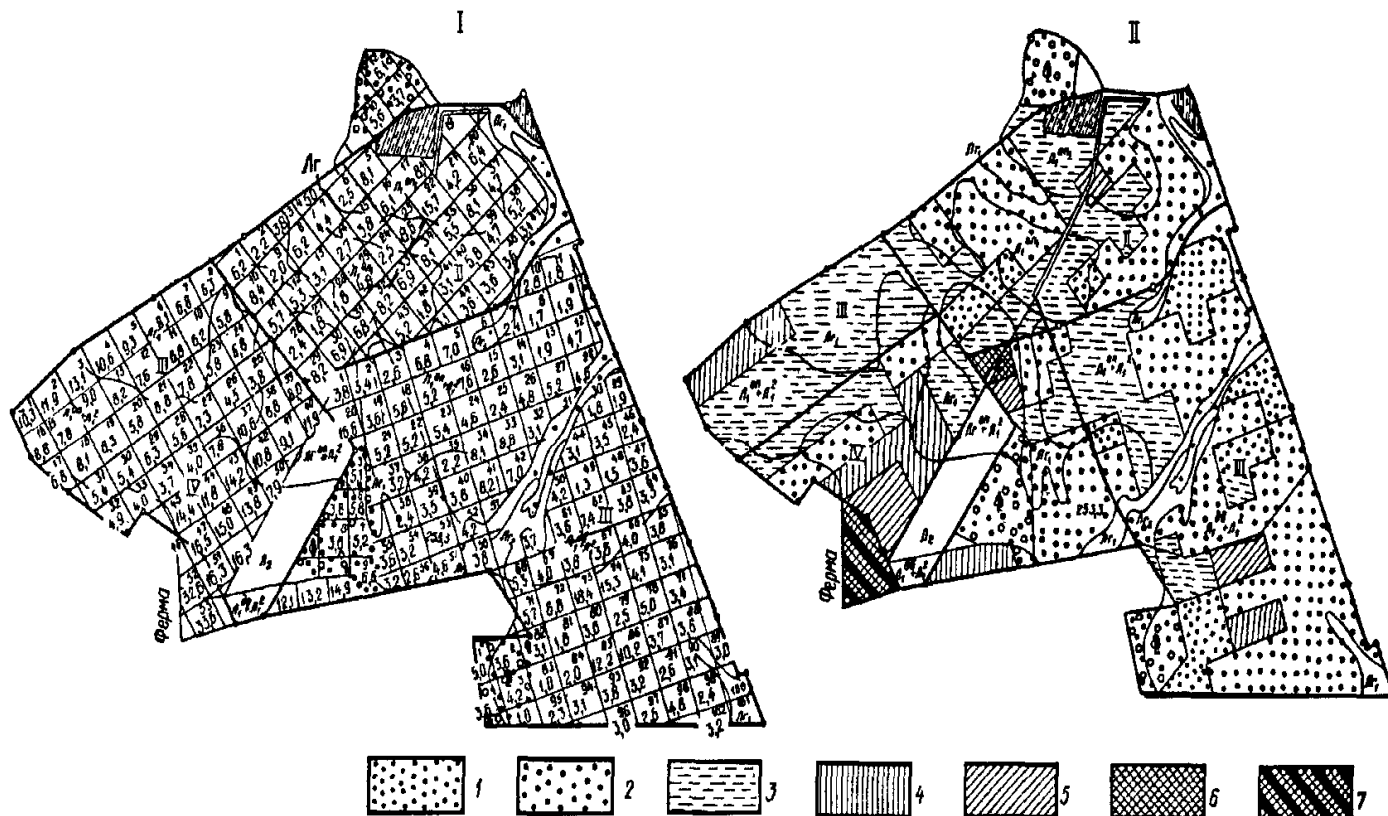


Рис. 1. 14. Порядок виконання робіт по складанню агрохімічних картограм:

I – картографічна основа та розбивання полів на елементарні ділянки; II – перенесення результатів аналізу на карту-основу та агрохімічна картограма вмісту рухомого фосфору; 1 – менше 3 мг; 2 – менше 5 мг; 3 – від 5 до 10 мг; 4 – від 10 до 15 мг; 5 – від 15 до 20 мг; 6 – від 20 до 30 мг; 7 – від 30 мг P_2O_5 на 100 г ґрунту (за Кірсановим)

Найчастіше розчини готують змішуванням певної маси реактиву (наважки) з розрахованим об'ємом дистильованої води. Для приготування робочих розчинів достатньо реактив зважити на технічних терезах з точністю $\pm 0,01$ г, а воду відміряти мірним циліндром з точністю $\pm 0,1$ – $1,0$ мл. Оскільки робочі розчини готують із реактивів кваліфікації “ч.”, їх рекомендується фільтрувати.

Концентровані робочі розчини кислот та лугів готують у термостійкому посуді, оскільки вони здатні розігріватися при взаємодії з водою. Тому, розбавляючи сильні кислоти (особливо сірчану), їх слід вливати у воду, а не навпаки.

При приготуванні титрованих розчинів наважку реактиву зважують на аналітичних або електронних терезах з точністю до $\pm 0,0001$ г, а об'єм розчину відмірюють мірною колбою.

Посуд, в якому зберігають розчин, обов'язково повинен мати етикетку, на якій зазначають назву або формулу реактиву, його концентрацію та дату приготування (наприклад, H_2SO_4 , 10%, 01.10.2003).

Концентрацією розчину прийнято вважати ту кількість хімічної сполуки, яка міститься у певній масі або певному об'ємі розчину. В агрохімічному аналізі найчастіше для характеристики робочих розчинів використовують концентрацію у відсотках, а для титрованих – молярну, моляльну, нормальну та титр розчину (табл. 1.3).

Таблиця 1.3

Основні одиниці концентрацій реагентів та їх співвідношення

Спосіб вираження концентрації		Формула для обчислення			
Назва та визначення	Позначення та одиниця	M	N	T	P
Молярна – кількість моль розчиненої речовини в 1000 мл розчину	M, моль/л	M	$M = \frac{NE}{M.M.}$	$M = \frac{T \cdot 1000}{M.M.}$	$M = \frac{P \cdot 10d}{M.M.}$
Молярна – кількість моль розчиненої речовини в 1000 г розчинника	m, моль/1000 г	$m = \frac{M \cdot 1000}{1000 \cdot d - M \cdot M.M.}$	$m = \frac{N \cdot 1000E}{(1000d - NE) \cdot M.M.}$	$m = \frac{T \cdot 1000 \cdot 1000}{(1000d - M \cdot M.M.) \cdot M.M.}$	$m = \frac{P \cdot 10d \cdot 1000}{(1000d - M \cdot M.M.) \cdot M.M.}$
Нормальна (еквівалентна) – н. (N) кількість грам-еквівалентів розчиненої речовини в 1000 мл розчину	н. (N), г-екв/л	$N = \frac{M \cdot M.M.}{E}$	N	$N = \frac{T \cdot 1000}{E}$	$N = \frac{P \cdot 10d}{E}$
Титр – кількість грамів речовини в 1 мл розчину	T, г/мл	$T = \frac{M \cdot M.M.}{1000}$	$T = \frac{N \cdot E}{1000}$	T	$T = \frac{P \cdot d}{100}$
Відсоткова – кількість грамів певного компонента, що міститься в 100 г аналізованого об'єкта	P, % (мас.)	$P = \frac{M \cdot M.M.}{10d}$	$P = \frac{N \cdot E}{10d}$	$P = \frac{T \cdot 100}{d}$	P

Принципи розрахунків для приготування розчинів різних концентрацій

Відсоткова концентрація розчину чисельно дорівнює кількості грамів розчиненої хімічної сполуки, що міститься в 100 г розчину, тобто для приготування 80 г 20%-го розчину NH_4Cl розрахунок проводиться згідно з пропорцією:

100 г розчину містить 20 г NH_4Cl ,
80 г — " — " — " — " x г — " — "

звідки:

$$x = \frac{80 \cdot 20}{100} = 16.$$

Отже, для приготування 80 г 20%-го розчину потрібно взяти 16 г NH_4Cl і $80 - 16 = 64$ г H_2O .

В обчисленнях обов'язково враховується наявність кристалізаційної води у складі хімічної сполуки. Наприклад, для приготування 2 кг 5%-го розчину CuSO_4 із кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розраховують спочатку наважку безводного CuSO_4 :

$$m_{CuSO_4} = \frac{5 \cdot 2000}{100} = 100 \text{ г.}$$

Порівнюючи молекулярні маси CuSO_4 (159,6) та $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (249,6), складають пропорцію для розрахунку наважки кристалогідрату:

159,6 г CuSO_4 міститься в 249,6 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
 100 г CuSO_4 — " — " x г — " — ,

ЗВІДКИ:

$$x = \frac{100 \cdot 249,6}{159,6} = 156.$$

Отже, для приготування 2 кг 5%-го розчину CuSO_4 потрібно розчинити 156 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в $2000 - 156 = 1844$ г H_2O . Враховуючи, що густина H_2O дорівнює 1 г/мл, води треба відміряти 1844 мл.

При приготуванні розбавлених розчинів із концентрованих розчинів хімічних сполук (кислот) потрібно враховувати не тільки концентрацію останніх, а й їхню густину (беруть з довідників). Це зумовлено тим, що концентровані розчини краще не зважувати, а відмірювати їхні об'єми. Наприклад, щоб розрахувати, скільки мілілітрів 96%-го розчину H_2SO_4 ($d=1,835$ г/мл) потрібно взяти для приготування 400 г її 5%-го розчину, міркують так:

у 100 г розчину міститься 5 г H_2SO_4
у 400 г — " — " — " — х г — " — ,

ЗВІДКИ:

$$x = \frac{400 \cdot 5}{100} = 20 \text{ г безводної (100\%) H}_2\text{SO}_4.$$

Враховуючи, що початковий 96%-й розчин H_2SO_4 містить у 100 г 96 г безводної H_2SO_4 , знаходимо, скільки грамів розчину відповідає 20 г H_2SO_4 :

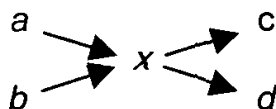
$$m_{H_2SO_4(96\%)} = \frac{20 \cdot 100}{96} = 20,8 \text{ г.}$$

Об'єм концентрованої кислоти становитиме:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{20,8}{1,835} \approx 11,3 \text{ мл.}$$

Отже, для приготування 400 г 5%-го розчину H_2SO_4 потрібно 11,3 мл 96%-го розчину H_2SO_4 додати до $400 - 20,8 = 379,2$ мл дистильованої води і перемішати.

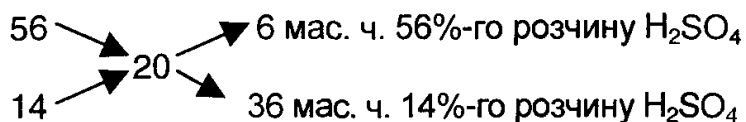
На практиці для розрахунку, співвідношення розчинів різних концентрацій або розчинів і води, потрібної для одержання розчину певної відсоткової концентрації, зручніше користуватися графічним прийомом (правилом хреста):



У цій схемі зліва по вертикалі записують числові значення концентрації (відсоткову, молярну, нормальну, титр) вихідних розчинів, один з яких більш концентрований. У центрі записують концентрацію розчину, який потрібно добути. По діагоналі віднімають від більшого числа менше і результат записують справа: $a - x = d$, $b - x = c$. Відношення чисел справа відповідає співвідношенню мас (відсоткова концентрація) або об'ємів (молярна, нормальна, титр), згідно з яким треба змішати вихідні речовини, щоб одержати реактив потрібної концентрації.

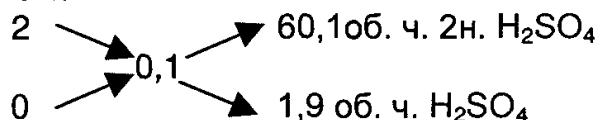
Приклад 1. В якому співвідношенні потрібно змішати 14%-й та 56%-й розчини H_2SO_4 , щоб приготувати 200 г 20%-го розчину сірчаної кислоти?

Для одержання 20%-го розчину H_2SO_4 потрібно змішати 56%-й та 14%-й розчини H_2SO_4 у масовому співвідношенні 6:36 або 1:6. Для перерахунку на 200 г 20%-го розчину H_2SO_4 міркують так:



200 г 20%-го розчину H_2SO_4 включають 7 мас. ч. суміші кислот, де x г 56%-го розчину H_2SO_4 відповідають 1 мас. ч., звідки $x = \frac{200 \cdot 1}{7} \approx 28,6$ г 56%-го розчину H_2SO_4 , а масова частка 14%-го розчину H_2SO_4 становить близько $200 - 28,6 = 171,4$ г.

Приклад 2. Який об'єм H_2O та 2 н. розчину H_2SO_4 потрібно мати, щоб одержати 1 л 0,1 н. розчину сірчаної кислоти?



Змішавши 1 об'єм 2 н. розчину H_2SO_4 з 19 об'ємами H_2O , дістанемо 0,1 н. розчин сірчаної кислоти. При цьому $1 + 19 = 20$ об'ємних частин суміші відповідає 1 л 0,1 н. розчину H_2SO_4 . Звідси можна визначити об'єм вихідного 2 н. розчину H_2SO_4 як 1000 мл: 50 мл та об'єм H_2O як $1000 \text{ мл} - 50 \text{ мл} = 950 \text{ мл}$.

Молярна концентрація розчину чисельно дорівнює кількості молів речовини, що містяться в 1 л (1000 мл) розчину. Моль (молярна маса) чисельно дорівнює молекулярній масі речовини, але виражається у грамах. Наприклад, $M_{\text{KOH}} = 56,11$ г/моль, $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98,08$ г/моль.

Приклад. Обчислити об'єм H_2SO_4 ($d = 1,81$ г/мл), потрібний для приготування 500 мл 0,2 М розчину.

За довідником знаходимо, що при $d = 1,81$ г/мл концентрація розчину H_2SO_4 становить 90%.

Масу реагенту m , потрібну для приготування певного об'єму V розчину заданої концентрації, зручно розрахувати за формулою: $m = MV/M.$, тобто $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,2 \cdot 0,5 \cdot 98,08 = 9,8$ г безводної кислоти.

Розрахуємо, в якій масі 90%-го розчину H_2SO_4 міститься 9,8 г безводної кислоти:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4(90\%)} = \frac{100 \cdot 9,8}{90} = 10,9 \text{ г.}$$

Обчислимо, який об'єм займає 10,9 г цього розчину:

$$V = m/d, V = 10,9 : 1,81 \approx 6 \text{ мл.}$$

Отже, щоб приготувати 500 мл 0,2 $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, потрібно взяти 6 мл 90%-го розчину H_2SO_4 ($d = 1,81$ г/мл) і 494 мл H_2O .

Нормальна концентрація розчину чисельно дорівнює кількості грам-еквівалентів речовини, що містяться в 1 л (1000 мл) розчину. Еквівалент хімічної сполуки чисельно дорівнює її еквівалентній масі в реакції, але виражається у грамах. Наприклад,

$$E_{\text{KOH}} = M_{\text{KOH}} / 1 = 56,11 \text{ г,}$$

$$E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 2 = 98,08 : 2 = 49,04 \text{ г,}$$

$$E_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} / 6 = 342,14 : 6 = 57,02 \text{ г.}$$

Приклад. Розрахувати, який об'єм H_3PO_4 (70%-й розчин) потрібно взяти, щоб приготувати 5 л 0,5 н. розчину.

Розрахуємо масу H_3PO_4 , яка міститься в 5 л 0,5 н. розчину:

$$m = N \cdot V \cdot E, E_{\text{H}_3\text{PO}_4} = M.m./3 = 97,97 : 3 = 32,66,$$

тобто $m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,5 \cdot 5 \cdot 32,66 = 81,65 \text{ г}$ (безводної кислоти).

Перерахуємо, в якій наважці 70%-го розчину фосфорної кислоти міститься 81,65 г безводної H_3PO_4 :

$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4(70\%)} = \frac{100 \cdot 81,65}{70} = 116,64 \text{ г.}$$

Визначивши за довідником, що густина 70%-го розчину H_3PO_4 дорівнює 1,52 г/мл, розрахуємо об'єм 116,64 г кислоти:

$$V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = m/d, V = 116,64 / 1,52 = 76,7 \text{ г.}$$

Отже, щоб приготувати 5 л 0,5 н. розчину H_3PO_4 потрібно взяти 76,7 мл 70%-го розчину H_3PO_4 і 4923,3 мл H_2O .

Титр розчину чисельно дорівнює кількості грамів хімічної сполуки, що міститься в 1 мл розчину.

Ця одиниця концентрації найзручніша для практичного використання; її розрахунок та перерахунки на інші одиниці концентрації досить прості.

Приклад. Обчислити титр, нормальність та молярність розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, який приготували розчиненням 6,4 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в дистильованій воді, скориставшись мірною колбою на 1 л.

Молярна маса $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дорівнює 126,07; грам-еквівалент – 63,03; об'єм розчину – 1000 мл; наважка – 6,4 г. Розрахуємо титр розчину щавлевої кислоти:

$$T = m/V, T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 6,4 : 1000 = 0,0064 \text{ г/мл.}$$

За формулами табл. 1.3 перерахуємо титр на нормальну та молярну концентрації розчину:

$$N = \frac{T \cdot 1000}{E}, N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,0064 \cdot 1000}{63,03} = 0,10 \text{ з-екв/л;}$$

$$M = \frac{T \cdot 1000}{M.м.}, M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{0,0064 \cdot 1000}{126,0} = 0,0508 \text{ моль/л.}$$

При виконанні масових однотипних аналізів зручніше користуватися не титром робочого розчину, а титром визначуваної речовини за робочим розчином ($T_{р.р./в.р.}$). У цьому разі титр характеризує ту масову кількість визначуваної речовини, яка відповідає в аналізі 1 мл робочого розчину. Наприклад, якщо $T_{HCl/Na_2CO_3} = 0,01$, то це означає, що при титруванні розчину Na_2CO_3 розчином HCl кожен витрачений мілілітр останнього відповідає наявності в аналізованому об'єкті 0,01 г Na_2CO_3 . При цьому для розрахунку загальної маси визначуваної речовини за результатами титрування можна скористатися формулою:

$$m_{в.р.} = V_{р.р.} \cdot T_{р.р./в.р.}$$

Особливості приготування титрованих розчинів. Розрізняють два види титрованих розчинів – розчини з приготовленим титром та розчини з встановленим титром.

Розчини з приготовленим титром можна одержати лише для тих хімічних сполук, які відповідають усім вимогам до вихідних речовин для певного типу хімічного аналізу (табл. 1.4). Такі розчини готують зважуванням точної маси речовини на аналітичних терезах, кількісним перенесенням її в мірну колбу, розчиненням у дистильованій воді і доведенням рівня розчину у колбі до риски. Найкраще для цих цілей використовувати *фіксанали* – скляні ампули з точною наважкою речовини, виготовлені на заводах хімічних реактивів. На фіксаналі вказано формулу речовини та нормальність одержуваного з нього розчину при використанні мірної колби на 1 л. До фіксаналів додають спеціальні скляні бойки для розбивання ампул. Перед приготуванням розчину з фіксаналу в мірну колбу вміщують лійку, вставляють у лійку бойок з розширенням посередині. Ампулу споліскують дистильованою водою і розбивають її тонку (заглиблену на дні) частину об вістря бойка, а іншим бойком (без розширення) розбивають іншу заглибину на ампулі з протилежного боку. Ампулу, бойки та лійку ретельно споліскують водою із промивалки, розчиняють кристали хімічної сполуки і доводять рівень розчину в колбі водою до риски (рис. 1.15).

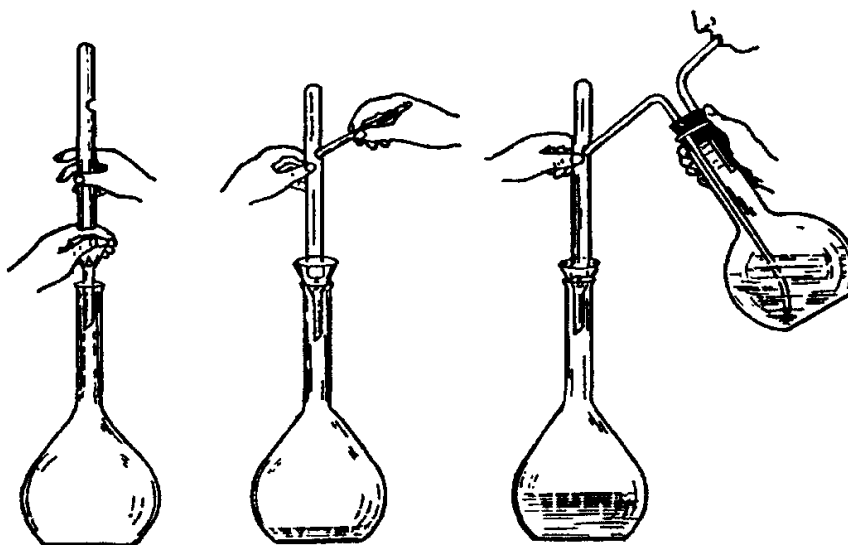


Рис. 1.15. Приготування розчину із фіксаналу

Таблиця 1.4

Вихідні речовини різних видів хімічного аналізу, з яких готують робочі розчини (р.р.)
та титровані розчини (т.р.)

Розчин вихідної речовини	Молеку- лярна маса	Еквіва- лентна маса	Маса реагенту, г, для приготування 1 л розчину					Речовина для визначення титру розчинів та її еквіва- лентна маса для даної реакції
			1 н.	0,5 н.	0,2 н.	0,1 н.	0,05 н.	
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	381,42	190,71	190,71	95,36	38,14	19,07	9,54	Т. р. готують безпосередньо
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126,06	63,03	63,03	31,52	12,61	6,30	3,15	Т. р. готують безпосередньо
HCl (38%)	36,46	36,46	96,05	48,03	19,21	9,61	4,80	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (190,71)
H_2SO_4 (95%)	98,08	49,04	51,62	25,81	10,32	5,16	2,58	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (190,71)
NaOH	40,00	40,00	40,00	20,00	8,00	4,00	2,00	Т. р. HCl (36,48)
KOH	56,11	56,11	51,11	28,06	11,20	5,61	2,81	Т. р. HCl (36,48)
KMnO_4 (кисле середовище)	158,03	31,61	—	—	—	3,16	1,58	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (63,03)
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (кисле середовище)	294,22	49,04	—	—	9,81	4,90	2,45	Т. р. готують безпосередньо
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248,21	248,21	—	—	—	24,82	12,41	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (49,04) і KI
AgNO_3	169,89	169,80	—	—	—	16,99	8,50	NaCl (58,45)

Розчини зі встановленим титром спочатку готують із наближеною концентрацією, а потім її уточнюють методом титрування. Такі розчини часто мають обмежений термін зберігання із-за можливої взаємодії з компонентами повітря (CO_2 , H_2O тощо) або посуду. Щоб запобігти цьому, пробку склянки, де зберігається титрований розчин, заливають парафіном (рис. 1.16), а контакт із зовнішнім середовищем здійснюється тільки крізь спеціальну осушувальну трубку або колонку, що заповнена поглиначами (аскарит, натронне вапно, плавлений хлорид кальцію тощо).

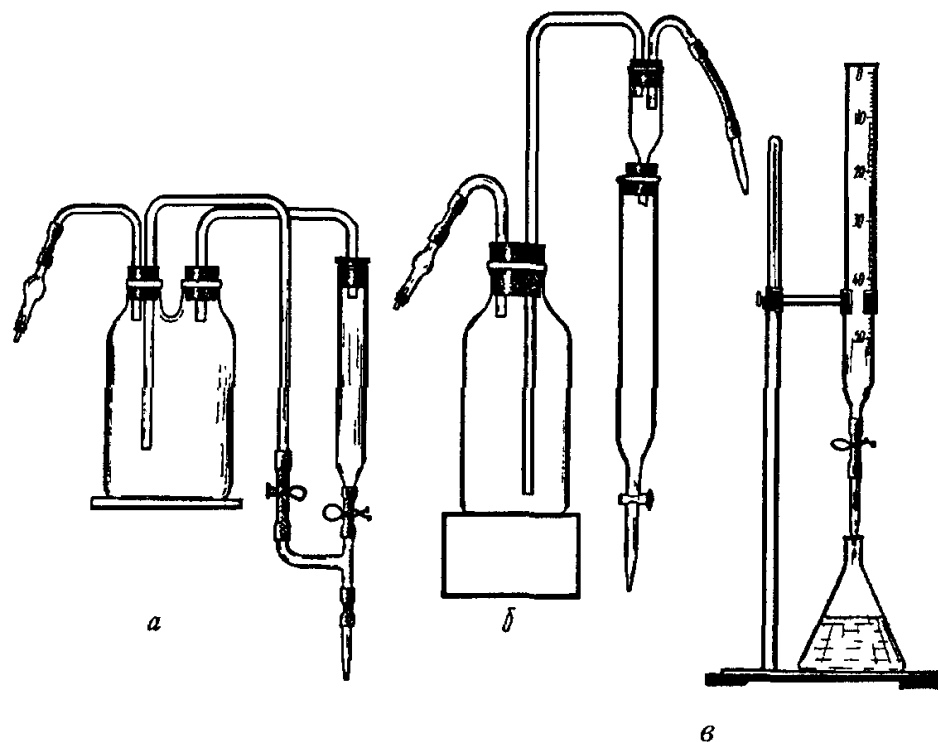


Рис. 1.16. Посудини для зберігання титрованих розчинів із газовловлювачами та кранами із затискачами (а), скляним краном (б) та прилад для титрування (в)

Приклад 1. Приготування титрованого розчину лугу (NaOH або KOH). Посуд та пристосування: мірна колба на 1 л, лійка, годинникове скельце, технічні терези. Реактив: NaOH кваліфікації “ч. д. а.”. Концентрація розчину:

$$m_{\text{NaOH}} = N \cdot V \cdot E = 0,1 \cdot 1,0 \cdot 40,0 = 4,0 \text{ г.}$$

Потрібну масу лугу зважують на технічних терезах, переносять у мірну колбу, змиваючи реагент дистильованою водою. Спочатку наливають у колбу воду близько $2/3$ її об'єму і перемішують до повного розчинення лугу. Потім доводять рівень розчину до риски, перемішують розчин.

Точну концентрацію цього розчину встановлюють методом титрування розчином кислоти з відомою концентрацією (наприклад, розчином HCl , виготовленим з фіксаналу, або розчином $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Для цього титрований розчин HCl наливають у бюретку, а в колбу для титрування – аліквотну частину розчину NaOH . До розчину лугу додають 1–2 краплі індикатора метилового оранжевого (суміш забарвлюється у жовтий колір) і титрують розчином HCl до зміни забарвлення на блідо-рожеве. Щоб впевнитися у вірності дослідження, слід повторити експеримент і добитися збігання результатів титрування до $\pm 0,1$ мл.

Розрахунок виконують за формулою:

$$V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} \text{ або } N_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

Перерахунок на 38%-й розчин HCl проводимо, виходячи з пропорції:

звідси:

Розрахунок об'єму 9,61 г 38%-го розчину HCl:

Точну концентрацію цього розчину встановлюють за титруванням розчином бури – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Для цього аліквотну частину бури, відміряну піпеткою, переносять у колбу для титрування, додають 1–2 краплі індикатора метилового оранжевого (розчин забарвлюється у жовтий колір) і титрують його розчином соляної кислоти із бюретки до появи блідо-рожевого забарвлення розчину.

$$N_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{бури}} \cdot N_{\text{бури}}}{V_{\text{HCl}}}.$$

Прийом осадження хімічних сполук із розчинів використовується у гравіметричному аналізі, для очищення реактивів від домішок. При цьому внаслідок змішування розчинів реагентів утворюється малорозчинна сполука у вигляді осаду. Основною умовою цього прийому є повнота осадження речовини, яка визначається добутком розчинності (ДР). За ДР можна розрахувати максимальну залишкову концентрацію певного іона в розчині після осадження. Експериментально найзручніше працювати з крупнокристалічними осадами, для одержання яких слід дотримуватись таких умов:

- 1) осадження проводять з розбавлених розчинів досліджуваної речовини та осадника;
- 2) розчин осадника повільно доливають до досліджуваного розчину при постійному перемішуванні;
- 3) осадження проводять із нагрітого досліджуваного розчину гарячим розчином осадника;
- 4) одержаний осад витримують протягом декількох годин на гарячій водяній бані або залишають для дозрівання на 12–24 год.

34

Фільтри, що позначені стрічками червоного, чорного або рожевого кольору, належать до швидкофільтруючих і використовуються для відокремлення аморфних осадів. Білою стрічкою позначаються фільтри середньої пористості, які можна використовувати для відокремлення кристалічних осадів. Для дрібнокристалічних осадів застосовують повільнофільтруючі фільтри, які позначаються синьою стрічкою. Фільтри з жовтою стрічкою знежирені.

Для фільтрування використовують скляні лійки такого розміру, щоб фільтр не досягав їх верхнього кінця на 5–10 мм (рис. 1.17 а). Лійку з фільтром встановлюють у кільце штатива, опускають до приймача фільтрату (колба, стакан тощо) так, щоб носик лійки торкався до його стінки. У лійку фільтри вміщують у простому і складчастому стані. Простий фільтр використовують при аналізі ґрунтів, рослин та добрив. Для його виготовлення фільтрувальний папір складають вчетверо, в разі потреби закруглюють ножицями зовнішні краї та відгинають одну четвертину (рис. 1.18 а).

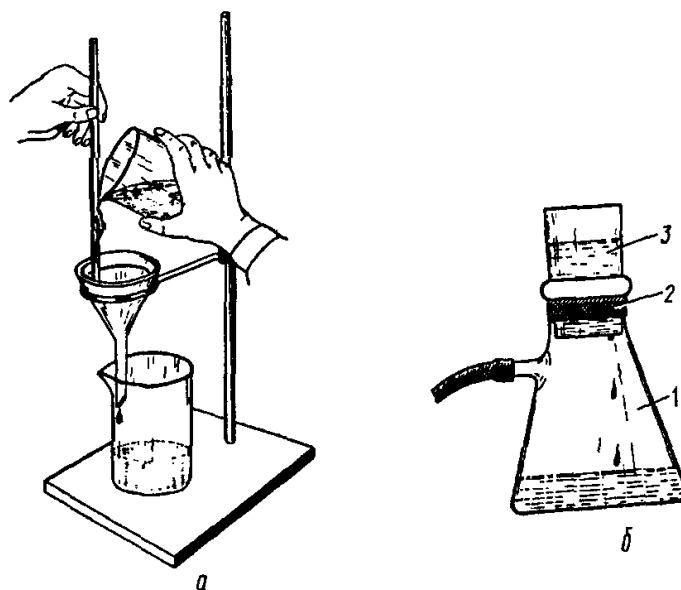


Рис. 1.17. Фільтрування крізь паперовий фільтр (а) та пристосування для фільтрування з відсмоктуванням повітря (б):

1 – колба Бунзена; 2 – скляний стакан з пористою перетинкою;
3 – гумова манжета для ущільнення з'єднання

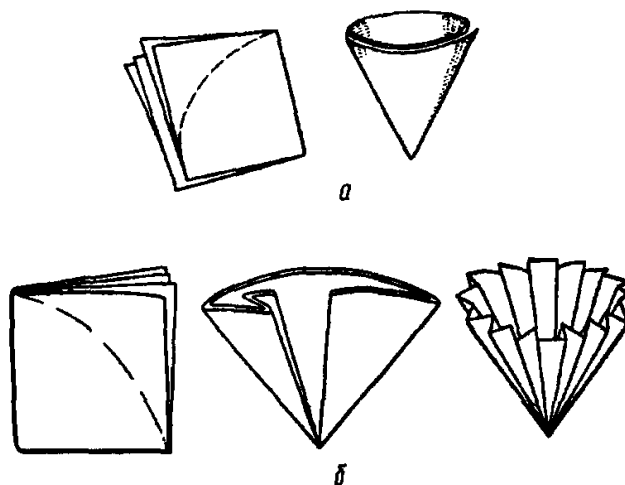


Рис. 1.18. Складання простого (а) та складчастого (б) фільтрів

Складчастий фільтр використовують для швидшого фільтрування, оскільки його поверхня вдвічі більша, ніж простого. Для одержання такого фільтра фільтрувальний папір спочатку складають вчетверо, потім розгинають і кожну четвертину складають пополам згинами всередину. Одержані сегменти (1/8) знову складають пополам (згинами назовні), після чого зовнішній край закруглюють. Якщо фільтр складений правильно, то в розкритому стані на протилежних боках утворюються дві плоскі складки, які щільно прилягатимуть до лійки (рис. 1.18 б).

Рідину наливають на фільтр по скляній паличці, кінець якої злегка торкається до паперу. Осад на фільтр змивають водою. Краї фільтра повинні виступати над рівнем осаду на 15–20 мм.

Крім паперових фільтрів, у агрохімічному аналізі використовують скляні фільтрувальні тиглі та лійки з впаяною скляною пористою пластинкою (рис. 1.17 б), а також фарфорові лійки, на плоске дно яких кладуть круглий паперовий фільтр. В останніх випадках для фільтрування краще використовувати вакуум-насос.

ВИДИ І МЕТОДИ АНАЛІЗУ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ В АГРОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ

В агрохімічних дослідженнях використовуються три основні типи лабораторних методів аналізу: хімічні, фізико-хімічні та фізичні (табл. 1.5).

Крім цього, для встановлення реакції рослин до факторів, що вивчаються, використовують біологічні методи досліджень: польові, вегетаційні, лізиметричні, описові, рослинну діагностику тощо.

Таблиця 1.5

Найпоширеніші методи аналізу

Хімічний аналіз	Фізико-хімічний аналіз	Фізичний аналіз
Гравіметричний Титриметричний нейтралізація редоксометрія комплексометрія осадження Газометрія	Електрохімічний потенціометрія полярографія вольтамперометрія кондуктометрія Термічний: калориметрія термогравиметрія Атомно-абсорбційна спектроскопія ультрафіолетова та інфрачервона спектроскопія Поляриметрія Нефелометрія Хроматографія Фотометричний аналіз (колометрія)	Рентгенографія Радіометрія Мас-спектрометрія Спектральний: емісійний

Біологічні методи досліджень

Польовий метод. Польові досліді поділяють на короткострокові (один – три роки) та багаторічні (стаціонарні, вісім і більше років). Їх використовують для вивчення ефективності добрив та інших агротехнічних та агрохімічних питань.

Розрізняють одно – та багатофакторні, географічні та виробничі польові досліді.

До методики польового досліді ставляться такі основні вимоги:

а) типовість (дослід закладається на типових ґрунтах для зони, господарства при дотриманні високої техніки вирощування культур);

б) принцип єдиної різниці (всі варіанти в досліді повинні відрізнятися лише за однією ознакою);

в) вирівнювання ділянки під дослід за родючістю та історією поля;

г) облік урожаю, визначення точності та вірогідності одержаних результатів.

Після розробки схеми досліді проводять розбивання ділянки під дослід. Методика проведення польових дослідів описана у підручнику з агрохімії.

Вегетаційний метод. Цей метод застосовують при вивченні питань живлення рослин, нових видів добрив, впливу умов середовища тощо. Суть методу полягає у вирощуванні рослин у штучних умовах, у посудинах, в спеціальних будиночках або камерах, що захищають рослини від пошкодження.

В агрохімічних дослідженнях використовують такі типи вегетаційного методу: водні культури (середовище – дистильована вода), піщані культури (середовище – чистий промитий кварцовий пісок), ґрунтові культури (середовище – ґрунт), метод ізольованого живлення. Поживними речовинами при використанні цих методів є суміші різних солей, які забезпечують розвиток рослин до повного дозрівання.

Методика проведення вегетаційних дослідів також описана у підручнику з агрохімії.

Для визначення кліматичних та інших умов, які впливають на ефективність добрив, використовують фітотрони. Це спеціально обладнані лабораторії, в яких штучно створюються різні кліматичні умови (вологість повітря, сила вітру, температура тощо). Фітотрони значно прискорюють роботу науково-дослідних інститутів.

Лізиметричний метод. Для вивчення ґрунтового розчину та кореневої системи рослин, у тому числі і по профілю ґрунту, використовують лізиметри різної будови, площі та глибини. Можна заповнювати лізиметр ґрунтом, імітуючи його горизонти. Залежно від мети досліджень ґрунт залишають без рослин або засівають рослинами. Розміщують, як правило, лізиметри під відкритим небом. Ґрунтовий розчин, що витікає крізь отвори у днищі лізиметра, збирають і аналізують.

Описовий метод. Для правильної оцінки результатів агрохімічних досліджень проводять фенологічні спостереження за рослинами, використовують деякі рослини як індикатори візуальної оцінки агрохімічних властивостей ґрунту, визначення нестачі елементів живлення, розпізнавання типів ґрунтів, кліматичних умов. Саме в цих випадках використовують описовий метод. Цей метод обмежений тим, що він вказує на факти, але не розкриває їх змісту. Щоб користуватися описовим методом, дослідник повинен бути дуже зібраним, спостережливим, скрупульозним.

Методи рослинної діагностики. Ці методи використовуються для визначення вмісту в рослинах елементів живлення. Розрізняють три види рослинної діагностики: тканинну, листову та експрес-методи (хімічну діагностику), для здійснення яких розроблені досить прості прилади, запропоновані В.В. Церлінг та К.П. Магніцьким. Екс-

прес-методом можна визначати потребу рослин в елементах живлення (добривах), проводячи аналізи на зрізах рослин або в краплі соку.

За методом листової діагностики вибирають листки, які перестали рости, але ще життєздатні, і визначають вміст елементів живлення (N, P_2O_5 , K_2O , CaO, MgO, Mn, B, Zn тощо). За валовим вмістом елементів живлення визначають забезпеченість ними рослин.

У тканинному аналізі використовують органи рослин, що мають максимальну кількість провідних систем, і визначають у них вміст розчинних форм елементів живлення.

Найпоширеніші ці методи при вирощуванні плодово-ягідних культур.

Бактеріологічні методи

Ці методи використовуються у тих випадках, коли потрібно визначити роль мікроорганізмів у зміні умов живлення рослин. Принцип методу ґрунтується на залежності кількісного та якісного складу мікроорганізмів від умов живлення.

В агрохімічних дослідженнях цей метод використовують для вивчення родючості ґрунтів, перетворення органічних речовин ґрунту та рослин, впливу добрив на мікроорганізми тощо. За характером розвитку колоній мікрофлори та мікрофауни ґрунту можна також визначити нестачу певних елементів живлення. За бактеріологічним методом проводять контроль бактеріальних препаратів (нітрагіну, фосфобактерину, азотобактерину тощо), які застосовуються в сільському господарстві.

Лабораторні методи аналізу

Класичний хімічний аналіз включає якісні та кількісні дослідження.

Якісний аналіз у агрохімічній практиці використовується для попередніх досліджень речовин, які не мають етикеток на упаковці; забруднені домішками в процесі транспортування та зберігання речовин; які втратили товарний вигляд і тому викликають сумнів. Здебільшого якісний аналіз використовують для визначення видів та форм добрив і пестицидів, експресного (польового) визначення токсикозу рослин із-за надлишку певних хімічних елементів.

Виконують якісний аналіз катіонів та аніонів у суворій відповідності з вимогами проведення певних аналітичних реакцій (концентрація реагентів, температура, рН середовища тощо).

Кількісний аналіз призначений для визначення кількісного вмісту певних катіонів або аніонів у ґрунті, рослинах, добривах.

Значна кількість аналізів у агрохімії належить до типу хімічного аналізу і ґрунтується на вимірюванні об'єму розчину (титриметричний аналіз) або маси осаду (гравіметричний аналіз). Крім того, розроблені і використовуються фізичні та фізико-хімічні методи кількісного аналізу, які класифікуються за такими факторами, як поглинання сорбентами, електродний потенціал, інтенсивність радіоактивного випромінювання, обертання площини поляризації, розсіювання світла, інтенсивність спектральних ліній елементів, поглинання видимого, інфрачервоного або ультрафіолетового випромінювання речовиною тощо (табл. 1.6). Відповідно до цього в агрохімічному аналізі поширені такі фізико-хімічні методи досліджень, як колориметрія, потенціометрія, полуменева фотометрія, спектроскопія, хроматографія, метод мічених атомів тощо. Характеристика деяких із них наведена на рис. 1.19.

Таблиця 1.6

**Характеристика основних аналітичних методів аналізу,
що застосовуються в агрохімічних дослідженнях**

Метод	Вміст речовини, що визначається, %	Відтворюваність *	Вимірюваний фізичний показник
1	2	3	4
Гравіметричний	10^{-1} – 1^{**} 10^{-3} – 10^{-2**}	10^{-5} 10^{-3}	Вага
Титриметричний	10^{-1} – 1 10^{-4} – 10^{-1}	10^{-4} 10^{-3}	Об'єм
Тонкошарова хроматографія	10^{-5} – 10^{-3}	0,05–0,5	Коефіцієнт розподілу речовини
Газова хроматографія	10 – 10^2 1 – 10 10^{-1} – 1 10^{-2} – 10^{-1} 10^{-3} – 10^{-2} $<10^{-3}$	10^{-3} $5 \cdot 10^{-1}$ 10^{-2} $5 \cdot 10^{-2}$ 0,1 $\geq 0,1$	Коефіцієнт адсорбції
Рідинна хроматографія	10^{-7} – 10^{-4}	0,01–0,2	Коефіцієнт розподілу речовини
Потенціометрія та іонометрія	10^{-2} 10^{-4} – 10^{-2} 10^{-6} – 10^{-4}	$5 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ 0,01–0,05 0,02–0,03	Електродний потенціал
Полярографія класична спеціальна (осцилографічна, диференціальна тощо)	10^{-4} – 10^{-1} 10^{-7} – 10^{-3}	0,02–0,2 $2 \cdot 10^{-4}$ –0,2	Сила дифузійного струму при окисленні або відновленні на електроді
Рефрактометрія		$2 \cdot 10^{-4}$	Показник заломлення
Поляриметрія			Оптична активність
Молекулярна абсорбційна спектроскопія ультрафіолетова видима інфрачервона	10^{-4} – 10^{-2} 10^{-7} – 10^{-4} 10^{-1} – 10^{-2}	0,01–0,05 0,05–0,01 0,05–0,02	Поглинання електромагнітного випромінювання
Атомно-абсорбційна спектроскопія полуменева неполуменева	10^{-7} – 10^{-3} 10^{-15} – 10^{-9}	$5 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ 0,02–0,10	Поглинання атомних парів
Атомно-емісійна спектроскопія іскрова дугова полуменева	10^{-3} – 10^{-1} 10^{-6} – 10^{-2} 10^{-7} – 10^{-2}	0,05–0,02 0,10–0,20 10^{-3} – 10^{-2}	Інтенсивність випромінювання атомів
Рентгенівська флуоресценція			Інтенсивність випромінювання атомів
Ядерний магнітний резонанс	10^{-3} – 10	0,01–0,10	Поглинання електромагнітної енергії ядрами атомів
Електронний парамагнітний резонанс	10^{-9} – 10^{-8}		Інтенсивність поглинання випромінювання електронами
Активаційний аналіз (нейтронний, протонний та ін.)			Наведена радіоактивність елементів
Радіометричний і радіохімічний	10^{-5} – 10^{-4} 10^{-7} – 10^{-6}	0,02–0,05 0,02–0,01	Інтенсивність радіоактивного випромінювання
Мас-спектрометрія у різних варіантах (іскрова, з ізотопним розбавленням тощо)	10^{-2} – 10^{-1}	10^{-3} –0,20	Молекулярна маса та відносна кількість іонів

* Відтворюваність – параметр, що відображає отриманих різними авторами похибки вимірювань і показує ступінь відхилення результатів.

** Дані наведено у грамах речовини.

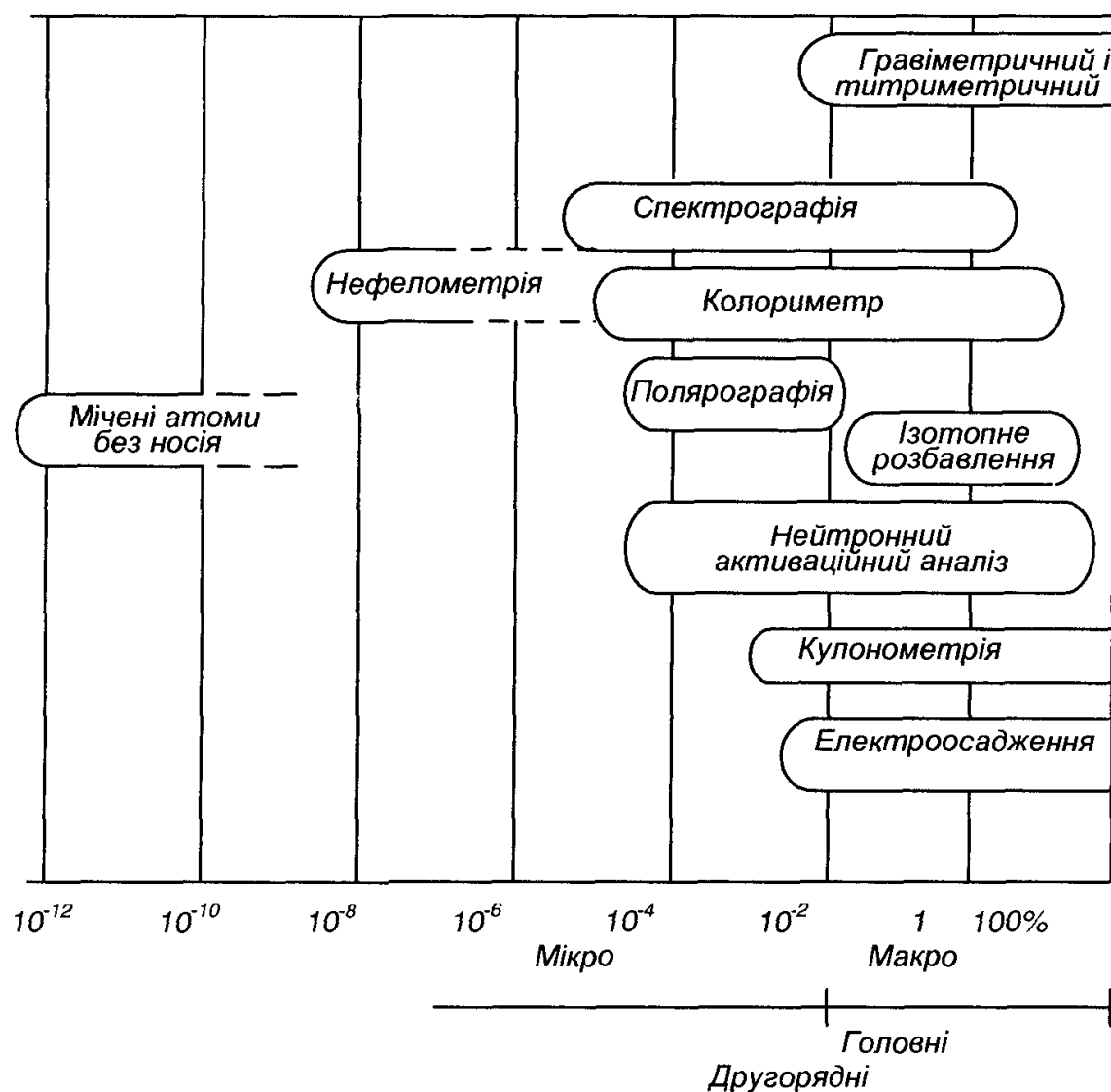


Рис. 1.19. Чутливість різних методів аналізу

Застосування хімічних та фізико-хімічних методів аналізу для визначення вмісту окремих елементів у біогеохімічних об'єктах (ґрунті, рослинах, воді тощо) обмежується концентрацією досліджуваних компонентів, чутливістю методів та якістю апаратури.

Під чутливістю методу (або межею виявлення) розуміють найменшу кількість (абсолютна чутливість) або найменшу концентрацію елемента (відносна чутливість), яку можна виявити за даною методикою із заданою надійною ймовірністю. У практиці агрохімічного аналізу переважно використовують відносну чутливість (табл. 1.7), яку виражають у відсотках або одиницях маси.

Міра відповідності аналітичних даних справжньому вмісту елемента в пробі визначає правильність методу, а міра збіжності повторних аналітичних даних для однієї проби – відтворюваність (точність) аналізу. Для різних аналітичних методів відтворюваність здебільшого відома і зазначається у відповідних методиках. Однак при їх використанні в агрохімічному аналізі допуски щодо точності результатів не завжди достатньо обґрунтовані. Так, при валовому аналізі ґрунтів допуск на суму оксидів становить $\pm 1,5\%$ без диференціації за окремими елементами при різній точності їх визначення.

Таблиця 1.7

Чутливість аналітичних методів аналізу (мкг/мл)

Елемент	Оптичний метод				Електро-хімічний метод	Фізичний метод
	колориметрія	атомно-абсорбційна спектrophотометрія	полуменева	емісійний атомний спектральний аналіз	полярографія	нейтронно-активізаційний аналіз
K	—	0,03	1,0	3,0	—	0,1
Na	—	0,03	0,5	3,0	—	0,005
Mg	0,1–0,04	0,01	5,0	10	—	0,5
Ca	—	0,03	0,5	10	—	1,0
B	0,01	50	—	10	—	—
Al	0,01	1,0	—	10	1,0	0,01
Si	0,03	5,0	—	10	—	0,05
N	0,1–0,2	—	—	—	1,0	0,8
P	0,03–0,003	—	—	100	0,5	0,1
S	0,01	—	—	—	0,5	5
I	0,04	—	—	—	—	0,01
Fe	0,1–0,07	0,15	1,0	5,0	1,0	50
Co	0,04	0,15	10	5–10	0,6	0,01
Mn	0,2–0,002	0,05	1,0	5–10	1,0	0,0001
Cu	0,1–0,03	0,10	1,0	1,0	0,5	0,001
Zn	0,02	0,02	—	50	0,4	0,5
Mo	0,1	0,4	—	1–5	0,5	0,1

Взагалі в агрохімічному аналізі часто неможливо зробити висновок про його правдивість лише за кінцевим аналітичним результатом, оскільки він багатостадійний, і кожна стадія вносить свою похибку в результати. Однак при виваженій організації експериментальної роботи можна виділити, а отже, й обмежити дві основні групи похибок: аналітичні та репрезентативності (типовості).

При виконанні агрохімічного аналізу неможливо уникнути похибок репрезентативності, їх можна лише врахувати. Аналітичні похибки можна частково зменшити збільшенням кількості повторень в аналізі або використанням досконаліших методів аналізу. З метою запобігання похибкам аналізів збільшують кількість повторень експериментів, систематично перевіряють чутливість приладів, чистоту реактивів, точність мірного посуду. Особливе значення в агрохімічному аналізі приділяють контрольному досліді, з яким порівнюють об'єкти, що аналізуються.

ДЕЯКІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Фотометричний аналіз (званий також абсорбціометрією, а в видимій області спектра 400–750 нм – колориметрією), метод якісного і кількісного аналізу, оснований на вибіркового поглинанні ультрафіолетового, видимого і інфрачервоного випромінювання певним компонентом розчину або його сполукою з відповідним реагентом.

В агрохімічному аналізі колориметрія – найпоширеніший метод кількісного аналізу азоту, фосфору, калію та інших важливих для існування рослини елементів. Метод дозволяє визначити концентрацію компонентів від 10^{-3} – $10^{-4}\%$ до 20–30%.

Для створення світлопоглинаючих сполук використовуються реакції: комплексоутворення; синтезу; окислювального-відновлення.

Наприклад, для визначення вмісту іонів NO_3^- в екстракт ґрунту додають дисульфогенолову кислоту для утворення еквімолярної кількості тринітрофеноляту амонію (сполука жовтого кольору) і визначають ступінь поглинання світла в області 450–480 нм.

Концентрацію забарвленого розчину можна визначити візуально, шляхом порівняння за кольором зразка і серії стандартів, або за допомогою інструментальних методів, званих фотоколориметрією і спектрофотометрією.

Візуальний метод встановлює схожість або відмінність по забарвленню, але кількісно різниця не визначається. Тому застосування цього методу для кількісного аналізу може бути можливим лише шляхом порівняння однакових за інтенсивністю кольору зразків. Для цього необхідно щоб зразок і стандарти серії знаходились в ідентичних за оптичними властивостями пробірках при однаковій освітленості білим світлом, оскільки колір розчину, що спостерігається, обумовлений світлом, яке відбилось від розчину або пройшло крізь нього, і є додатковим до кольору поглинутого зразком світла. Наприклад, розчин, що поглинає світло в червоній області спектра здається синьо-зеленим, а в блакитній – жовтим.

При візуальному порівнянні розчинів звичайно користуються компаратором.

Інструментальні методи, суть яких полягає в визначенні абсорбції монохроматичного світла, відрізняються від візуального методу тим, що дозволяють кількісно визначити різницю в поглинанні світла між досліджуваним зразком і стандартом. Спектральний діапазон застосування цих методів не обмежений тільки видимою областю спектру (400–750 нм), а охоплює також ультрафіолетову і інфрачервону, що значно розширює можливості вибору оптимальних умов для вимірювання абсорбції, створення стійких комплексів, а в ряді випадків прямого визначення вмісту сполуки в розчині без застосування комплексоутворюючих реагентів.

За законом Бера нескінченно мале прирощення числа однаково поглинаючих частинок (молекул або атомів) призводить до поглинання однакових долей монохроматичного випромінювання, що проходить крізь розчин. В аналітичному вигляді цю залежність можна представити рівнянням Бугера – Ламберта – Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kcl},$$

де I – інтенсивність світлового потоку, на виході з розчину; I_0 – інтенсивність потоку, що падає на розчин; k – молярний коефіцієнт поглинання – стала величина (при даній довжині хвилі), яка залежить від природи розчиненої речовини; c – молярна концентрація розчину поглинаючої світло речовини; l – товщина шару світлопоглинаючого розчину (названого оптичним шляхом променя в розчині), см.

На практиці, звичайно, користуються більш зручною формою запису закону:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot l,$$

де D – оптична густина розчину.

Теоретично величина оптичної густини може приймати різні додатні значення від 0 до нескінченності, але при значеннях більших 2 на результатах вимірювання суттєво позначається вплив розсіювання світла розчином, що призводить до порушення ліній-

ної залежності між вимірюваним значенням D і концентрацією поглинаючої світло речовини.

Відношення інтенсивностей світлового потоку, який пройшов крізь розчин, до падаючого на розчин, виражене у відсотках називається прозорістю (світлопропусканням) $T\%$:

$$T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100.$$

В агрохімічному аналізі параметр $T\%$ застосовується рідко, що обумовлено складною залежністю прозорості від концентрації. Цим параметром зручно користуватись при порівнянні властивостей твердих зразків, наприклад, світлофільтрів.

Для вимірювання абсорбції розчинів на практиці застосовують фотоелектроколориметри і спектрофотометри, які поділяються за типом будови на однопроменеві і двопроменеві. Двопроменеві дозволяють одночасно визначити різницю у поглинанні порівнюваних зразків, а однопроменеві – при послідовній установці.

Прилади для визначення селективного поглинання світла розчинами обов'язково мають слідуєчі вузли: джерело світла, систему монохроматизації світла, фотоприймач, систему виміру електричного сигналу фотоприймача. Для монохроматизації світла використовують інтерференційні світлофільтри і монохроматори. В якості фотоприймача застосовують фотоелемент, фотодіод або фототранзистор. Система виміру електричного сигналу і його трансформації може бути аналоговою або цифровою. Наприклад, у фотоелектроколориметра КФК-2М застосовується аналоговий спосіб виміру електричного сигналу за допомогою гальванометра, а монохроматичне світло з заданою довжиною хвилі отримують установкою відповідного інтерференційного світлофільтра між джерелом і зразком тоді, як у КФК-3 застосовується цифровий спосіб вимірювання і реєстрації сигналу, а для монохроматизації світла – монохроматор.

Застосування спектрофотометрів підвищує точність фотометричного аналізу, оскільки вимірювання поглинання світла у вузькій ділянці спектру характеризується більш строгою пропорційністю між концентрацією визначаємої сполуки і чисельною величиною відліку по шкалі приладу. Окрім того, застосування монохроматора дозволяє зменшити вплив на результати вимірювання поглинання домішок або розсіювання шляхом вибору відповідної довжини хвилі. Слід зауважити, що сучасний фотоелектроколориметр відрізняється від спектрофотометра лише за величиною роздільної здатності і фактично є більш дешевою моделлю спектрофотометра. Наприклад, обладнаний монохроматором фотоколориметр КФК-3 дозволяє визначати абсорбційні характеристики зразків в спектральному діапазоні від 300 до 900 нм., оцінити кількість і положення смуг у спектрі поглинання сполук або їх комплексів.

Вибір світлофільтра. Серійні фотоелектроколориметри звичайно обладнані набором світлофільтрів. Вибираючи світлофільтр для вимірювання поглинання розчину досліджуваного комплексу дотримуються наступних правил: 1) максимум пропускання світлофільтра повинен знаходитись в області розташування смуги поглинання комплексу; 2) при наявності фону, обумовленого поглинанням домішок, вибирається фільтр, смуга пропускання якого якнайменше перекривається зі смугами домішок; 3) для зменшення впливу розсіювання світла досліджуваним розчином вимірювання виконують при якомумога більшій довжині хвилі монохроматичного світла.

Вибираючи світлофільтр співвідносять його забарвлення, із забарвленням аналізованого розчину.

Характеристики і підбір світлофільтрів можуть бути такими:

Забарвлення розчину	Забарвлення світлофільтра	Область максимального пропускання, нм
Жовто-зелене	Фіолетове	400–465
Жовте	Блакитний	465–482
Жовтогаряче	Зеленувато-блакитне	482–487
Жовтогарячо-червоне	Синьо-зелене	487–493
Червоне	Блакитно-зелене	493–498
Пурпурово-червоне	Зелене	498–530
Пурпурово-червонувате	Жовтувато-зелене	530–559
Пурпурове	Жовто-зелене	559–571
Фіолетове	Зеленувато-жовте	571–576
Блакитне	Жовте	576–580
Блакитне	Жовтувато-жовтогаряче	580–587
Зеленувато-блакитне	Жовтогаряче	587–597
Синьо-зелене	Червонувато-жовтогаряче	597–617
Синьо-зелене	Червоне	617–780

Кювети стандартні мають робочу довжину 5, 10, 20, 30 та 50 мм. Звичайно розмір кювет для аналізу розчинів сполук або комплексів підбирається з урахуванням абсорбційної здатності досліджуваного розчину і оптимальної точності вимірювання, що залежить від застосованих у аналізі методу фотометрії і типу приладу (його фотоприймача).

Розчин порівняння. Згідно закону Бера ефективність поглинання світла кожним компонентом розчину, у відсутності можливості утворення димерів, не залежить від складу суміші. Як наслідок цього явища – оптичній густині D розчину n компонентів властива – адитивність, що можна представити у вигляді:

$$D = \sum_{i=1}^n D_i = l \sum_{i=1}^n k_i c_i,$$

де D_i – оптична густина розчину i -го компоненту; k_i і c_i – молярні коефіцієнт поглинання і концентрація, відповідно; l – довжина оптичного шляху променя в розчині.

Адитивність оптичної густини є підґрунтям ряду методів, методик та підходів прийнятих в абсорбціометрії, зокрема, методики введення поправки на поглинання розчинника і домішок, дослідження багатокомпонентних систем та диференційного методу вимірювання.

Поправку на поглинання розчинника і домішок вводять шляхом віднімання оптичної густини розчину порівняння (званий також “нульовим” розчином) від оптичної густини розчину досліджуваної сполуки. Розчин порівняння виготовляють як суміш всіх реактивів і в тих же співвідношеннях, які використовувались при виділенні сполуки і виготовленні досліджуваного зразка.

Похибка фотометричних вимірювань.

1. Абсолютний метод фотометрії. Діапазон концентрацій, що фотометрично визначаються, обмежений верхньою і нижньою межами. При високих концентраціях поглинаючої речовини інтенсивність випромінювання на виході з кювети мала і чутливість фотометра недостатня для її вимірювання, а при низьких концентраціях – похибка в показниках приладу стає дуже великою в порівнянні з вимірюваною величиною.

За умови виконання закону Бера значення концентрації, при якій точність буде максимальною, можна знайти математично ґрунтуючись на залежності чутливості будь-якого фотодетектора від природи його шуму. Виділяють два типи шумів, які можуть домінувати в тому або іншому фотодетекторі. Чутливість вакуумних фотоелементів і фотопомножувачів обмежена так званим флуктуаційним (дробовим) шумом, пов'язаним з статистичними флуктуаціями швидкості вибитих з катода електронів. Його величина пропорційна кореню квадратному інтенсивності падаючого на катод світла. У фотодіодів і фототранзисторів чутливість обмежена тепловими шумами. Цей тип шумів, обумовлений випадковим тепловим рухом електронів, – постійний і не пов'язаний з інтенсивністю вимірюваного випромінювання.

Теоретично доведено, що для детекторів, у яких чутливість обмежена тепловими шумами, мінімум графіка залежності відносної похибки від оптичної густини знаходиться при 0,434, а у фотоприймачів з дробовим типом шуму – при 0,868. Таким чином, оптимальна оптична густина при застосуванні фотометрів (типу СФ) з вакуумним фотоелементом в якості фотоприймача в два рази вища, ніж для фотометрів (типу КФК), у яких фотоприймач з внутрішнім фотоефектом. Окрім того, форма залежності відносної похибки від оптичної густини дозволяє в першому випадку досить точно визначити концентрацію при значеннях оптичної густини перевищуючих 2, тоді як в другому – значення найбільшої величини не перевищує 0,8. Нижня межа досить точного визначення оптичної густини в обох випадках однакова і складає приблизно 0,25.

2. Диференційний метод фотометрії. Розглянуті оптимальні межі величини оптичної густини відносяться до абсолютного методу фотометричного аналізу, коли оптична густина розчину вимірюється по відношенню до розчинника. Для розширення шкали вимірювання оптичної густини в бік зростання при забезпеченні необхідної величини відносної похибки застосовують метод диференційної фотометрії.

У разі диференційного методу вимірюна на фотоколориметрі або спектрофотометрі величина оптичної густини є різницею між абсолютними величинами оптичної густини стандартного розчину і досліджуваного розчину. Таким чином, в диференційній фотометрії оптична густина досліджуваного розчину визначається як алгебраїчна сума попередньо визначеної оптичної густини зразка порівняння (стандарту) і вимірюваної різниці оптичних густин порівнюваних розчинів.

Точність диференційної фотометрії тим вища, чим більша оптична густина досліджуваного розчину і чим ближче її значення до відповідної величини розчину порівняння. Найменша величина відносної похибки досягається при значеннях оптичної густини в межах 2–3 у кожного з порівнюваних розчинів.

Диференційний метод особливо придатний для аналізу висококонцентрованих зразків, наприклад, фосфорних добрив за жовтим ванадієво-молібденовим комплексом. Його застосування дозволяє запобігти втратам робочого часу і зростанню похибки аналізу, що пов'язано з багатократним розведенням зразка необхідним при застосуванні абсолютного методу фотометрії.

Переваги диференційного методу особливо відчутні за використання двопробових фотоколориметрів і спектрофотометрів типу: СФ або ФЕК.

Побудова калібрувального графіка. У 6 мірних колб на 50 або 100 мл наливають зростаючі кількості визначуваного компонента у вигляді стандартного розчину (1; 3; 5; 10; 15; 25 мл).

Після забарвлення розчину (згідно з технікою проведення аналізу) вимірюють його оптичну густина. Потім, будують калібрувальний графік або визначають коефіцієнти рівняння.

Далі розрахунок ведуть за формулою:

$$x = \frac{mV \cdot 100}{V_1 m_1},$$

де, x – вміст компонента, мг/100 г ґрунту; V_1 – об'єм розчину (екстракту), взятого для забарвлення, мл; m – знайдена за графіком або за рівнянням маса компоненту, мг; V – загальний об'єм розчину (екстракту), мл; m_1 – маса наважки речовини, взятої для аналізу, мг.

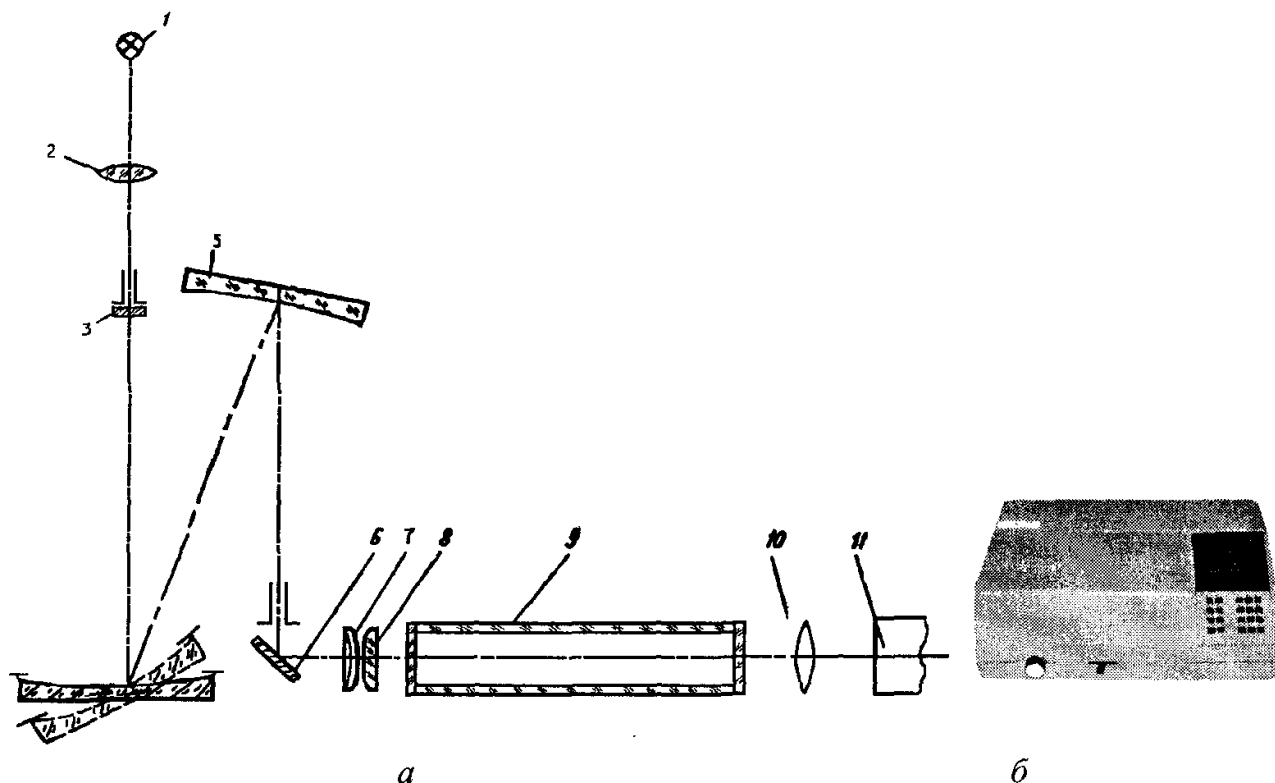


Рис. 1.20. Оптична схема (а) та загальний вигляд (б) фотометра КФК-3

1 – джерело світла; 2 – конденсор; 3 – світлофільтр; 4 – ввігнута дифракційна решітка;
5 – ввігнуте дзеркало; 6 – дзеркало; 7, 8 – об'єктив; 9 – кювета;
10 – лінза; 11 – фотодіод

Оптична схема однопроменевого фотометра зображена на рис. 1.20 а. Хвильовий діапазон вимірювання 300–900 нм. Похибка показів при вимірюванні коефіцієнта світлопропускання $\pm 0,5\%$. Варіації показів приладу – $0,3\%$.

Фотоколориметри нового покоління відрізняються підвищеним рівнем автоматизації вимірювань та розрахунків кінцевих результатів (наприклад, КФК-3, рис. 1.20 б).

Принцип дії цього фотометра ґрунтується на порівнянні інтенсивності світлового потоку Φ_0 , що пройшов крізь розчинник або контрольний розчин, відповідно якого виконується вимірювання, та світлового потоку Φ , що пройшов крізь досліджуване середовище.

Світлові потоки Φ_0 та Φ фотоприймачем перетворюються на електричні сигнали u_0 , u та u_T (u_T – сигнал при неосвітленому приймачеві), які обробляються мікро-ЕОМ фотометра і висвічуються на цифровому табло у вигляді коефіцієнта пропускання оптичної густини, концентрації.

Порядок роботи на КФК-3

1. Вимірювання коефіцієнта пропускання або оптичної густини.

1.1. Встановити в кюветне відділення кювети з розчинником або контрольним розчином, відносно якого проводиться вимірювання, та з досліджуванним розчином. Кювету з розчинником або контрольним розчином встановити в дальнє гніздо кюветотримача, а кювету з досліджуванним розчином – в ближнє гніздо кюветотримача. Про вибір робочої довжини кювети див. п. 2.2.

У світловий потік встановити кювету з розчинником. Якщо вимірювання проводиться відносно повітря, наприклад для зразка зі скла або іншого прозорого матеріалу, то в цьому разі дальнє гніздо кюветотримача повинне бути вільним.

1.2. Встановити ручку 2 довжини хвилі, на якій проводяться вимірювання. Довжина хвилі висвітлюється на верхньому цифровому табло.

1.3. При закритій кришці кюветного відділення натиснути клавішу "Г" (градування). На нижньому цифровому табло зліва від блимаючої коми висвітлюється символ "Г". Натиснути клавішу "П" (прозорість) або "Е" (екстинкція). Зліва від блимаючої коми висвітлюється відповідно символ "П" або "Е", а справа – відповідно значення $100,0 \pm 0,2$ або $0,000 \pm 0,002$. Це означає, що початковий відрахунок пропускання 100,0% або оптична густина (0,000) встановилися на фотометр правильно.

Якщо відрахунок $100,0 \pm 0,2$ або $0,000 \pm 0,002$ встановилися з великим відхиленням, потрібно натиснути на клавіші "Г", "П" або "Е" ще раз, дотримуючись невеликої паузи (3–5 с).

Відкрити кришку кюветного відділення і натиснути клавішу "нуль", закрити кришку, натиснути клавішу "П" або "Е".

1.4. Рукоятку важеля зміни положення кювет повернути вправо до кінця, при цьому в світловий потік потрапляють кювети з досліджуванним розчином.

Число на світловому табло справа від блимаючої коми відповідає коефіцієнту пропускання або оптичній густині досліджуваного розчину.

1.5. Повторити операції за пунктами 1.1–1.4 тричі, обчислити середнє арифметичне значення досліджуваної величини.

1.6. Для побудови спектральної кривої коефіцієнта пропускання або оптичної густини вимірювання провести за методикою пунктів 1.1–1.4.

1.7. Побудувати спектральну криву світлопропускання або оптичної густини досліджуваного розчину, відкладаючи на осі абсцис довжини хвиль у нанометрах, а на осі ординат – світлопропускання чи оптичну густина.

1.8. Для вимірювання концентрації речовини в розчині потрібно заздалегідь виконати ряд операцій щодо підготовки зразків у такій послідовності:

- вибір довжини хвилі;
- вибір кювети;
- побудова калібрувального графіка для даної речовини і визначення коефіцієнта факторизації F ;
- введення коефіцієнта F в пам'ять обчислювального блоку;
- вимірювання концентрації речовини.

2.1. Вибір довжини хвилі. Для забезпечення найменшої похибки у визначенні концентрації потрібно правильно вибрати довжину хвилі, на якій виконуватиметься вимірювання. Для цього за спектральною кривою розчину, знятою за методикою пунктів 1.1–1.7, слід вибрати таку ділянку, на якій дотримуються такі умови:

- оптична густина має максимальну величину;
- хід кривої приблизно паралельний горизонтальній осі, тобто оптична густина мало залежить від довжини хвилі.

Довжина хвилі, що відповідає цій ділянці, вибирається для вимірювання. Якщо для деяких розчинів друга умова не виконується, то робоча довжина хвилі вибирається за першою умовою.

2.2. Вибір кювети. Як зазначалось, абсолютна похибка вимірювання коефіцієнта пропускання не перевищує 0,5%. Відносна похибка вимірювання оптичної густини розчину буде різною і досягне мінімуму при значенні оптичної густини 0,4. Тому при роботі на фотометрі рекомендується шляхом відповідного вибору довжини кювети працювати поблизу цього значення оптичної густини, наприклад у межах 0,3–0,6.

2.3. Побудова калібрувального графіка і визначення коефіцієнта факторизації. Побудова калібрувального графіка проводиться так. Приготувати ряд розчинів даної речовини з відомими концентраціями, що охоплюють область можливих концентрацій цієї речовини в досліджуваному розчині.

Виміряти оптичну густину всіх розчинів і побудувати калібрувальний графік, відкладаючи на осі абсцис відомі концентрації, а на осі ординат – відповідні їм значення оптичної густини.

Слід впевнитись у тому, що залежність концентрації від оптичної густини – лінійна, тобто виражається на графіку прямою лінією.

Розрахувати за графіком коефіцієнт факторизації F . Для цього по графіку концентрацій знімають значення c для середньої частини графіка і відповідну цій концентрації оптичну густину D :

$$F = \frac{C}{D}.$$

Якщо при побудові калібрувального графіка буде встановлено, що залежність між оптичною густиною і концентрацією нелінійна, то коефіцієнт факторизації в цьому разі визначають за калібрувальним графіком.

2.4. Введення коефіцієнта факторизації F у пам'ять обчислювального блоку. Ввести в пам'ять обчислювального блоку коефіцієнт F . Для цього натиснути клавішу " F ", на цифровому табло зліва від блимаючої коми висвітиться символ " F ".

Набрати за допомогою клавіатури значення коефіцієнта " F ". На цифровому табло справа від блимаючої коми висвітиться набране значення коефіцієнта. Фотометр для вимірювання концентрації підготовлений.

Примітка. При повторному виведенні коефіцієнта факторизації на цифровому табло можливе зменшення останньої значущої цифри на одиницю.

2.5. Вимірювання концентрації речовини в розчині. Провести операції за пунктами 1.1–1.4. Для цього досліджуваний розчин налити в кювети такої самої робочої довжини, за якої проводилось калібрування, і встановити довжину хвилі, вибрану за пунктом 2.1.

Натиснути клавішу " C ", на табло зліва від блимаючої коми з'явиться символ " C ". Число на цифровому табло справа від блимаючої коми відповідає значенню концентрації досліджуваного розчину.

Атомна спектрофотометрія

Атомно-абсорбційна спектроскопія. Атомна абсорбція (АА) підпорядкована тим же основним законам, що і молекулярне поглинання. Тому, атомно-абсорбційні спектрофотометри за принципом будови, управління і параметрам вимірювання суттєво не відрізняються від спектрофотометрів, які застосовуються в молекулярній абсорбціометрії. Найістотніша відмінність АА полягає в підготовці самої проби і застосуванні джерел з лінійчатим спектром випромінювання.

Щоб спостерігати оптичні властивості вільних атомів, необхідно пробу перевести в газоподібний стан – атомізувати. В агрохімічному аналізі, процес атомізації пов'язаний з випаровуванням рідини або твердої речовини і подальшої дисоціації молекул на вільні атоми. Для оптимального переходу в атомних парів необхідний суворий контроль за температурою. При дуже високій температурі частина атомів іонізується і, отже, не поглинає при очікуваних довжинах хвиль, але, з другого боку, висока температура сприяє зниженню впливу матриці. Тому, завжди на початку вимірювань підбирається оптимальна температура атомізації для певного елементу і певного типу зразків.

Існує багато способів атомізації сполук металів. Найбільшого поширення на практиці набули способи атомізації за рахунок теплової енергії електричного струму і полум'я.

Полуменева атомізація. На рис. 1.21 зображений пальник, що використовується в полуменевій атомно-абсорбційній спектроскопії (ААС). Горючий газ і газ-окислювач подаються в камеру змішувача, де вони проходять через ряд перегородок, які забезпечують повне змішування газів, і поступають у верхню частину пальника. Отвір пальника має форму довгої щілини, що дозволяє отримати полум'я у вигляді вузької смуги і сприяє збільшенню оптичного шляху променя крізь атомну пару. Аналізований розчин засмоктується в камеру змішувача за допомогою невеликої повітряної форсунки і перетворюється в аерозоль. При проходженні аерозолю між перегородками змішувача крупні краплі затримуються, так що в полум'я потрапляють дрібні однорідні за розміром краплини. При вимірюваннях величина швидкості засмоктування розчину підбирається експериментально.

Пальник з попереднім змішуванням газів не цілком безпечний в роботі, оскільки можливий "проскок" полум'я в камеру змішувача, наслідком якого буде сильний вибух. Для того, щоб звести до мінімуму вірогідність проскакування полум'я в камеру, щілину пальника роблять вузькою (щоб газу продувалися крізь неї з великою швидкістю).

Як окислювальний і горючий газу в ААС найбільш поширені стисле повітря і ацетилен. Температура, що максимально досягається при застосуванні цієї суміші складає близько 2200°C. Більш високі температури, до 3000°C, (необхідні при визначенні вмісту В, Со, Мо, Сd, Al) отримують шляхом використання в якості окислювача оксиду азоту (N_2O), який розкладається з утворенням суміші азоту і кисню.

Полум'я – зручне і відтворне джерело тепла, але як робоча кювета це джерело далеко від ідеалу, тому що два ендотермічні процеси (випаровування розчинника і подальша атомізація) повинні пройти за такий короткий проміжок часу, що якимсь частинкам (приблизно 90%) вдається пролетіти крізь полум'я, не атомізуючись. Крім того, полум'я привносить значні випадкові флуктуації в ефективну довжину оптичного шляху внаслідок турбулентності, а це приводить до зайвого шуму при отриманні сигналу.

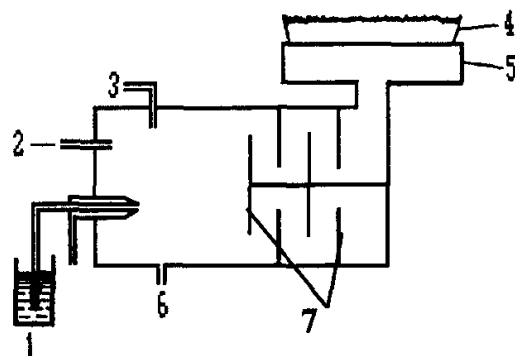


Рис. 1.21. Пальник з попереднім змішуванням газів і ламінарним потоком для ААС:

1 – розчин зразка; 2 – окислювач;
3 – горючий газ; 4 – полум'я; 5 – головка пальника; 6 – злив; 7 – перегородки

Неполуменева атомізація. Замість полум'я широко використовуються електро-термічні атомізатори, які дозволили значно підвищити чутливість методу і понизити поріг виявлення. Було запропоновано декілька типів нагрівачів. Найвдалішим виявився пристрій, що складається з невеликої графітної трубки (рис. 1.22), яка нагрівається при

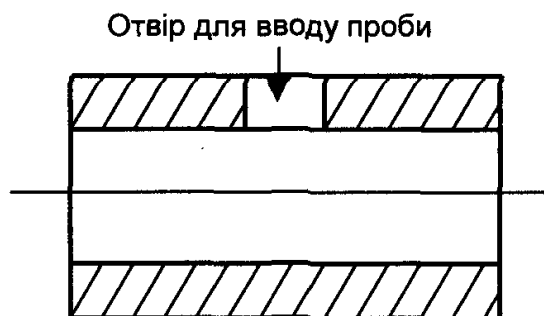


Рис. 1.22. Графітова трубка

пропусканні через неї струму великої сили (до 500 А) при низькій напрузі. Внутрішній діаметр графітної трубки складає декілька міліметрів. Збоку трубка має невеликий отвір, через який вводиться розчинена проба. Внутрішня поверхня покрита стійкою формою вуглецю – піролітичним графітом. Трубка, часто звана графітною кюветою, повинна знаходитись в атмосфері інертного газу, наприклад, аргону, для запобігання окислення проби і вигорання вуглецю кювети.

При роботі з рідкими пробамі звичайно вдаються до програмованого підвищення температури графітної кювети в три етапи. Спочатку її піднімають приблизно до температури кипіння розчинника і підтримують протягом хвилини для його випаровування. Потім піднімають температуру до межі, необхідної для мінералізації зразка, і витримують ще близько хвилини. Тільки після цього температуру різко підвищують до рівня, що забезпечує дисоціацію неорганічних сполук на атоми.

Конструкція більшості приладів дозволяє оператору залежно від характеру проби підібрати інтервали часу і температуру для виконання окремих етапів процесу атомізації. Контролюючи зміну за часом величини інтенсивності світла (по цифровому індикатору або стрічці самописця з розгорткою), що пройшло через кювету, в процесі сушки або на стадії обвуглювання можна визначити час завершення названих процесів при запрограмованих температурах і внести корективи в програму атомізації.

Аналітичну інформацію отримують, вимірюючи амплітуду в максимумі поглинання або інтегруючи за часом поглинання атомізованих парів при кінцевій температурі.

При порівнянні результатів вимірювання невідомої проби з результатами вимірювання стандартів необхідно враховувати залежність величини поглинання від заданої температури і швидкості нагрівання (на останньому етапі програми), розмірів кювети і складу проби. Тому слід точно відтворювати ці та інші параметри, що змінюються.

Джерела випромінювання. Майже у всіх атомно-абсорбційних спектрофотометрах використовуються лампи з лінійчатим спектром випромінювання, характерним для окремих елементів. Ці лампи в поєднанні зі звичайними монохроматорами з середньою роздільною здатністю набагато ефективніші за джерела з неперервним спектром випромінювання. Монохроматор служить для виділення потрібної лінії випромінювання, а не для звуження смуги поглинання. Недоцільність використання джерела з неперервним спектром випромінювання пов'язана з тим, що лінії поглинання нейтральних атомів в полум'ї або кюветі надзвичайно вузькі. Ширина їх складає близько 0,001 нм, тоді як напівширина смуги пропускання звичайного монохроматора декількох десятків нанометра.

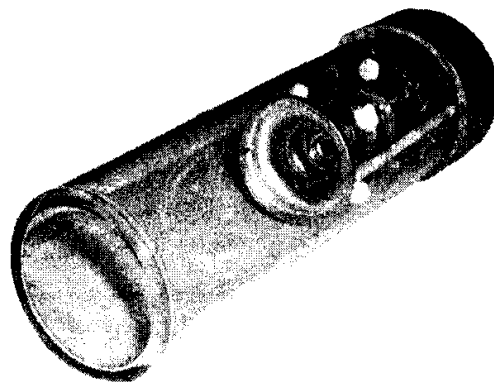


Рис. 1.23. Лампа з порожнистим катодом

Найбільш поширена, як джерело лінійчатого спектру, в ААС лампа з порожнистим катодом (рис. 1.23). У заповненому благородним газом під низьким тиском скляному або кварцовому балоні розміщено два електроди. Один з них (катод), має чашоподібну форму, виготовляється з певного елемента. При подачі напруги позитивні іони інертних газів бомбардують катод, вибиваючи атоми металу (цей процес називається розпиленням). Атоми поглинають енергію, збуджуються і фотодезактивуються з характеристичним спектром випромінювання. Воно складається з дискретних ліній цього металу і ліній газу-наповнювача. Потрібну лінію ізолюють за допомогою монохроматора з вузькою смугою пропускання.

Виготовляють також лампи з порожнистим катодом, у яких чаша покрита сумішшю декількох металів (при умові що вони не заважають один одному при спектральному визначенні і для їх випаровування необхідна приблизно однакова енергія). Це робить можливим визначення декількох елементів без зміни лампи.

Лампи з порожнистим катодом, як і багатьом іншим джерелам, для виходу на постійний режим роботи потрібен після включення якийсь час. Особливо це незручно при визначенні за допомогою одноелементних ламп декількох елементів в одній пробі. Один з шляхів подолання цієї незручності полягає у використуванні турелі, на якій закріплено декілька ламп, що знаходяться в робочому режимі так, що будь-яку з них можна встановити в потрібне положення поворотом турелі. Для скорочення затримки при зміні ламп використовують двохранену систему коректування яскравості лампи.

Джерелом в ААС служить також і безелектродна розрядна лампа, яка є запаяною кварцовою трубкою, що містить невелику кількість чистого металу під низьким тиском інертного газу. Збудження відбувається під дією мікрохвильового поля, причому випромінювання має, по суті, той же спектр, що і лампа з порожнистим катодом.

Поправка на поглинання фону. В ААС на відміну від спектрофотометрії розчинів не можна врахувати вплив фону за допомогою простої двохраненої схеми. Такий прийом зажадав би дублювати полум'я або графітової кювети (один – робоче, інше – порівняння), а зробити їх оптично рівноцінними б було надзвичайно важко. Проте при кількісних вимірюваннях поправка на фон істотна. Фоновий сигнал частково обумовлений випромінюванням, самої нагрітої проби. Це джерело фонового випромінювання, характерне тільки для ААС, обумовлене неминучим збудженням атомів аналізованої речовини, котрі при дезактивації випромінюють фотони при тих же довжинах хвиль, при яких досліджується поглинання. Як наслідок наявності фонового випромінювання повинно бути зниження зареєстрованої величини поглинання атомних парів. Усунути це можна за допомогою модулятора, який перериває випромінювання від лампи з порожнистим катодом, як показано на рис. 1.23, не впливаючи на випромінювання від проби. Для того, щоб сигнал, зумовлений випромінюванням зразка, віднімався від загального сигналу, застосовується синхронне детектування. У деяких приладах (атомно-абсорбційний спектрофотометр С-600) той же результат отримують при збудженні джерела випромінювання електричними імпульсами.

Навіть після застосування модуляції фон залишається значним. Частину його складає шум, пов'язаний в основному з розсіянням випромінювання частинками матриці проби, поглинанням інших компонентів проби. а при збудженні в полум'ї – з турбулентністю. Описано декілька способів зниження такого роду перешкод. Перший з них полягає у використанні одночасно джерела безперервного випромінювання, наприклад, водневої або дейтерієвої лампи, і джерела лінійчатого спектру, як показано на рис. 1.24. Випромінювання допоміжної лампи проходить через пробу разом з резо-

нансним випромінюванням лампи з порожнистим катодом. Електронна система сортує сигнали від обох джерел і дає їх відношення. Другий метод усунення фонового сигналу, що застосовується в спектрофотометрі С-600, заснований на ефекті Зеємана.

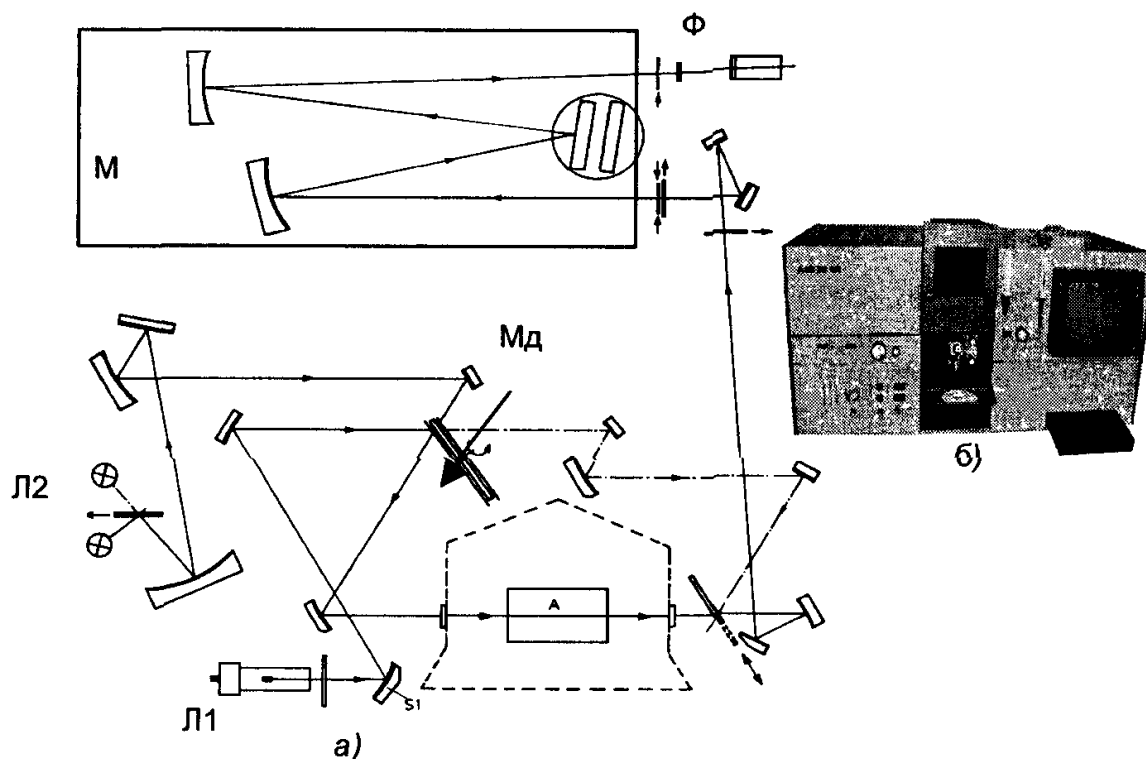


Рис. 1.24. Атомно-абсорбційний спектрофотометр ААС 30:
а) принципова схема; б) загальний вигляд:

А – полуменовий атомізатор; М – монохроматор; Мд – модулятор;
Л1 – лампа з порожнистим катодом;
Л2 – джерело з суцільним спектром випромінювання;
Ф – фотопомножувач

Межа виявлення. Чутливість АА-методів характеризується складною залежністю від оптичних властивостей атомних парів, температури, відносної ширини ліній випромінювання лампи, поглинаючих частинок і оптичної системи. Межі виявлення при використанні неполуменевої ААС в 100 і більш раз нижчі, ніж при використанні полуменової, хоча існують деякі винятки (табл. 1.8).

Перешкоди. В полуменовій ААС причиною перешкод можуть бути хімічні реакції в полум'ї. Основні утруднення пов'язані з неповною дисоціацією або з утворенням важколетючих сполук. Деякі елементи окислюються в полум'ї, утворюючи сполуки, стійкі при температурі повітряно-ацетиленового полум'я; більшість таких сполук розкладається в N_2O -ацетиленовім полум'ї. В інших випадках можливе утворення стійких сполук визначуваного елемента з деякими іншими компонентами проби. Джерелом перешкод є також відмінність між розчинами за в'язкістю або іншими властивостями, що впливають на дисперсію розпилення і перенесення аерозолі в полум'я. У результаті для двох розчинів з однаковою концентрацією металу, але з різною кількістю сторонніх речовин можна отримати різні результати.

Таблиця 1.8

Межі виявлення елементів (в мкг/мл) у водних розчинах при застосуванні різних атомно-абсорбційних і атомно-емісійних методів

Полуменева AAC	Неполуменева AAC	Полуменева флуоресценція	Полуменева AEC	AEC – ІЗП
10 ⁻⁷				
		Cd		
	Be Zn Mg Si Cd			
10 ⁻⁵	Ag Mn Ca Cs In	Zn	Li K	Ba Ca Sr Mg Mn
10 ⁻⁴	Al Au Ga Rb Sr Co Cr Pb Ge Li Mo V Bi Sb Ba As Rh Ni Se Fe Pt Tl Hg K Ti Sc	Ag Mg Cu	Ca Sr In Na	Cu Al Mo Na Ti V Cr Fe Li Be La Ni Zr Ga
10 ⁻³	Mn Na Ag Cd Li Zn Ca Co Cr K Mg Cu Fe Ni Rb Sr	Mn In Au Ni Al Bi Ca Co Cr Fe Tl	Ba Mn Ag Cr Al Fe V Rb Cu Ni Tl Co Rh Ti B Ga Mg Pb Sn Mo Ir Ge Cs Sb W Cd Sc	Hg W Cd Nb Pb Co Rh Sc Ag Ge B
10 ⁻²	Pb Au Ba Tl V As Mo Sb Bi Cs Ga Pt Sn	Be Ga Pb Sc Sr Se Sb Sn V		Si In Se Sn Ta U As Au P Bi Pt
10 ⁻¹	Al Ge Se Sc Si Ti Hg	As Ge Ti Mo Rh Si		Sb Tl
10 ⁰	Ir La B Nb Ta W Zr		Be Au Si Pt Ta U Zr La	
10 ¹	U		As Hg Zn Bi	
10 ²				

Частина з названих проблем виникає і при роботі з електротермічним атомізатором. Тільки тут більш ймовірно утворення сполук з вуглецем, а не з киснем. Наприклад, стійких при нагріванні карбідів бору.

Атомна емісійна спектроскопія. Ще з часів Бунзена і Кирхгофа (1860 р.) було відомо, що багато елементів при збудженні випромінюють світло з характерними довжинами хвиль. На цьому засновані добре відомі тести на присутність лужних і лужно-земельних елементів. Якщо замінити полум'я на більш потужні електричні джерела збудження, то у такий спосіб можна знаходити окрім металів також багато неметалів,

зокрема фосфор. Спектри деяких елементів, наприклад, натрію і калію, прості і складаються всього лише з декількох ліній, тоді як в спектрах інших елементів, у тому числі заліза, налічуються тисячі виразно відтворних ліній.

Збудження проб. Вільний атом може приймати енергію від зовнішнього джерела і збуджуватися; це означає, що один з його електронів переходить з основного на більш високий енергетичний рівень. Повертаючись в основний стан, атом випромінює фотон з енергією, відповідній певній частоті або довжині хвилі.

На практиці в емісійній спектроскопії існує декілька способів збудження, з яких найбільше значення мають електричні дуга і іскра, полум'я і електрогенерована плазма в газі-носії.

Дуговий розряд. Щоб отримати дугу постійного струму, пропускають потужний електричний розряд (від 5 до 15 А) між двома графітовими електродами. Пробу розміщують у заглибленні просвердленому у верхній частині електроду, що служить анодом. Декілька крапель розчину поміщають в заглиблення і попередньо випаровують розчинник нагріванням в печі. Якщо проба тверда, то її подрібнюють, змішують з графітним порошком і набивають в кратер електроду.

Дуга постійного струму є високочутливе джерело збудження, особливо при виявленні металів ($10^{-6}\%$). Основний недолік дуги постійного струму полягає в недостатньо добрій відтвореності.

Іскра. Іскра в порівнянні з дугою має ряд особливостей. Для її отримання використовується дуже висока напруга (15–40 кВ), і вся потужність реалізується в короткому спаласі (протягом мілісекунд). Сам розряд діє як високочастотний генератор: при кожному спаласі проходить від 10 до 20 осциляції з частотами від 104 до 105 Гц. В спектроскопії ці спалахи повторюються 120 разів в секунду. Якщо при аналізі потрібно точно витримувати експозицію, іскра як джерело краще, ніж дуга; крім того, вона не руйнує пробу, оскільки встигає випаруватися мінімальна її кількість.

До переваг дугового і іскрового методів збудження слід віднести можливість проведення вимірювань на твердих зразках.

Збудження в плазмі. Другий основний механізм збудження пов'язаний із застосуванням плазми, що виникає при електричному розряді в газі, наприклад азоті або аргоні. Плазму можна визначити як нейтральний газ, що містить значні кількості позитивних і негативних іонів і вільних електронів. Для створення плазми необхідне постійне підведення енергії, що забезпечує утворення нових іонів, щоб компенсувати їх рекомбінацію з утворенням нейтральних атомів. Різновидом плазми є полум'я. Завдяки будові енергетичних рівнів для отримання плазми особливо підходить хімічно інертний газ – аргон.

Існують два способи отримання аргонної плазми. В одному з них енергія високочастотного змінного струму передається газу за допомогою магнітної індукції (індуктивно зв'язана плазма – ІЗП), в іншому – збудження відбувається під дією постійного струму. ІЗП більш стабільна в порівнянні з плазмою постійного струму, але остання – дешевша.

Для створення плазми постійного струму аргон подається по каналах, просвердлених в електродах. Температура плазми в місці стику трьох факелів може досягати 5000°K . Проба вприскується з додатковим струмом аргону через форсунку трохи нижче гарячої області. Випромінювання центральної частини стовпа плазми фокусується на щілину монохроматора (поліхроматора) фотометра.

Схема джерела ІЗП представлена на рис. 1.25. Він складається з трьох концентричних кварцових трубок, по яких подається струм аргону, і двох- або трьохвиткової

мідної спіралі, що обвиває верхню частину трубок. Через мідну спіраль пропускають змінний струм з частотою ≈ 30 МГц потужністю в декілька кіловат.

За допомогою допоміжної схеми створюють іскру, яка генерує деяку кількість іонів, і потім за допомогою магнітної індукції викликають в іонізованому газі сильний кільцевий струм. Отримана плазма розігрівається до декількох десятків тисяч градусів, що значно вище за температуру, при якій розм'якшується кварцове скло. Захист джерела від саморуйнування досягається за допомогою струму аргону, що виконує роль охолоджувача. Аргон з великою швидкістю подається по дотичній із зовнішньої трубки (рис. 1.25.), при цьому утворюється вихровий потік (показаний на малюнку), і температура знижується. Гаряча плазма прагне стабілізуватися на деякій відстані від стінок у формі тороїда, що також запобігає перегріву. Проба з розпилювача (не показаний на малюнку) і переноситься струмом аргону до центру. Тут вона розігрівається за рахунок теплопровідності і випромінювання до 7000°C , повністю атомізується і збуджується. Втрата атомів внаслідок іонізації (джерело утруднень в ААС) в спектроскопії ІЗП не є суттєвим великої ролі завдяки наявності атомів аргону, що більш легко іонізуються.

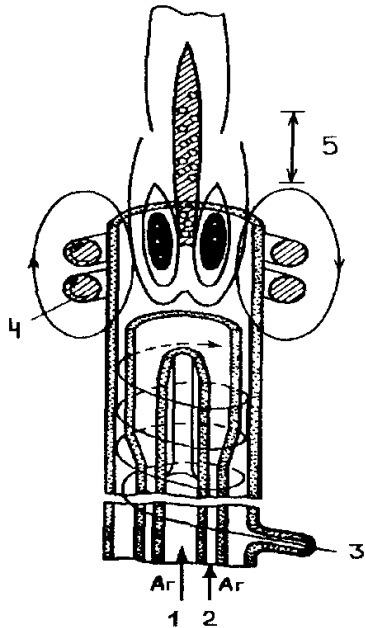


Рис. 1.25. Схема факела ІЗП:

- 1 – аерозоль зразку в аргоні;
- 2 – допоміжний струм аргону;
- 3 – струм газу для охолодження плазми;
- 4 – радіочастотна котушка;
- 5 – зона спостереження емісії

струму, мінімальні в методі ІЗП, що пояснюється фізичними особливостями плазмового факела ІЗП. Тому можна визначати методом ІЗП дуже великий діапазон концентрацій, наприклад від 10 нг до 1 мг заліза в 1 мл, що дозволяє визначати на квантометрах одночасно великі, малі і слідові кількості компонентів в пробі.

Переваги. Основна перевага методу ІЗП в порівнянні з методами ААС полягає в можливості визначення багатьох елементів без зміни умов, потрібна лише зміна довжини хвилі реєстрації і невелика настройка висоти спостереження над плазмовим факелом. В ААС при переході від одного елемента до іншого необхідна зміна лампи з порожнистим катодом.

Збудження в полум'ї. Полум'я, як джерело збудження атомів, широко використовувалося в методі, званому фотометрією полум'я. Зараз воно в основному застосовується для визначення лужноземельних металів. Випромінювання можна виміряти на багатьох моделях атомно-абсорбційних спектрофотометрів, використовуючи те ж са-

ме полум'я і ту ж саму розпилюючу систему. У цьому випадку полум'я повинне мати більш високу температуру, ніж в ААС, де атоми поглинають резонансне випромінювання і, отже, повинні знаходитися в основному стані, тоді як в емісійній спектроскопії їх потрібно перевести в збуджений стан.

Інтенсивність випромінювання полум'я при характеристичній довжині хвилі даного елемента майже пропорційна його концентрації (за умови внесення поправки на фон). Іноді спостерігаються перешкоди з боку інших металів (ефект матриці), збільшуючи або зменшуючи інтенсивність випромінювання. Ці перешкоди усувають, з деякою втратою в чутливості, шляхом додавання великого надлишку будь-якого з елементів, що заважають. Наприклад, при визначенні Na, K, Ca або Mg в розчині, впливу трьох інших елементів можна запобігти за допомогою спектрохімічних буферів. Так при визначенні Na до 25 мл проби додають 1 мл розчину, насиченого щодо хлоридів K, Ca і Mg. Будь-яка не дуже велика зміна вмісту цих елементів в пробі незначна в порівнянні з доданими кількостями. При вимірюванні випромінювання змішаного розчину при довжині хвилі натрію результати фотометрії слід порівнювати зі шкалою, побудованою з використанням стандартів.

Інший спосіб усунення перешкод полягає у використанні методу стандартних добавок. На стандартну добавку впливають ті ж перешкоди, що і на компонент проби, отже, можливе визначення шляхом прямого порівняння.

При визначенні Na, K і Ca застосовується спрощена полуменева-емісійна фотометрія з інтерференційними світлофільтрами, що виділяють лінії визначуваних елементів. Такі прилади зручні в роботі і високочутливі.

Атомна флуоресценція. Інший спосіб збудження атомів пов'язаний з опромінюванням УФ-світлом тієї ж резонансної частоти, що і в атомній абсорбції, що викликає випромінювання цієї ж або більш низької частоти. Такий метод отримав назву атомна флуоресценція. Інтенсивність випромінювання залежить від кількості флуоресціюючих атомів і, отже, від концентрації.

Проба атомізується в плазмі або полум'ї, флуоресценцію спостерігають під кутом (звичайно 45 або 90°) до променя збуджуючого випромінювання. Флуоресценція з використанням ІЗП характеризується тією ж межею виявлення, що і полуменева флуоресценція.

На практиці для вимірювання інтенсивності емісії окремих елементів застосовують два типи спектрометрів: з послідовним скануванням спектру всіх визначуваних елементів і з роздільною реєстрацією випромінювання відразу декількох елементів.

Сканування спектру, поширене в спектрофотометрії розчинів, нелегко технічно здійснити при збудженні дугою або іскрою, оскільки вони не забезпечують достатньої стабільності при скануванні, особливо якщо врахувати зміни в летючості. Це утруднення вирішують шляхом розміщення уздовж фокальної площини декількох вихідних щілин, так щоб кожна з них пропускала лінію, що випромінюється певним елементом. У такому разі, можна одночасно виміряти випромінювання декількох елементів в одній і тій же пробі. Один з каналів залишають для внутрішнього стандарту, і контролюючий комп'ютер забезпечує обробку даних, отриманих при порівнянні кожного аналітичного сигналу з сигналом внутрішнього стандарту. Такі прилади, названі квантометрами, дозволяють одночасно в одній пробі визначити вміст до 20 елементів.

Слід підкреслити, що результати, отримані на великих і складних приладах, подібних описаному вище, не відрізняються великою правильністю, хоча можуть бути дуже точними (відтворними). Правильність часто залежить від матриці і способу підготовки проби, а також від правильності приготування стандартів. Правильність будь-якої ана-

літичної методики, чи заснована вона на спектроскопічних або яких-небудь інших вимірюваннях, потрібно перевіряти, звичайно, на стандартних зразках.

Порівнюючи дані, приведені в табл. 1.8, можна відмітити, що в цілому метод ІЗП чутливіший за методи полуменевої атомної абсорбції і полуменевої атомної емісії, але поступається у цьому відношенні неполуменевій ААС.

Полуменево-фотометричний метод

Цей метод ґрунтується на розпилюванні аналізованої речовини пульверизатором: туман, який утворюється при цьому, вводиться в полум'я пальника. Конус полум'я дає спектр, що складається з ліній з характерною для кожного елемента довжиною хвилі, — інфрачервоної лінії калію, червоної — кальцію, жовтої — натрію і т.д. Одну з ліній виділяють інтерференційним світлофільтром і спрямовують на фотоелемент. Фотострум, який виникає при цьому, вимірюють мікроамперметром.

Полуменево-фотометричний аналіз належить до емісійного спектрального методу аналізу. Отримані при згорянні розпиленого розчину в полум'ї пальника спектри називають спектрами випромінювання, або емісійними спектрами, звідки й назва методу. Інтенсивність випромінювання атомів пропорційна вмісту їх у розчині, який ввели в полум'я. За допомогою калібрувального графіка знаходять вміст елемента, який визначається із серії стандартних розчинів.

В агрохімічному аналізі широко використовується полуменево-фотометричний метод при визначенні калію, натрію, кальцію, магнію. Метод досить чутливий, досягає для калію, кальцію, натрію 0,1–0,01 мкг/мл розчину. Похибка визначень — 2–5%.

Прилад, за допомогою якого проводять полуменево-фотометричні дослідження, називається полуменевим фотометром (рис. 1.26). Основними вузлами всіх полуменевих фотометрів є: пальник, в який подається газова суміш, аналізований розчин у вигляді аерозолі, інтерференційний світлофільтр, що пропускає випромінювання тільки того елемента, який визначається, фотоелемент і гальванометр, компресор для подавання повітря, балон із стисненим газом, розсіювач.

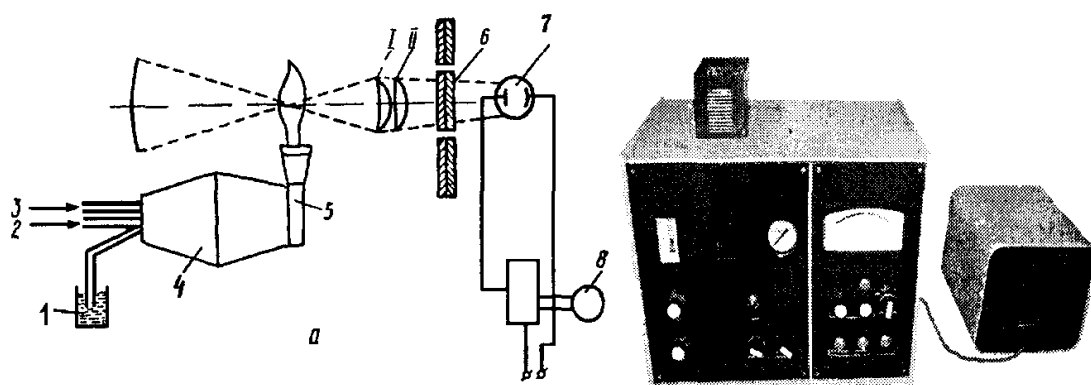


Рис. 1.26. Оптична схема (а) та загальний вигляд (б) полуменевого фотометра з компресором:

1 – досліджуванний розчин; 2 – подача газу; 3 – подача повітря; 4 – змішувач; 5 – газовий пальник; 6 – світлофільтр; 7 – фотоелемент; 8 – мікроамперметр

Тривалість одного вимірювання 25–30 с. Якщо є декілька спектральних ліній елемента, слід використовувати найінтенсивніші, що збільшує точність вимірювання.

Робота полуменевого фотометра ґрунтується на принципі послідовного порівнювання інтенсивностей випромінювання елемента, який визначається, в досліджуваному та зразковому розчинах або в дистильованій воді.

У полуменевих фотометрах широко використовують полум'я ацетилено-повітряної суміші ($t = 2300^{\circ}\text{C}$) або полум'я пропан-бутан-повітряної суміші ($t = 1800^{\circ}\text{C}$). Використовуючи перше полум'я, можна визначити кальцій, стронцій, барій.

Основою оптичної схеми полуменевих фотометрів є спеціальні інтерференційні світлофільтри. Основні їх характеристики – широка смуга пропускання та коефіцієнт пропускання. Чим менша ширина смуги пропускання, тим більша монохроматизація виділеного випромінювання і тим більша точність вимірювання випромінювання елемента, а чим більший коефіцієнт пропускання світлофільтра, тим вища чутливість приладу.

У полуменевих фотометрах використовують диференційні світлофільтри з шириною смуги пропускання 8–10 нм та коефіцієнтом пропускання близько 30–50%.

Характерну для елемента спектральну лінію виділяють за допомогою світлофільтра, спрямовуючи її на фотоелемент, який здатний перетворювати світлову енергію випромінювання на електричну. Для визначення існують різні типи гальванометрів.

Перед тим як розпочати вимірювання, слід чітко уявити собі етапи фотометричного визначення і суворо дотримуватись правил роботи на полуменевому фотометрі.

Порядок роботи на полуменевому фотометрі. Прилад вмикають у мережу змінного струму (згідно з паспортом) і відкривають кран газопроводу або редуктор балона з газом. Після цього запалюють газовий пальник і регулюють подачу газу, добиваючись рівномірного горіння факела. Робочий тиск повітря в приладі – 30–60 кПа, газу – 0,1–0,15 кПа. Регулюючи тиск повітря і газу, добиваються, щоб полум'я не мало жовтого конуса. Визначення ведуть за чутливими спектральними лініями. Прилад готовий до роботи. Щоб виміряти інтенсивність випромінювання елемента, який визначається, досліджуваний розчин за допомогою стисненого повітря подають у змішувач, звідти він у вигляді аерозолі потрапляє в полум'я газового пальника. На шляху випромінювання встановлюють світлофільтр. Калій визначають за інфрачервоною лінією (766 нм). Після кожного визначення в розпилювач подають дистильовану воду для його промивання.

Розсіювання світла

При взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною завжди відбувається більш менш випадкова зміна напрямку розповсюдження. Розсіювання залежить від довжини хвилі випромінювання, розміру і форми розсіюючих частинок і іноді від їх розташування в просторі.

На практиці здатність речовини розсіювати світло використовується, зокрема, для кількісного аналізу безбарвних розчинів.

Електромагнітна теорія розсіювання детально розроблена в роботах Мі, але вона дуже складна для безпосереднього використання. В обмежених областях можна припуститися спрощення: так, зручно розрізняти релєєвське розсіювання (при якому частинки малі порівняно з довжиною хвилі) і розсіювання Тіндалля (для крупних частинок).

По теорії Релея – Мі, розсіювання малими частинками обернено пропорційне до довжини хвилі в четвертому ступені; завдяки розсіюванню в основному частинками молекулярних розмірів. Для хімічних систем показник ступеня може мінятися від –4 до –2 головним чином через наявність більш крупних частинок, що вказує на поступовий перехід від релєєвського розсіювання до розсіювання Тіндалля.

Майже всі вимірювання пов'язані з видимим випромінюванням. Пробу освітлюють інтенсивним потоком (рис. 1.27) P_0 , а потім, так само як в абсорбційній спектроскопії, вимірюють інтенсивність випромінювання, яке пройшло через зразок P_n , або визначають інтенсивність випромінювання, розсіяного під певним кутом (наприклад $90^\circ, P_{90}$). Із зростанням числа частинок в суспензії відношення P_n/P_0 зменшується, а відношення вигляду P_{90}/P_0 збільшуються, в усякому разі до помірних концентрацій. Для дуже розбавлених суспензій вимірювання під кутом набагато чутливіше, ніж вимірювання, коли джерело і детектор знаходяться на одній лінії, оскільки при цьому можна спостерігати слабо розсіяне світло на темному фоні.

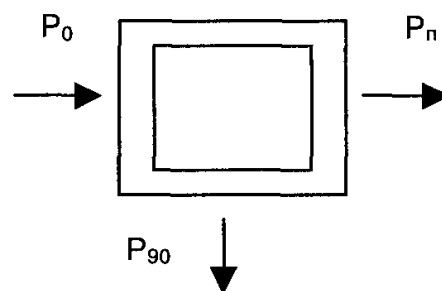


Рис. 1.27. Способи спостереження розсіювання світла

Метод, в якому використовується лінійне вимірювання, називається *турбідиметрією*, а метод з вимірюванням під кутом 90° (або яким-небудь іншим) – *нефелометрією*.

Чітке математичне обґрунтування цих методів досить складне, але в практичній аналітичній роботі в ньому немає необхідності. При турбідиметричних вимірюваннях величина, звана *каламутністю*, відповідає оптичній густині і може бути визначена із співвідношення, аналогічного закону Бера:

$$S = \lg(P_0 / P_n) = klc,$$

де S – каламутність, k – коефіцієнт пропорційності, названий коефіцієнтом мутності, c – концентрація розсіюючих частинок, l – довжина шляху променя у розчині.

Для турбідиметричних вимірювань можна використовувати будь-який фотометр або спектрофотометр. Якщо досліджуваний розчин безбарвний, то максимальна чутливість досягається при використанні випромінювання блакитної або ближньої ультрафіолетової області. Для забарвлених розчинів оптимальну довжину хвилі підбирають експериментально.

При нефелометричних вимірюваннях залежність інтенсивності розсіяного під кутом α світла від концентрації представляють формулою:

$$P_\alpha = k_\alpha c P_0,$$

де k_α – емпірична константа системи, індекс; α – кут, під яким проводять вимірювання; c – концентрація.

Спостереження під кутом 90° не завжди дає найкращий результат. Іноді спостерігається велике збільшення чутливості при вимірюванні під мінімально можливим кутом, так що світловий потік відхиляється від "прямого шляху" всього на декілька градусів. В таких випадках застосовуються кювети у вигляді призми, паралелепіпеда або многогранника, що дозволяє спостерігати розсіювання під певними кутами. Кювети циліндричної форми в нефелометрії не використовуються.

Конструкції приладів для нефелометричних і флуориметричних вимірювань ідентичні, тому будь-який флуорометр можна використовувати як нефелометр.

На світлорозсіювання сильно впливає розмір частинок, тому при порівнянні стандартів і проби необхідне строге дотримання ідентичності умов, що дозволяє виконати кількісний аналіз з великою чутливістю і точністю, наприклад, поріг визначення вмісту сірки досягає $10^{-4}\%$, при умові перетворення її на сульфат і осадження у вигляді сульфату барію в умовах, що забезпечують отримання стійкої колоїдної суспензії.

Рефрактометричний аналіз

Метод оптичного аналізу, що ґрунтується на вимірюванні показника відбивання світла при переході з одного середовища в інше. В агрохімічному аналізі рефрактометри РЛУ (рефрактометр лабораторний універсальний) (рис. 1.28), РЛ-2 (рефрактометр лабораторний) та інші використовуються для визначення вмісту цукру, сухих речовин, жиру тощо. Метод добрий тим, що не потребує великих кількостей аналізованого матеріалу: для аналізу достатньо декількох крапель.

На межі двох середовищ при переході світла з одного прозорого середовища в інше напрямком променя світла змінюється (рис. 1.29). Показником заломлення буде відношення синуса кута падіння променя $\sin \alpha$ до синуса кута його відбивання $\sin \beta$:

$$n = \sin \alpha / \sin \beta.$$

Для кожної речовини показник відбивання є сталою величиною.

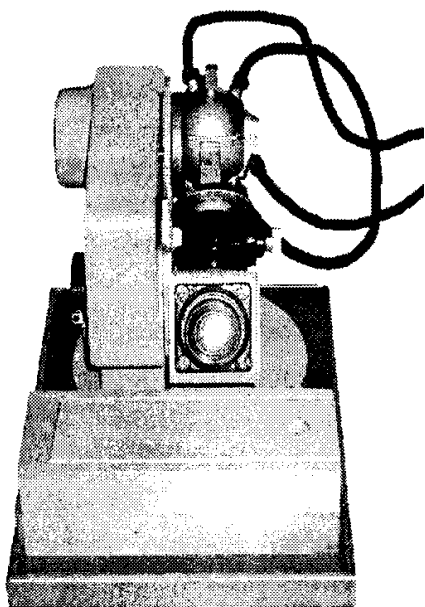


Рис. 1.28. Рефрактометр лабораторний універсальний (РЛУ)

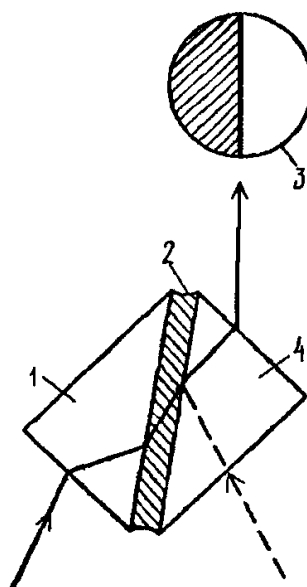


Рис. 1.29. Заломлення променів у призмах рефрактометрів типу Аббе:

- 1 – освітлювальна призма;
- 2 – шар аналізованої рідини;
- 3 – поле зору у вимірювальній трубці;
- 4 – вимірювальна призма

При роботі з добре відполірованою поверхнею вимірювальної призми на її робочу поверхню наносять піпеткою або скляною паличкою аналізований розчин, доторкаючись до неї кінцем піпетки або палички. Для встановлення нуля точки шкали рефрактометра використовують дистильовану воду, показник заломлення якої дорівнює 1,3330. Перед кожною серією вимірювань перевіряють нульову точку рефрактометра. При кожному визначенні записують декілька разів покази рефрактометра, обчислюють середнє значення показника заломлення і за таблицею, доданою до приладу, визначають вміст речовини. Після закінчення роботи промивають робочі поверхні призм дистильованою водою, витирають насухо, залишають прошарок фільтрувального паперу і накривають прилад чохлом.

Поляриметричний аналіз

Аналіз ґрунтується на явищі повороту площини поляризації світла оптично активними речовинами. При цьому між кутом обертання площини поляризації і концентрацією розчину існує прямо пропорційна залежність: чим концентрованіший розчин, тим більший кут обертання. Цей метод широко використовують для визначення вмісту сахарози в коренях цукрового буряка і крохмалю в зерні і картоплі.

Зміна кута обертання площини поляризації світла оптично активними речовинами зумовлена наявністю асиметричного атома вуглецю в їхніх молекулах. За допомогою поляриметрів проводять кількісний аналіз оптично активних речовин.

Цукрометр є різновидом поляриметра (рис. 1.30).

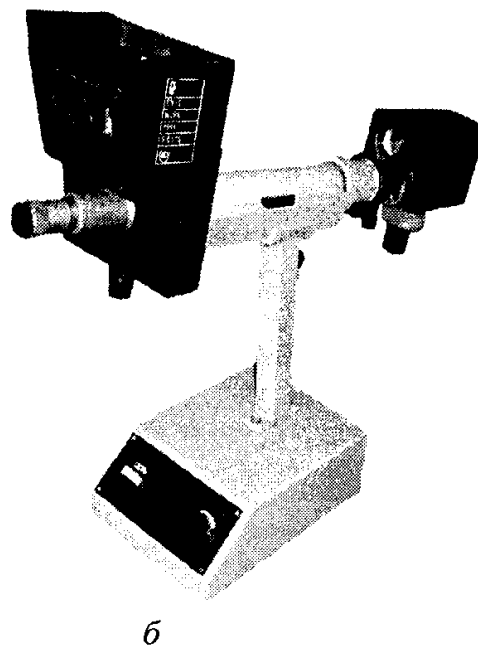
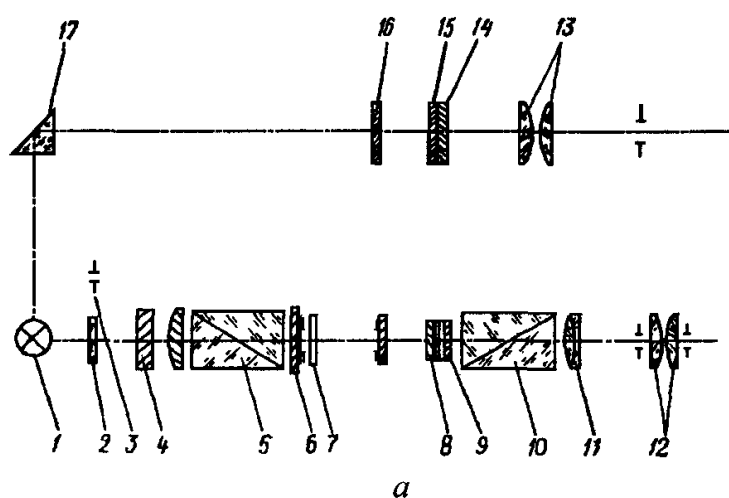


Рис. 1.30. Оптична схема (а) та загальний вигляд (б) цукрометра СУ-5:

- 1 – джерело світла; 2, 16 – світлофільтри; 3 – діафрагма; 4 – конденсатори;
5 – поляризатор; 6 – напівтіньова пластинка; 7 – захисні скельця;
8 – рухомий кварцовий клин; 9 – нерухомий контрклин; 10 – аналізатор; 11 – об'єктив;
12 – окуляр; 13 – лупа; 14 – ноніус; 15 – шкала; 17 – відбивна призма

Ці прилади використовуються для вимірювання кута обертання площини поляризації світла. Проходячи крізь шар оптично активних речовин, площина поляризації світла може повертатися вліво або вправо. У цукрометрі СУ-5 (цукрометр універсальний) на шкалі замість кута обертання α нанесено значення концентрації сахарози у відсотках. Перевіряють цукрометр-поляриметр за дистильованою водою. При однаковій освітленості обох половин поля зору нуль ноніуса збігається з нульовою поділкою основної шкали.

Метод мічених атомів або ізотопний радіологічний метод. Користуються цим методом при вивченні процесів, які відбуваються в живих організмах і навколишньому середовищі, а також при вивченні використання рослинами елементів живлення з добрив. Метод ґрунтується на додаванні до стабільної нерадіоактивної речовини дуже малої кількості радіоактивної речовини (ізоотопу). Індикатором є радіоактивне випромінювання, яке дає змогу встановити накопичення, рух і розподіл мічених атомів. За допомогою лічильників реєструються радіоактивні сигнали. Нукліди ^{14}C , ^{15}N , ^{13}N , ^{32}P , ^{40}K , ^{99}Mo та інші дають змогу вивчити питання живлення рослин вуглецем, калієм, азотом,

фосфором, молібденом та іншими елементами, отримати нові дані про мінеральне живлення рослин, зміну властивостей ґрунту тощо.

Точність радіометричних методів нижча за точність хімічних. Похибка визначення становить 5–20%.

Хроматографія

Аналіз безлічі хімічних систем необхідно починати з розділення компонентів суміші. Одним з найпоширеніших і універсальних методів розділення є хроматографія. Хроматографія – це динамічний процес, що відбувається в системі з двох фаз, що не змішуються, одна з яких рухома, інша – нерухома. Рухомою фазою може бути або газ, або рідина, а нерухомою – пориста або гранульована тверда речовина, або тонка плівка рідини, адсорбованої на твердому тілі. Останнім часом широкого застосування знайшли хімічно зв'язані нерухомі фази, що уявляють собою суцільний шар, утворений ковалентно зв'язаними з твердим носієм органічними сполуками типу довголанцюгових аліфатичних, ароматичних або гліколевих радикалів.

Відповідно до агрегатного стану рухомої фази хроматографію підрозділяють на газову (ГХ) і рідинну (РХ). Виходячи з геометрії шару нерухомої фази, хроматографію ділять на колоночну і тонкошарову. До останньої відносяться паперова (ПХ) і тонкошарова хроматографія (ТШХ). У сучасному масовому агрохімічному аналізі розповсюджено застосування колоночної хроматографії.

Суть процесу хроматографії полягає в тому, що компоненти розчиненої в рухомій фазі проби, переміщуються разом з фазою, але в той же час мають тенденцію утримуватись на поверхні твердої речовини за рахунок адсорбції або іншого механізму. Відмінність відносної спорідненості молекул різних компонентів до обох фаз обумовлює можливість їх розділення і ідентифікації, оскільки різні компоненти при проходженні через колонку відрізняються за терміном знаходження в рухомій фазі і тому досягають кінця колонки в різний час.

Розділенню суміші на окремі компоненти, що відбувається в процесі їх переміщення (у вигляді зон) по колонці, здавалось би, повинно сприяти збільшення довжини колонки. Проте через поздовжню дифузію відбувається розмивання зон, приналежних кожному з компонентів, що рухаються. Ступінь розширення зони, обумовлений цією та іншими причинами, пропорційний кореню квадратному з часу перебування речовини в колонці. Чим довше відбувається процес розділення, тим ширші будуть зони на виході з колонки і тим менш точно можна визначити час виходу компоненту з колонки. З практичних міркувань довжину колонки обмежують.

Ефективність колонки залежить від природи взаємодії нерухомої фази з вимірюваними компонентами проби, а також від лінійної швидкості рухомої фази. Оптимальна швидкість не може бути однаковою для різних компонентів суміші, тому її підбира-

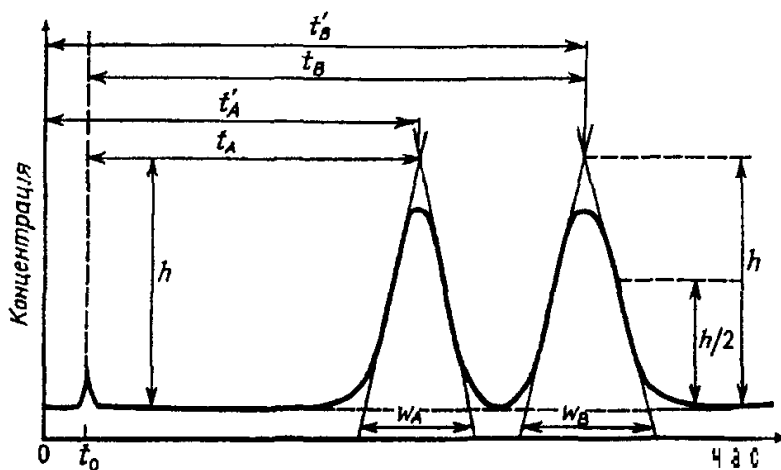


Рис. 1.31. Хроматограма двохкомпонентної суміші

ють для таких компонентів, які важче піддаються розділенню. Щоб скоротити тривалість аналізу, звичайно вважають за краще проводити розділення при швидкостях, що перевищують теоретично оптимальні, навіть якщо розділення при цьому дещо погіршується.

На якість розділення суттєво впливає величина об'єму проби і швидкість її введення. Необхідно, щоб проба вводилась в колонку у вигляді невеликої компактної дози, щоб всі компоненти починали переміщатися по колонці в один і той же момент часу.

Результати вимірювань, звичайно, виражають через час утримання (рис. 1.31).

Відрізок часу з моменту введення проби в колонку до моменту елюювання компонента (вимірюють час досягнення максимуму концентрації компоненту в межах його зони) називають часом утримання (t'_A , t'_B). Часто більш зручно користуватися виправленим часом утримання (t_A , t_B), скорегованим на час проходження через колонку неутриманого компоненту. У ГХ за неутримуваний компонент приймають повітря. В рідинній хроматографії такої універсальної речовини немає, тому початкову точку відліку інтервалу часу вибирають тільки стосовно даної конкретної системи.

Якісну інформацію про компоненти досліджуваної проби можна отримати використовуючи селективність фаз і детекторів. Однак, при цьому звичайно вдається лише з'ясувати, до якого класу належить досліджувана сполука. Для отримання додаткової інформації слід порівнювати час утримання компоненту з часом утримання стандарту, пропущеного через дану колонку, при аналогічних умовах (швидкості рухомої фази, температурі, чутливості детектора та ін.).

Кількісне хроматографічне визначення відомих компонентів проводять порівнюючи площі їх піків, визначених по зареєстрованій самописцем або комп'ютером хроматограмі, з площами піків відповідних стандартних зразків або за відношенням величин інтегрованих сигналів детектора, отриманих за допомогою інтегратора. Якщо на записаній самописцем хроматограмі піки гострі і вузькі, навіть просте вимірювання висот дасть невелику похибку. У випадку з широкими піками необхідно вимірювати їх площу. За відсутності курвіметра вдаються до трикутної апроксимації гаусової кривої, тобто визначають площу піку як добуток висоти апроксимуючого трикутника на половину основи (рис. 1.31). При застосуванні комп'ютера площі вибраних оператором піків визначаються автоматично.

Газова хроматографія широко використовується в агрохімічному аналізі, зокрема, при визначенні кислотного складу жирів, забрудненості продукції рослинництва і ґрунту пестицидами, ефективності симбіотичної азотфіксації та ін. Вона дозволяє швидко і легко визначати число компонентів суміші, включаючи домішки, а у багатьох випадках – провести попередню ідентифікацію сполук. Метод відрізняється високою чутливістю (об'єм рідких проб 1–50 мкл) і точністю визначення (10^{12}). Головна вимога, якій повинні відповідати компоненти аналітичного зразка – це достатня їх стійкість при температурі, необхідній для їх переведення і утримання в газоподібному стані.

За природою нерухомої фази ГХ розрізняють на два види. В одному з них (званому газо-твердофазною хроматографією, ГТХ) нерухома фаза є твердим матеріалом, такий, як гранульований силікагель, оксид алюмінію або вугілля. В основі процесу розділення лежить адсорбція на твердій поверхні. ГТХ має обмежене застосування в порівнянні з газо-рідинною хроматографією (ГРХ). В цьому виді хроматографії нерухомою фазою служить нелетка рідина, утримувана у вигляді тонкої плівки на твердому носії.

В якості рухомої фази найчастіше в ГХ використовуються азот, аргон або гелій. Вибір газу головним чином залежить від типу детектора.

При масових аналізах нерухома фаза підбирається в залежності від властивостей вимірюваних компонентів, щоб забезпечити малу тривалість аналізу, якісне розділення піків на хроматограмі та зменшити вплив піків, що належать домішкам, на точність кількісної обробки хроматограм.

При розділенні компонентів, які значно розрізняються по летючості, при одній і тій же постійній температурі виникає ряд труднощів. Низькокиплячі компоненти елюються швидко, і на хроматограмі їх піки розташовуються поряд один з одним, а для елювання ж менш летючих компонентів потрібно набагато більше часу, і їх піки будуть відповідно ширші. Для зменшення нерівномірності розподілу піків на хроматограмі, а також їх відмінності по ширині, вдаються до плавного підвищення температури всієї колонки. Оскільки коефіцієнт розподілу компоненту між обома фазами залежить від температури, то збільшення температури сприяє зменшенню часу перебування компоненту в нерухомій фазі і відповідно зменшенню часу його утримання.

Детектор підбирають також з урахуванням природи компонентів проби. Існує багато типів детекторів для ГХ, які поділяють на дві великі групи. До першої групи відносяться детектори (по теплопровідності, електронному захвату та ін.), чутливість яких пропорційна концентрації розчину компоненту в рухомій фазі, що проходить через чутливий елемент детектора, і не залежить від швидкості газу, до другої – чутливість яких залежить від швидкості зміни концентрації розчину, що проходить через чутливий елемент детектора, а ступінь розбавлення рухомою фазою не впливає (полуменево-іонізаційний, полуменево-фотометричний та ін.).

Основні вузли газового хроматографа з диференційним детектором схематично зображені на рис. 1.32. Стабільність потоку рухомої фази підтримується блоками підготовки газу і контролюється за допомогою розходоміра.

Температура термостату і закономірність її наростання регулюється пристроєм, що називають програматором температури.

Зразок вводиться в хроматограф за допомогою шприца або шестиходового крана. Вхідний отвір герметично закривається замінюваною гумовою мембраною (прокладкою), через яку вводиться голка. Шприци можна використовувати для введення газів або рідин з низькою в'язкістю. При введенні проби краном, потік рухомої фази тимчасово пропускають через заповнену зразком петлю, яка має калібрований об'єм. Щоб введена проба зразу ж випарувалася, область введення нагрівається.

Конструкції приладів для ГХ в основному передбачають застосування взаємозамінних вузлів. Користувач може мати в своєму розпорядженні декілька взаємозамінних колонок і швидко встановлюю-

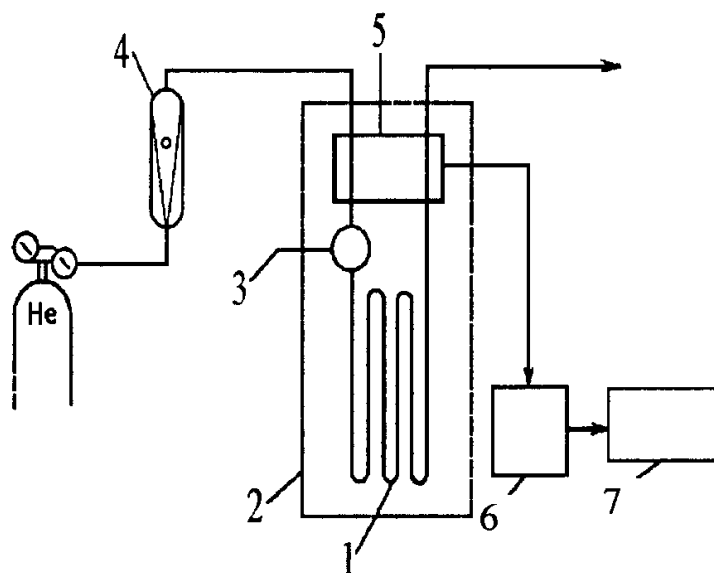


Рис. 1.32. Схема типового газового хроматографа:

1 – колонка; 2 – термостат; 3 – пристрій для вводу зразка; 4 – розходомір; 5 – диференційний детектор; 6 – комп'ютер; 7 – принтер

вати будь-яку відповідну (або пару) для вирішення конкретної задачі. Аналогічним чином можна вибрати відповідний детектор.

Сучасний хроматограф, звичайно, обладнаний вбудованим мікрокомп'ютером або інтерфейсом для підключення до комп'ютера. За допомогою комп'ютера задаються умови виконання конкретного аналізу і контролюються параметри процесу, визначається час утримання, площа окремих піків, і друкування даних по кожному піку хроматограми.

ГХ можна поєднати з будь-яким іншим інструментальним методом, придатним для роботи з газоподібними або летючими рідкими речовинами. Найбільше значення в поточний час мають хроматомаспектрометрія і хроматоінфрачервона спектрофотометрія.

Рідинна хроматографія. Цей вид хроматографії був першим серйозно вивченим аналітичним методом, призначеним для виділення з розчинів природних сполук, таких як рослинні пігменти.

Основна перевага рідинної хроматографії перед газовою – можливість розділяти термічно нестійкі сполуки, наприклад білки, які не можна випарувати без руйнування. Температурний інтервал обмежується лише точками кипіння і замерзання розчинника.

На відміну від ГХ, коли утримування компонентів проби обумовлено взаємодією з твердою фазою або з нерухомою рідкою фазою, нанесеною на твердий носій, в РХ окрім цих механізмів, розділення може бути також обумовлено взаємодією між розчинником і розчиненими компонентами проби.

За природою нерухомої фази РХ розрізняють на декілька видів. Рідинно-твердофазна хроматографія (РТХ). В даному варіанті РХ утримування компонентів проби обумовлено їх адсорбцією на гідроксильних групах сорбенту-силікагелю або оксиду алюмінію. Полярні молекули утримуються сильніше, ніж неполярні. Рідко-рідинна хроматографія (РРХ). Цей різновид хроматографії відомий також як розподільна хроматографія, зовсім як в ГРХ, а рухомою фазою є друга рідина. Оскільки ці дві рідини не повинні змішуватися, вони помітно розрізняються по полярності. Рідинна хроматографія на хімічно щеллених нерухомих фазах, іонообмінна хроматографія (ІХ) та ін.

З названих видів РХ в масовому агрохімічному аналізі найбільш поширено застосування ІХ для аналізу ґрунту, рослин і води на вміст однозарядних і двозарядних катіонів (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+}) та аніонів (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^- , SO_2^- , SO_4^{2-}). Термін аналізу вмісту аніонів або катіонів не перевищує 10 хв при межі визначення 0,1–0,05 мг/кг. ІХ – дуже корисний спосіб визначення якості продукції рослинництва, наприклад, амінокислотного складу білку. Випускаються хроматографи, спеціально призначені для аналізу амінокислот, так звані амінокислотні аналізатори.

Розділення відбувається на іонообмінних смолах, які є високо полімеризованими структурованими органічними матеріалами, що містять велике число кислотних або основних груп. Хоча смоли нерозчинні у воді, їх активні групи гідрофільні і мають різну ступінь спорідненості до іонів розчину. Існуючі іонообмінники поділяють за величиною робочого інтервалу рН на чотири типи: сильнокислотний катіонообмінник (1–14), слабкокислотний катіонообмінник (5–14), слабоосновний аніонообмінник (0–9) та сильноосновний аніонообмінник (0–12).

Сучасні системи для РХ працюють за принципом вискоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), при величині тиску рухомої фази до 500 ат, що дозволило скоротити термін аналізу до декількох хвилин.

Існує два методи елюювання: ізократичний і градієнтний. При ізократичному методі елюювання ведеться тільки однією рідкою фазою, що достатньо зручно для розділення подібних речовин, коли можна оптимізувати умови шляхом відповідного підбору нерухомої і рухомої фаз, але для розділення складних сумішей, компоненти яких можуть сильно розрізнятися по ступеню полярності, цей метод не цілком придатний. Компоненти можуть дуже відрізнятися за часом утримання, так що частина з них пройде через колонку за малий час і їх піки на хроматограмі будуть вузькі, а піки інших настільки розширяться, що похибка визначення їх вмісту буде значною. Цю складну проблему розв'язують за допомогою градієнтного елюювання, шляхом програмованої зміни складу розчинника, по ходу проведення хроматографічного розділення. На рис. 1.33 приведена схема багатоцільового рідинного хроматографа. Два резервуари з різними розчинниками, дозволяють отримати суміш, що використовується як рухома рідка фаза. Кожний резервуар з'єднано з камерою знегажування, де шляхом нагрівання з розчинників видаляють розчинене повітря для попередження утворення бульбашок в колонці. Спеціальний кран дозволяє подавати на колонку один з розчинників або їх суміш в будь-якій пропорції. Краном цим можна управляти так, щоб співвідношення об'ємів розчинників мінялося поступово по ходу процесу хроматографічного розділення. Ця методика відома під назвою градієнтного елюювання.

З крана-змішувача рідина під високим тиском поступає у власне хроматограф, розміщений в термостаті. Спочатку рідина проходить через змішувач, де вона приймає робочу температуру, а потім через предколонку з такою ж насадкою (нерухомою фазою), що і у основній колонці. Наявність предколони гарантує досягнення рівноваги між рухомою фазою і насадкою аналітичної колонки. Вона також виконує роль фільтру для рухомої фази видаляючи домішки, що залишилися в розчинниках.

Пробу вводять за допомогою крана між предколonoю і основною колонкою. Елюат з колонки проходить через диференційний детектор до колектора фракцій або зливу. У простих системах контроль температури не передбачений і відсутні, показані на схемі, змішувач і предколонка.

Для реєстрації можуть бути використані оптичні, фотометричні, електрометричні і електрохімічні детектори залежно від властивостей компонентів проби і рухомої фази. Комп'ютери або інтегратори та самописці використовуються для фіксації і обробки даних.

Суть обробки даних отриманих методом РХ аналогічна описаній для ГХ.

Потенціометричний метод

Ґрунтується на вимірюванні електрорушійної сили (е. р. с.) оборотних гальванічних елементів, що складаються з двох електродів, які занурені в різні за складом розчини і мають між собою рідинний контакт. Електрод, потенціал якого залежить від активності певних іонів у розчині, називається індикаторним. Для вимірювання потенціалу цього електрода його з'єднують з допоміжним (стандартним) електродом, потенціал якого сталий і відомий. Так утворюється гальванічний елемент, е. р. с. якого вимірюють.

Е. р. с. вимірюють спеціальними приладами – потенціометрами, які також називають рН-метрами або іономірами. Найпоширенішими іономірами є рН-340, рН-121, ЕВ-74 та інші (стаціонарні прилади) або ППМ-1М, И-102 (портативні).

Пряма потенціометрія широко застосовується для визначення концентрації іонів водню (рН); для цього використовують чутливий до іонів водню скляний електрод з високим опором (ЭСЛ-43-07, ЭСЛ-63-07).

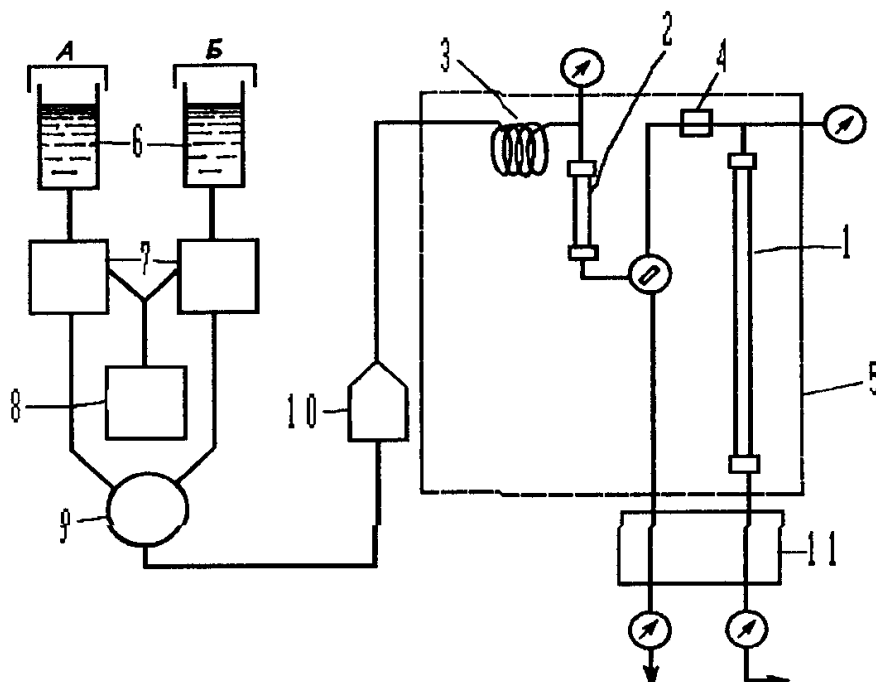


Рис.1.33. Схема типового рідинного хроматографа з пристроєм для градієнтного елювання:

- 1 – аналітична колонка; 2 – передколону; 3 – змійовик;
4 – пристрій для вводу зразку; 5 – термостат; 6 – судини з розчинниками;
7 – пристрій для видалення газів; 8 – вакуумний насос; 9 – змішувач;
10 – насос; 11 – диференційний детектор

При використанні електродів з іоно-селективними мембранами можна визначити також концентрацію у розчині Na^+ , K^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , I^- та інших іонів.

Особливістю потенціометричного методу є виконання вимірювань у каламутних та забарвлених розчинах, суспензіях, пастах. Під час потенціометричних вимірювань концентрація досліджуваних розчинів майже не змінюється, а для роботи потрібні невеликі об'єми розчинів. При вимірюванні концентрації іонів ефективний робочий діапазон становить 5–7 порядків, а для визначення рН – близько 15 (~ від 1 до 10^{-14} г-іон H^+ /л). Точність вимірювання – до 0,1%, але знижується для крайніх концентраційних меж.

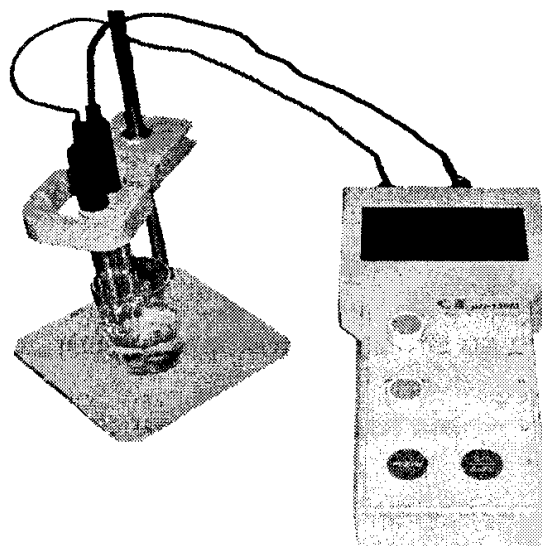


Рис. 1.34. Загальний вигляд рН-метра 1500М

Підготовка приладу до роботи та вимірювання рН розчину. Загальний вигляд рН-метра 1500М подано на рис. 1.34.

1. Перед початком роботи слід ознайомитись з інструкцією та розміщенням окремих вузлів і органів керування приладом.

2. Підготувати індикаторний електрод до роботи, для чого його треба протягом 24 год тримати в 0,1 М розчині НСІ, а потім промити дистильованою водою.

3. Під'єднати електроди до приладу.

4. При вимкненому приладі виконати такі підготовчі операції:

а) встановити коректором нуля механічний нуль шкали;

б) кнопку вибору діапазону вимірювань увімкнути на інтервал $1 \div 19$ рН;

в) увімкнути живлення приладу від мережі 220 В тумблером.

5. Увімкнути кнопку калібрування за температурою "t" та один з інтервалів вимірювання рН (крім 1–19) і рукою "Температура розчину" виставити потрібне значення температури з точністю до $\pm 0,5^\circ\text{C}$ по верхній шкалі.

6. Перевірити правильність вимірювання рН за буферними розчинами та відкалібрувати прилад (в разі потреби), дотримуючись такої послідовності операцій:

а) у склянки для вимірювань налити буферні розчини з різним рН (наприклад, рН = 1,68; рН = 9,22 та рН = 4,02);

б) промити електроди дистильованою водою, висушити їх фільтрувальним папером і занурити в буферний розчин з рН = 1,68;

в) увімкнути кнопки рХ та аніони/катіони на панелі вибору роду робіт і кнопку діапазону рН = 1...4;

г) якщо стрілка гальванометра не збігається з позначкою шкали 1,68, то рукояткою "Калібровка" частково наближають її до цього показника;

г) промити електроди дистильованою водою, висушити їх фільтрувальним папером і занурити в буферний розчин з рН = 9,22; в разі потреби рукояткою "Крутизна" частково наближають стрілку гальванометра до потрібної поділки шкали;

д) такі операції повторюють декілька разів, поступово наближаючись до такого стану вимірювань, коли задані та вимірювані значення рН збігатимуться з точністю до $\pm 0,05$ одиниці;

е) в кінці настроювання рН-метра проводять контрольне вимірювання по третьому буферному розчину з рН = 4,02.

7. Забороняється при настроюванні приладу зміщувати рукоятку рХ.

8. Вимірювання рН досліджуваного розчину проводять аналогічно. При цьому спочатку користуються інтервалом рН = 1...19, а потім вузьким інтервалом шкали рН.

Вимірювання рН розчину використовують при потенціометричному титруванні кислот, лугів або розчинів солей для визначення їх концентрації. При цьому рН-метром фіксують та контролюють точку еквівалентності. Для автоматизації цього процесу додатково до рН-метра використовують блок автоматичного титрування.

Методи визначення концентрації елементів у розчинах

1. Стандартний метод визначення, способи розрахунку. Більшість інструментальних аналітичних методів заснована на порівнянні якої-небудь фізичної властивості аналізованої речовини і стандарту або серії стандартів, що містять ту ж саму речовину у відомих кількостях. Таке порівняння можна здійснити за допомогою калібрувального графіка, що відображає залежність величини фізичного параметра, від концентрації визначуваного компонента. Якщо відома залежність, тоді зручніше роз-

рахувати концентрацію за рівнянням, ніж визначати за калібрувальним графіком. Наприклад, при визначенні концентрації шляхом вимірювання оптичної густини розчинів за допомогою рівняння Бугера – Ламберта – Бера.

Іншим загальноприйнятим прийомом є порівняння аналізованої речовини з двома стандартними зразками, один – з меншим, а другий – з більшим вмістом визначуваного компонента, ніж в аналізованій речовині.

При всіх порівняннях бажано, щоб аналізована речовина і стандартні зразки наближались один до одного за хімічним складом. Це істотно зменшує внесок систематичних похибок у величину похибки аналізу.

Метод калібрувального графіка. Зразкові розчини готують із стандартних розчинів розбавленням. Під час вимірювання необхідно стежити за стабільністю параметрів луменевого фотометра, витрат горючого газу і тиском повітря (окислювача). Вимірювання кожного зразкового розчину повторюють декілька раз. Калібрувальний графік (рис. 1.35) будують в системі координат амплітуда (A) сигналу – концентрація компонента у розчині (C). Разом з розчинами еталонів фотометрують розчини зразків і, використовуючи калібрувальний графік, визначають невідому концентрацію. Цей спосіб доцільно застосовувати у масових аналізах зразків.

Аналітично-розрахункові методи. Вище сказано, що визначення концентрації за рівнянням зручніше виконати, ніж за графіком. На практиці, переваги розрахункового способу особливо відчутні при масових аналізах, коли одну і ту ж калібровку використовують для обробки багатьох однотипових вимірів.

Якщо форма залежності між параметром, що визначається і вимірюваною величиною наперед відома (за законом Бера $D \sim c$), тоді можна використати один з трьох наступних способів знаходження коефіцієнтів лінійного рівняння:

$$c = aD + b. \quad (1)$$

1. **Спосіб вибраних точок** ґрунтується на геометричному підборі прямої на око. Після нанесення вимірних значень на міліметровий папір, підбирається графічно пряма, яка найближче підходить до експериментальних точок. Вибираються дві довільні точки на цій прямій (не обов'язково співпадаючі з експериментальними), визначаються їх координати (D_1, c_1), (D_2, c_2), що дає можливість побудувати систему з двох лінійних рівнянь, рішення якої запишемо у вигляді:

$$a = \frac{\bar{c}_1 - \bar{c}_2}{\bar{D}_1 - \bar{D}_2} \quad (2)$$

та

$$b = \frac{\bar{D}_1 \bar{c}_2 - \bar{D}_2 \bar{c}_1}{\bar{D}_1 - \bar{D}_2}. \quad (3)$$

2. **Спосіб середньої** не потребує графічного зображення експериментальних даних. На відміну від способу вибраних точок коефіцієнти лінійного рівняння визначаються за координатами двох точок, що уявляють собою середньоарифметич-

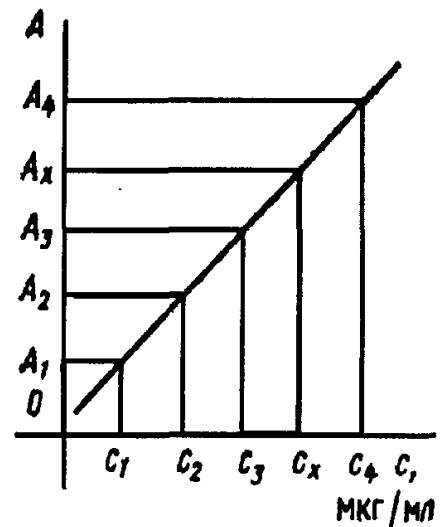


Рис. 1.35. Калібрувальний графік

ні значення координат двох відповідних груп експериментальних точок. Для цього отримані результати n вимірів, поділяють за зростанням аргументу на дві приблизно однакові групи ($k_1+k_2=n$) і розраховують координати середньої точки для першої групи точок (k_1) за формулами:

$$\bar{D}_i = \frac{1}{k_1} \sum_{i=1}^{k_1} D_i \quad \text{і} \quad \bar{c}_i = \frac{1}{k_1} \sum_{i=1}^{k_1} c_i \quad (4)$$

і аналогічно для другої групи (k_2).

Для визначення коефіцієнтів рівняння отримані середньоарифметичні значення координат підставляють в (2) і (3).

Спосіб середньої, в порівнянні з способом вибраних точок, технічно простіший і головне – вибір точок не залежить від суб'єктивної оцінки експериментатора. Необхідною умовою застосування цього методу є відсутність промахів при виготовленні і вимірюванні стандартних зразків, оскільки вчасно виявити їх неможливо за відсутності поля розподілу точок.

3. *Спосіб найменших квадратів* по своїй суті є визначення лінійної регресії:

$$c = b_{cD}D + (\bar{c} - b_{cD}\bar{D}), \quad (5)$$

де b_{cD} – коефіцієнт регресії концентрації за оптичною густиною стандартних зразків, \bar{D} і \bar{c} – середньоарифметичні значення оптичної густини і концентрацій параметрів стандартів, відповідно.

Особливістю побудови рівняння калібровки за способом найменших квадратів є те, що апроксимація експериментальних даних виконується з більшою точністю, ніж за приведеними попередньо способами, а якість апроксимації, а також виготовлення стандартів може бути кількісно визначена за величиною коефіцієнта кореляції і, що найбільш важливо, експериментатор має можливість визначити похибку прогнозування S_{cD} (похибка визначення концентрації, що обумовлена якістю калібрування).

За наявності комп'ютера має сенс користуватись *розрахунковим методом* застосовувати спосіб найменших квадратів для визначення в аналітичній формі залежності між показником приладу і величиною параметра зразка. Відомо багато пакетів програм, що дозволяють провести регресійний аналіз. Найбільш доступний Excel (як складовий Microsoft Office). Застосовуючи цей пакет, наприклад, для побудови калібрувального рівняння визначення концентрації розчину за величиною виміряної оптичної густини зразка, необхідно виконати дії в наступній послідовності:

1. Побудувати на листі шапку таблиці. При введенні масивів даних у вигляді стовпчиків, у перший (зліва) стовпчик вводяться значення виміряної оптичної густини (абсциси) стандартного зразка, а в суміжний, наступний – відповідні до них значення концентрації стандартних зразків (ординати).

2. Виділити масиви на листі, перемістивши маркер при натиснутій лівій кнопці миші по діагоналі прямокутника, утвореного обома стовпчиками введених даних.

3. Підвести маркер до кнопки “*Майстер діаграм*” і клацнути лівою кнопкою миші.

4. На вкладці (розташованій на передньому плані листа) “*Тип діаграми*” вибрати серед “*Стандартні*” типи діаграм “*Точкові*” (підвівши маркер і клацнувши лівою кнопкою миші). Нажати, на тій же вкладці, кнопку “*Далі*”.

5. На другій вкладці “*Джерело даних діаграми*” у віконці “*Діапазон даних*” будуть представлені розділені двома крапками адреси першої чарунки таблиці і

останнього, відповідно до початку і закінчення виділення масиву даних. Якщо вказані адреси не відповідають адресам розташованих на кінцях діагоналі чарунок, то операцію з виділенням масиву даних виконують повторно за пунктом 2. На тій же вкладці представлена система координат з полем заданих точок, що надає можливість візуально визначити наявність промахів і внести корективи в масиви даних.

6. Натиснути на тій же вкладці кнопку *“Готово”*, якщо оформлення графіка не потрібне.

7. На екрані з'явиться точкова діаграма. Сумістити маркер з будь-якою точкою в полі даних і клацнути лівою кнопкою миші, що повинно привести до зміни кольору всіх точок. Не змінюючи положення маркера клацнути правою кнопкою і на вкладці, що випала, відмітити *“Добавити лінію тренда”*.

8. На екрані з'явиться вкладка *“Лінія тренда”*. На вкладці тип пропонується декілька варіантів апроксимації даних. Знаючи теоретичну форму зв'язку між даними введених масивів, вибираємо лінійний тип встановивши маркер на вікно з назвою *“Лінійний”* і клацнувши лівою кнопкою миші.

9. На тій же вкладці активізуємо вкладиш *“Параметри”* і робимо відмітки у віконцях, яким відповідають підписи: *“Показувати рівняння на діаграмі і помістити на діаграму величину достовірності апроксимації (R^2)”*. Якщо в експерименті використовуються ідентичні за прозорістю кювети для зразків і розчину порівняння, то слід також зробити відмітку у віконці *“Перетин кривої з віссю Y в точці”*, значення якої повинно в даному випадку дорівнювати 0. Натиснути, за допомогою миші, на кнопку *ОК*.

10. На екрані з'явиться точкова діаграма з лінією тренду, визначеними рівнянням і величиною достовірності апроксимації.

11. Для визначення стандартної похибки прогнозування позначаємо вічко, де буде знаходитись її значення, натискаємо на кнопку *“Майстер функцій”*. На вкладці у вікні *“Категорія”* вибираємо *“Статистичні”*, а у вікні *“Функція”* – *СТОШУХ* і натискаємо кнопку *“ОК”*.

12. На новій вкладці, що з'явиться на екрані, у відповідні віконця вносимо адреси меж розташування масивів Y і X і натискаємо кнопку *ОК*. Визначене за методом найменших квадратів, рівняння, і похибка прогнозування надають можливість отримати найбільш наближений до реально існуючої величини параметра зразка результат і визначити межі довірчого інтервалу $c \pm tS_c$.

2. Метод стандартних добавок застосовують для визначення слідів елементів. При застосуванні методу добавок виключаються похибки обумовлені неоднаковим складом проб і зразкових розчинів. Тому його використовують і при визначеннях пов'язаних зі значним вмістом елементів у пробі, якщо не можна врахувати вплив хімічного і валового складу проб при виготовленні зразкових розчинів. Суть методу стандартних добавок полягає в додаванні стандарту безпосередньо в розчин досліджуваної проби. У випадку, коли введена поправка на фон і сигнал приладу прямо пропорційний концентрації ($A=kc$), а об'єм добавки V_d стандартного розчину значно менший за об'єм проби V_n , кількість речовини в пробі можна визначити за рівнянням:

$$c_n = \frac{c_d V_d A_n}{V_n (A_d - A_n)}, \quad (6)$$

де c_n і c_d – концентрація досліджуваної речовини у пробі і у добавці; V_n і V_d – об'єм проби і добавки; A_n і A_d – величини сигналів приладу при вимірюванні розчину проби і розчину проби з добавкою відповідно.

Цей прийом виключає вплив більшості інструментальних змінних, представлених константою k .

Найбільша точність досягається, коли кількість речовини в добавці трохи більша, ніж кількість речовини, що визначається, в пробі. Важливо, щоб вимірювання з добавкою і без неї були виконані у присутності однакових кількостей всіх інших компонентів пробі.

Проте було б помилкою вважати, що при цьому повністю усувається вплив матриці, тому слід повторити операцію, вводячи додатково добавки з різним вмістом стандарту, так щоб отримати результати з іншими значеннями сигналу для побудови графіка (рис. 1.36). За графіком перевіряється виконання необхідної умови застосування методу стандартних добавок – лінійність залежності сигналу при концентраціях, що перевищують концентрацію компонента у пробі, і визначається величина c_n як модуль абсциси точки перетину продовження графіка з віссю абсцис.

Якщо умова лінійної залежності виконується, то величину c_n можна розрахувати більш точно за формулою, отриманою методом найменших квадратів:

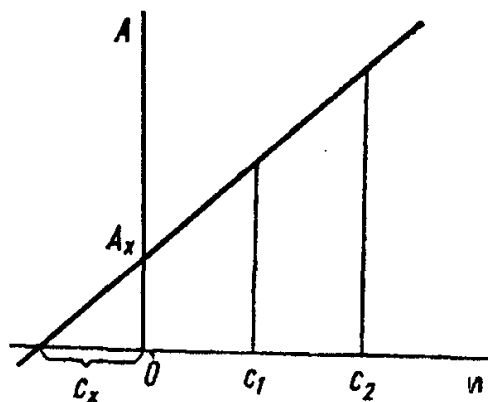


Рис. 1.36. Графічне визначення c_n методом стандартних добавок

$$c_n = \frac{V_d}{V_n} \left(\frac{\bar{A} \sum (c_{di} - \bar{c}_d)^2}{\sum (c_{di} - \bar{c}_d)(A_{di} - \bar{A})} - \bar{c}_d \right), \quad (7)$$

де c_{di} і \bar{c}_d – концентрація розчину i – добавки і середнє арифметичне концентрацій всіх використаних добавок; A_{di} і \bar{A} – амплітуда сигналу розчину пробі з i – добавкою і середнє арифметичне амплітуд.

При використанні програми Excel для побудови графіка і визначенні коефіцієнтів рівняння лінії тренду (пункти 1–10) у формі $y = ax + b$ величину c_n розраховують за формулою:

$$c_n = \frac{b}{a}. \quad (8)$$

Визначення за методом добавок проводять таким чином: готують розчин пробі з концентрацією приблизно втричі більшою, ніж у зразка. Потім готують три розчини: один – розбавленням первинного розчину втричі, другий і третій розбавляють також, але одночасно вводять стандартні розчини визначуваного елемента в кратній кількості. Кожен з приготованих розчинів вимірюють декілька разів. Для розрахунків використовують середні значення показників приладу.

На практиці, використовується також прийом, названий відніманням стандарту. До пробі додають відому кількість реагенту, який ефективно видаляє з пробі відповідну кількість компонента (у результаті осадження або комплексоутворення).

Слід пам'ятати, що при будь-якому порівнянні із стандартом умови повинні бути ідентичними. Наприклад, при використанні методу стандартних добавок в фотометричному аналізі концентрація комплексоутворюючих реагентів не повинна змінюватись. Метод добавок незастосовний, якщо існує фон.

СТАТИСТИЧНА ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

Похибки вимірювань, методи їх оцінки і критерії якості вимірювань

Похибка вимірювання – це відхилення результату вимірювання від істинного значення величини, що вимірюється. Похибка вимірювань є сумою багатьох складових, кожна з яких має свою причину, зокрема, пов'язаних із засобами вимірювань або обумовлених зовнішніми діями на засіб і об'єкт вимірювань (змінюючи температуру, тиск, вологість), властивостями досліджуваного об'єкту, кваліфікацією і станом оператора і т. ін.

Згідно з сучасними уявленнями, всі похибки аналізу розділяють залежно від характеру їх прояву, можливостей усунення і причин виникнення на випадкові, систематичні і промахи (грубі похибки).

Систематичною Δ_c називають складову похибки вимірювань, що залишається постійною або закономірно змінюється при повторних вимірюваннях однієї і тієї ж величини. Звичайно, систематична похибка вимірювання є сумою декількох систематичних похибок, що відрізняються за природою і величиною внеску. Причинами виникнення систематичних складових похибки вимірювання (систематичних похибок) можуть бути домішки в реактивах, похибка градування шкали, несправність засобів вимірювань, неоднорідність родючості ґрунту в межах дослідної ділянки та ін. Ряд постійних систематичних похибок зовні себе не проявляють. Знайти їх можна при перевірці, наприклад, шляхом порівняння результатів вимірювання параметрів зразків з відомими характеристиками.

Випадковою Δ_b називають складову похибки вимірювань, що змінюється випадковим чином при повторних вимірюваннях однієї і тієї ж величини. При проведенні з однаковою ретельністю і в однакових умовах повторних вимірювань однієї і тієї ж незмінної величини отримаємо результати, з яких частина буде відрізнятися між собою, а деякі можуть співпадати. Такі розбіжності є наслідком наявності в них випадкових складових похибки, кожна з яких є невизначеною по своїй природі і величині.

Грубі похибки і промахи виникають через помилки або неправильні дії оператора (невірного відліку, помилок в записах або при обчисленнях, недотримання схеми досліді і т. п.), а також при короткочасних різких змінах умов проведення аналізу. До промахів відносяться особливо великі випадкові похибки, які перевершують деякі певні межі. Якщо грубі похибки і промахи виявляють в процесі вимірювань, то результати, що містять їх, відкидають. Цієї рекомендації потрібно дотримуватись з великою обережністю, оскільки недостатньо обґрунтоване виключення з обробки вимірювань частіше приводить до переоцінки точності вимірювань, а не до виключення промахів. Здебільшого грубі похибки і промахи виявляють тільки при остаточній обробці результатів за допомогою спеціальних критеріїв оцінки грубих похибок. Необхідно, щоб при виконанні вимірювань можливість виникнення промахів була повністю виключена.

Як правило, при виконанні вимірювань випадкові і систематичні похибки виявляються одночасно, тому похибку вимірювання запишемо у вигляді:

$$\Delta = \Delta_b + \Delta_c. \quad (1)$$

З виразу (1) видно, що наявність відомостей тільки про один вид похибок ще ніяк не може характеризувати точність виконання аналізу.

Залежно від форми представлення розрізняють абсолютну і відносну похибки вимірювань.

Абсолютна похибка вимірювань (Δ), має розмірність параметра і визнається за формулою:

$$\Delta = x - \mu, \quad (2)$$

де x – результат вимірювання (середнє вибірки); μ – істинне значення вимірюваної величини (середнє генеральної сукупності).

Відносна похибка (δ) вимірювання є відношенням абсолютної похибки вимірювання до істинного значення величини, що вимірюється, і виражається у відсотках або частках. Відносну похибку в %, визначають за формулою:

$$\delta = \frac{x - \mu}{\mu} \cdot 100, \quad (3)$$

в частках:

$$\delta = \frac{x - \mu}{\mu}. \quad (4)$$

Якість вимірювань характеризується точністю, достовірністю, правильністю, збіжністю і відтворністю вимірювань, а також розміром похибок, що допускаються.

Точність відображає близькість результатів вимірювань до істинного значення величини, що вимірюється. Висока точність вимірювань відповідає малим похибкам як систематичним, так і випадковим. Точність кількісно оцінюють (в метрології) величиною модуля оберненої величини відносної похибки. Наприклад, якщо похибка вимірювань дорівнює 10^{-6} , то точність буде – 10^6 .

Достовірність вимірювань характеризує ступінь довіри до результатів вимірювань. Достовірність оцінки похибок визначають на основі законів теорії ймовірності і математичної статистики, що дає можливість для кожного конкретного випадку вибирати засоби і методи вимірювань і забезпечити отримання результату, похибки якого не перевищують заданих меж з необхідною достовірністю.

Під правильністю вимірювань розуміють якість вимірювань, що відображає наближеність до нуля систематичних похибок в результатах вимірювань.

Збіжність – це ознака вимірювань, що відображає близькість один до одного результатів вимірювань, виконуваних в однакових умовах. Збіжність вимірювань відображає вплив випадкових похибок.

Відтворюваність – це така ознака вимірювань, яка відображає близькість один до одного результатів вимірювань, виконуваних в різних умовах (в різний час, в різних місцях, різними методами і засобами).

У практиці виконання аналізів доцільно виділити чотири види точності:

1) науково обґрунтовану (реально необхідну), засновану на залежності технологічних властивостей і економічних показників від змісту того або іншого компонента або на потребі досліджень;

2) номінальну що вимагається, яка може не співпадати з науково обґрунтованою через неточне визначення виду залежності “склад – властивість” внаслідок суб’єктивних причин і подібних чинників;

3) офіційну що, гарантується або нормативну (наприклад, в стандартах і інструкціях на методи аналізу);

4) фактично забезпечувану в практиці виконання масових аналізів.

Вимоги до точності повинні бути диференційовані залежно від призначення виконуваних аналізів. Точність аналізів, що використовуються, наприклад, в оцінці результатів польових дослідів, залежить від виду дослідів, а також від очікуваного ефекту, оскільки від

стаціонарних і тривалих дослідів потрібна більш висока точність, ніж від рекогносцировочних короточасних досліджень. Якщо в польовому досліді очікуються великі прибавки урожаю, то вимоги до точності можуть бути менші, ніж при визначенні необхідних відмінностей, наприклад, при порівнянні форм добрив, де вимоги до точності більш високі.

При великій кількості вимірів (велика вибірка, кількість повторностей або варіант $n > 20 \div 30$), вибіркоче стандартне відхилення S_{cx} , що характеризує випадкову похибку одиничного виміру, визначається за формулою:

$$S_{cx} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}, \quad (5)$$

де x_i – результат одиничного визначення, \bar{x} – вибіркоче середнє арифметичне. Згідно з постулатом Гауса \bar{x} є величина максимально наближена до центру розсіювання генеральної сукупності.

Величини S_{cx} і \bar{x} дозволяють визначити межі довірчого інтервалу $\bar{x} \pm 2S_{cx}$, в який з вірогідністю 95% (або при рівні значимості 0,05) потраплятимуть результати окремих повторностей аналізу.

Випадкову похибку середнього арифметичного вибірки, представимо у вигляді:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_{cx}}{\sqrt{n}}. \quad (6)$$

Межі довірчого інтервалу, в якому будуть знаходитися з вірогідністю 95%, середні результати аналогічних аналізів, виконаних в тих же умовах за короткий проміжок часу можна записати як $\bar{x} \pm 2S_{\bar{x}}$.

При малій кількості повторностей аналізу $n < 20$ формули 5, 6 ненадійні. Для компенсації цього вводиться так званий $t_{p,n}$ критерій, що збільшує обчислені значення похибок залежно від заданої довірчої вірогідності (P) і кількості варіантів. Значення $t_{p,n}$ (Критерій Ст'юдента) знаходяться по таблицях для $n-1$ ступенів свободи і заданої довірчої вірогідності $P = 95\%$ або $P = 99\%$.

За абсолютну похибку аналізу можна прийняти добуток $t_{p,n} S_{\bar{x}}$, лише у випадку, коли внесок систематичних похибок в величину загальної похибки аналізу незначний $\Delta_b \gg \Delta_c$. Довірчий інтервал для середнього генеральної сукупності запишеться у вигляді:

$$x - t_{p,n} S_{\bar{x}} < \mu < x + t_{p,n} S_{\bar{x}} \quad (7)$$

або у скороченій формі:

$$\bar{x} \pm t_{p,n} S_{\bar{x}}. \quad (8)$$

У літературі оцінку (7) або у формі (8) величини μ називають незміщеною, а обчислений з ряду паралельних значень середній результат за наявності систематичної похибки може служити тільки основою для обчислення розкиду даних, а не для характеристики вмісту аналізованого компонента.

Для отримання точних результатів аналізу необхідно виявити і вжити заходи для вилучення або внесення поправки на систематичну похибку. Якщо ж аналіз виконується за нестандартною методикою або з порушенням вимог стандартної методики до

якості реактивів та обладнання, то перевірка на наявність систематичної похибки обов'язкова.

Існує декілька підходів для виявлення наявності систематичної похибки:

1. Порівняння результатів аналізу стандартного зразка з його паспортними (атестаційними) даними. Це найбільш простий і надійний шлях виявлення систематичних похибок, але не завжди можливий за відсутності стандартних зразків;

2. Зіставленням результатів отриманих випробовуванням і стандартизованим методами аналізу одних і тих же зразків.

3. Якщо відоме значення, визначуваної величини a або її можна додати у відомій кількості, то систематична похибка існує, якщо має місце нерівність:

$$|\bar{x} - a| > t_{p,n} S_{\bar{x}}, \quad (9)$$

Для обґрунтування висновку про наявність або відсутність систематичної похибки при застосуванні вищевказаних підходів 1 і 2 користуються статистичними критеріями:

а) критерій Фішера (F – критерій) для перевірки однорідності дисперсії шляхом порівняння дисперсій (S_{cx}^2) двох способів вимірювань:

$$F_{\phi} = \frac{S_1^2}{S_2^2}, \quad (10)$$

де $S_1 > S_2$.

Якщо розрахована величина критерію F_{ϕ} менша за табличне F_T , то відмінність між дисперсіями випадкова, розбіжність між результатами аналізів неістотна, і навпаки. F_T знаходиться по таблиці при рівні вірогідності 95% і числі ступенів свободи для чисельника – $(n_1 - 1)$ і знаменника – $(n_2 - 1)$;

б) критерій Ст'юдента для оцінювання істотності різниці результатів аналізів:

$$t_{\phi} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{S_{x_1}^2 - S_{x_2}^2}} \quad (11)$$

Якщо $t_{\phi} > t_T$ для заданих рівня вірогідності 95% і числа ступенів свободи $(n_1 + n_2 - 2)$, то розбіжність між результатами аналізів не випадкова і наявність систематичної похибки можна вважати доведеною.

Знайдені систематичні похибки слід вилучити (шляхом розгляду методики аналізу) або врахувати у вигляді додаткового коефіцієнта у формулі розрахунку, приведений в методиці аналізу. Систематичні похибки вважаються вилученими, якщо їх сумарна величина настільки мала, що не змінює останньої значущої цифри результату ε . Практично достатній критерій:

$$\Delta_c \leq 0.5 t_{p,n} S_{\bar{x}} \quad (12)$$

Виявлення і облік промахів

Найшвидше визначення наявності промаху в малій вибірці ($n < 20$) можна провести застосовуючи критерій τ для оцінки максимальних відмінностей отриманих результатів. Для цього результати аналізу розташовують у впорядкований по зростаючій величині ряд і нумерують, починаючи з найменшої по величині, варіанти. Звичайно, сумнівна варіанта після ранжування опиниться на початку або в кінці побудованого ряду.

У випадку, коли сумнівна варіанта має найменше значення в ранжованому ряді, фактичне значення критерію τ_ϕ розраховується за формулою:

$$\tau = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}, \quad (13)$$

а якщо найбільше – то за формулою:

$$\tau_\phi = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}, \quad (14)$$

де $(x_n - x_1)$ – “розмах” варіювання.

Отримане значення τ_ϕ порівнюється з теоретичною величиною критерію τ_T , знайденою за таблицею 1.9. для заданих рівня вірогідності 95% і числа повторностей аналізу. При виконанні умови $\tau_\phi \geq \tau_T$ сумнівний результат аналізу x_1 (x_n) відкидається.

Таблиця 1.9

Значення критерію для визначення грубих похибок

Число повторностей n	Рівень значимості			
	0,05		0,01	
	τ^*	τ^{**}	τ^*	τ^{**}
3	0,941	1,000	0,988	1,000
4	0,765	0,967	0,889	0,992
5	0,642	0,845	0,780	0,929
6	0,560	0,736	0,698	0,836
7	0,507	0,661	0,637	0,778
8	0,468	0,607	0,590	0,710
9	0,437	0,565	0,555	0,667
10	0,412	0,531	0,527	0,632
11	0,392	0,504	0,502	0,603
12	0,376	0,481	0,482	0,579
15	0,338	0,430	0,438	0,522
20	0,300	0,372	0,391	0,464
24	0,281	0,347	0,367	0,434
30	0,260	0,322	0,341	0,402

* Для виключення одного виміру.

** Для виключення одразу двох вимірів.

Для вилучення грубих похибок можна також користуватись $t_{p,n}$ -критерієм.

Фактичне значення критерію розраховується за формулою:

$$t_\phi = \frac{x_k - \bar{x}}{S_{cx}}, \quad (15)$$

де \bar{x} і S_{cx} – характеристики вибірки, які розраховуються після вилучення сумнівної варіанти x_k .

Результат аналізу x_k вважається грубою похибкою, якщо експериментальне значення критерію t_ϕ за модулем більше ніж табличне: $t_\phi > t_{p,n}$. Значення $t_{p,n}$ знаходять за таблицею для $n-2$ ступенів свободи і заданої довірчої вірогідності $P = 95\%$ або $P = 99\%$.

При достатній кількості варіант ($n > 30$) за критерій промаху приймають величину, рівну $3S_{cx}$. Якщо при обчисленому стандартному відхиленні, з урахуванням всіх варіант, сумнівна варіанта дає різницю з \bar{x} більшу за $3S_{cx}$ то вона вважається промахом і вилучається з вибірки, а \bar{x} і S_{cx} розраховуються заново. Такий спосіб виявлення промаху забезпечує вірогідність висновку 99,7%.

Результат лабораторного аналізу представляють у вигляді інтервалу, в якому з заданою достовірністю знаходиться істинне значення вимірюваної величини – $\bar{x} \pm t_{95} S_{\bar{x}}$.

Послідовність математичної обробки ряду вимірів залежить від технічної забезпеченості експериментатора. Якщо розрахунки виконуються за допомогою калькулятора, то бажано їх проводити в наступній послідовності:

1. Визначення середнього арифметичного:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}.$$

2. Визначення відхилення від середнього значення:

$$\Delta_x = x_i - \bar{x}.$$

Отримані значення характеризують абсолютні похибки окремих вимірів.

3. Обчислення дисперсії:

$$S_c^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}.$$

4. Обчислення стандартного відхилення окремого виміру:

$$S_c = \sqrt{S_c^2},$$

і стандартного відхилення середнього результату:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_c}{\sqrt{n}}.$$

5. Визначення абсолютної випадкової похибки аналізу з заданою (95%) достовірністю:

$$\Delta_B = t_{95} S_{\bar{x}}.$$

6. Розраховується відносна випадкова похибка:

$$\delta_B = \frac{\Delta_B}{\bar{x}} 100\%.$$

7. Якщо Δ_B велика і існує сумнів відносно якості окремого виміру (вимірів), тоді перевіряється оброблюваний ряд вимірів на наявність грубої похибки за t – або τ – критерієм.

При виявленні грубої похибки, цим виміром (вимірами) нехтують і обробку скороченого ряду виконують повторно за описаною схемою.

Таким чином, математичну обробку аналізу слід проводити в 2 етапи: первинна обробка – для виключення грубих похибок і вторинна обробка для визначення точності отриманих експериментальних даних.

При порівнянні результатів лабораторних аналізів, що виконані з дотриманням правил рендомізації, застосовують t - або F -критерій. Якщо кількість середніх арифметичних не перевищує трьох, то доцільно користуватись t -критерієм. При більшій кількості варіантів, визначення наявності достовірної різниці між середніми за критерієм Ст'юдента пов'язано зі значним зростанням об'єму розрахунків. В цих випадках застосовують критерій Фішера. Критерій F дозволяє виявити наявність існування достовірної різниці між середніми в множині з теоретично необмеженою кількістю варіантів, але при цьому, він не вказує, які з варіантів сукупності відрізняються.

При застосуванні t -критерію для порівняння середніх \bar{x}_i і \bar{x}_j , визначених в двох аналізах виконаних у n_i і n_j повторностях, відповідно, фактичне значення критерію t_ϕ розраховують за формулою (11). Якщо \bar{x}_i і \bar{x}_j достовірно відрізняються ($t_\phi > t_T$), то довірчий інтервал для різниці генеральних середніх D можна записати у вигляді:

$$d - t_T S_d \leq D \leq d + t_T S_d \text{ або } d \pm t_T S_d, \quad (22)$$

де $d = \bar{x}_i - \bar{x}_j$ – різниця середніх; $S_d = \sqrt{S_i^2 + S_j^2}$ – середньоквадратичне відхилення різниці; t_T -критерій Ст'юдента визначений за таблицею для 95% рівня вірогідності і числа ступенів свободи $(n_i + n_j - 2)$; добуток $t_T S_d$ називають найменшою істотною різницею (HIP).

При застосуванні F -критерію одночасно обробляється уся сукупність результатів вимірів використаних для розрахунків порівнюваних середніх значень. Якщо, наприклад, було проведено l лабораторних аналізів виконаних з n паралельними повторностями і отримано $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_l$ середні значення, то F_ϕ визначаємо згідно формули (10) як відношення дисперсій варіації середніх результатів аналізів S_a^2 і обумовленою варіацією повторностей (дисперсія похибки S_n^2). За центр розсіювання середніх значень аналізів приймається середнє арифметичне всієї сукупності:

$$\bar{x}_c = \frac{1}{nl} \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^n x_{ij}, \quad (23)$$

а за центри розсіювання повторностей кожного з аналізів, його середнє значення.

Розрахунок дисперсії середніх значень аналізів виконують за формулою:

$$S_a^2 = \frac{n}{l-1} \sum_{i=1}^l (\bar{x}_i - \bar{x}_c)^2, \quad (24)$$

при числі ступенів свободи рівному $l-1$, а дисперсію похибки за рівнянням:

$$S_n^2 = \frac{1}{l(l-1)} \left[\sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_c)^2 - \sum_{i=1}^l (\bar{x}_i - \bar{x}_c)^2 \right], \quad (25)$$

при числі ступенів свободи рівному $l(l-1)$.

Теоретичне значення критерію F_T – визначається за таблицею (додаток Б) для довірчої вірогідності рівній 95% і відповідних значень чисел ступенів свободи для чисельника і знаменника.

У випадку існування достовірної різниці між деякими або між усіма середніми порівнюваних аналізів, про що свідчить виконання нерівності $F_{\phi} \geq F_T$, необхідно визначити величину НІР за рівнянням:

$$HIP = t_T S_n. \quad (26)$$

Попарно порівнюючи середні шляхом застосування нерівності:

$$HIP \leq |\bar{x}_i - \bar{x}_j| \text{ при } i \neq j, \quad (27)$$

визначити, які конкретно результати лабораторного аналізу достовірно відрізняються по абсолютній величині.

Обробка результатів польового досліджу

Закінчивши попередню роботу, проводять математичну оцінку результатів досліджу. Дослід є сукупністю варіантів та повторень. Основною властивістю будь-якої сукупності є мінливість. У польовому досліді врожай варіюють за варіантами та повтореннями.

1. Варіювання врожаїв за варіантами зумовлене впливом фактора, який вивчають.

2. Варіювання врожаїв на паралельних ділянках (повторностях) залежить від випадкових та систематичних похибок.

Випадкові похибки виникають внаслідок дії невідомих факторів: неточності при розбиванні ділянки, зважуванні та внесенні добрив, неоднорідності природної родючості дослідної ділянки тощо. Чим більше випадкових похибок, тим менша точність досліді. Щоб скоротити до мінімуму число випадкових помилок і, отже, підвищити точність досліді, слід збільшити число паралельних ділянок у досліді.

Систематичні похибки зумовлені певними причинами. Вони не усуваються із збільшенням числа повторень у досліді і входять у показники окремих та середніх спостережень. Розрізняють суцільні, несучільні та грубі систематичні похибки. *Суцільні* систематичні похибки стосуються усіх варіантів досліді, але не порушують порівнюваності здобутих даних. *Несучільні* систематичні похибки стосуються окремих варіантів (наприклад, неоднакової родючості на паралельних ділянках або похибки при обмірюванні облікової площі окремих ділянок) і роблять дослід недостовірним. *Грубі* похибки здебільшого пов'язані з неуважністю дослідника (неправильно зроблені записи, переплутані форми добрив, добрива внесені на ділянку двічі). Вони знецінюють дослід.

Статистичний аналіз повинен показати, що різниця врожаю за варіантами зумовлена дією факторів, які вивчають, а не випадковими похибками. Обробляючи результати досліді, виходять із припущення, що за відсутності грубих та систематичних похибок величини урожаїв на паралельних ділянках (або в посудинах у вегетаційному досліді) розподіляються навколо величини істинного врожаю (в системі координат щільність – ймовірність – врожай) закономірно. На основі багатьох паралельних спостережень можна побудувати криву нормального розподілу, званою – крива Гауса (рис. 1.37). З рисунка видно, як розподіляються величини нескінченно великої кількості паралельних врожаїв навколо

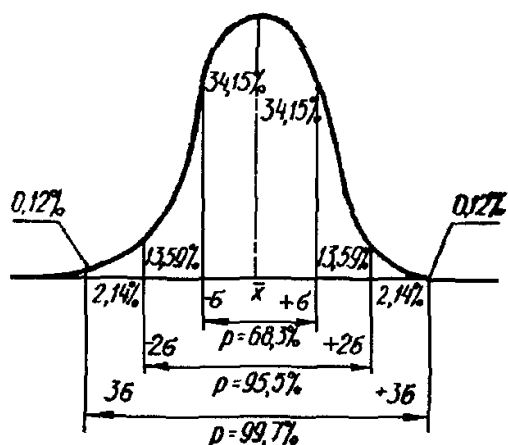


Рис. 1.37. Крива нормального розподілу ймовірностей

істинного значення врожаю, величина якого відповідає середньому генеральної сукупності \bar{x} . Зліва та справа від середнього в шести областях відкладено відхилення від його величини, кратне σ . Найбільша кількість елементів сукупності знаходиться поблизу середнього генеральної сукупності.

Площу, обмежену віссю абсцис та кривою розподілу, при будь-яких значеннях середнього прирівнюють одиниці, або 100%. Відхилення від середнього, що розташовані в межах $\pm 3\sigma$ становить 99,7% усіх спостережень. Ймовірність відхилень від \bar{x} більших за $\pm 3\sigma$ не перевищує 0,3%.

Значна частина відхилень (95,5%) перебуває в межах $\pm 2\sigma$, а в межах $\pm \sigma$ розміщується 68,3% від усіх відхилень. Отже, $\pm \sigma$ виявляється основним відхиленням окремого спостереження, а величина, що дорівнює $\pm 3\sigma$, характеризує граничну похибку окремого спостереження.

У агрономічних дослідках у зв'язку із невеликою кількістю паралельних спостережень середні арифметичні не є точним показником істинного середнього врожаю. Знаючи як розподілені величини паралельних врожаїв навколо істинного середнього, можна встановити вірогідність відхилення величини середнього врожаю від істинної.

Основні показники кількісної мінливості в досліді

Для математичної оцінки відмін (різниць) у врожаях за варіантами дослідів є такі показники:

- 1) \bar{x} – середнє арифметичне (врожай за варіантом);
- 2) S^2 – дисперсія;
- 3) S – середнє квадратичне, або стандартне відхилення;
- 4) $V\%$ – коефіцієнт варіації;
- 5) m – похибка середнього арифметичного (похибка дослідів);
- 6) $m\%$ – точність дослідів;
- 7) d – різниця між середніми врожаями;
- 8) m_d – похибка різниці;
- 9) критерій HIP – гранична похибка для різниці врожаїв двох варіантів дослідів:
 - а) абсолютний показник – $HIP_p = t_p \cdot m_d$;

$$\text{б) відносний показник } HIP_p\% = \frac{t_p \cdot m_d}{\bar{x}} \cdot 100;$$

10) A – довільний початок – середня величина з максимального та мінімального врожаїв у досліді.

Для визначення групи спостережень перший показник стає найважливішим. У польовому досліді він виражає середній врожай у варіанті й обчислюється за формулою:

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n},$$

де x – урожай за повтореннями; n – число повторень. Наприклад, урожайність за повтореннями у варіанті NP становить 21,2; 23,0; 23,8; 26,4 ц зерна з 1 га:

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} = \frac{21.1 + 23.0 + 23.8 + 26.4}{4} = \frac{94.4}{4} = 23.6 \text{ ц/га.}$$

Основна математична властивість середнього арифметичного полягає в тому, що сума всіх позитивних і негативних відхилень від нього дорівнює нулю. Тут відхилення від середнього арифметичного відповідно дорівнюють: $-2,4$; $-0,6$; $+0,2$; $+2,8$ ц на 1 га, а

$$\sum (x - \bar{x}) = (-2,4) + (-0,6) + (+0,2) + (+2,8) = 0.$$

Дисперсію S^2 визначають для оцінки розмаху відхилень врожаїв від середнього:

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1},$$

де $x_i - \bar{x}$ – відхилення від середнього; $n - 1$ – число ступенів свободи.

Для окремого спостереження розраховують середнє квадратичне, або основне (стандартне) відхилення σ за формулою:

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}.$$

Знаючи величини \bar{x} та S , можна визначити точність дослід. Усі відхилення від \bar{x} , що перевищують величину середнього відхилення втричі, будуть значними, суттєвими, при цьому $\bar{x} \pm 3S$. Коефіцієнт варіації $V\%$ – це середньоквадратичне відхилення, виражене у відсотках до середнього арифметичного:

$$V\% = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100.$$

За величиною коефіцієнта варіації роблять висновок про існування мінливості врожаїв у досліді:

Коефіцієнт варіації v , %

10
10-20
>20

Варіювання врожаїв у досліді

Незначне
Середнє
Значне

Чим вищий коефіцієнт варіації, тим більша різниця в урожаях.

Похибка середнього арифметичного m , на відміну від середнього квадратичного відхилення S , характеризує мінливість середнього арифметичного, а не окремого виміру, і записується у вигляді:

$$m = \sqrt{\frac{S^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}},$$

де m – похибка середнього арифметичного; $x - \bar{x}$ – відхилення від середнього; n – число повторень.

Похибка середнього арифметичного зменшується із збільшенням числа повторень у досліді.

Точність досліді $m\%$ – це відношення похибки середнього арифметичного m до середнього арифметичного \bar{x} , виражене у відсотках:

$$m\% = \frac{m}{\bar{x}} \cdot 100.$$

Із збільшенням показника m знижується точність досліді:

Показник точності досліді $m\%$

$\leq 1-2$
 ≤ 3
3-5
5-8

Оцінка точності досліді

Відмінна
Добра
Цілком задовільна
Задовільна

Дослідника в кінцевому результаті цікавить різниця (відмінність) між середніми врожаями за варіантами (між середніми арифметичними врожаями) та вірогідність цієї різниці. Різницю між середніми врожаями d можна визначити за формулою:

$$d = M_1 - M_2,$$

де M_1 – середній урожай в одному варіанті, ц; M_2 – середній урожай в іншому варіанті, ц.

Похибка різниці md розраховується за формулою:

$$m_d = \pm \sqrt{m_1^2 + m_2^2},$$

де $m_1^2 + m_2^2$ – сума квадратів помилок порівнюваних середніх арифметичних:

$$m_d = \sqrt{2m^2} = m\sqrt{2} = 1.41m.$$

Потрійна похибка різниці $3m_d$ є граничною при 99%-му рівні вірогідності. Звичайно суттєву різницю між врожайми за варіантами оцінюють за 95%-м рівнем вірогідності. При цьому помилкові висновки становлять 5 випадків із 100.

Критерій Стюдента, або критерій суттєвих різниць t , дає змогу встановити істотну різницю в урожаях за варіантами. Він показує, у скільки разів різниця d між урожаями більша за похибку різниць md :

$$t = \frac{D}{md}.$$

При більшому числі спостережень ($n > 30$) та 95 %-му рівні вірогідності різниця в урожаях суттєва, якщо $t \geq 2$, але приріст урожаю несуттєвий (незначний), якщо $t < 2$.

При $n < 30$ теоретичне значення критерію Стюдента знаходять за таблицею (в додатках) згідно з прийнятим рівнем вірогідності та числом ступенів свободи v в досліді. Якщо фактичне значення критерію перевищує теоретичне (знайдене за таблицею), то різниця в урожаях за варіантами істотна. Теоретичне значення критерію показує, у скільки разів різниця між середніми врожайми повинна перевищувати похибку різниці m_d , щоб збільшення врожаїв за варіантами були статистично вірогідними.

Основні методи математичної обробки експериментальних даних

Методи математичної обробки експериментальних даних поділяються на дві групи.

Перша група включає дробний та узагальнений методи обробки. Їх використовують для обробки результатів дослідів, виконаних без систематичних похибок, що можливо в ретельно поставлених вегетаційних дослідях (у польових дослідях це вдається досить рідко). Для даної групи методів допускається, що відміни в урожаях за повтореннями одного варіанта викликані лише випадковими похибками і виділити систематичні похибки в досліді неможливо. Тому як дробний, так і узагальнений, методи дають завищену похибку середніх урожаїв і роблять навіть великі розбіжності в урожаях за варіантами несуттєвими.

Друга група методів включає дисперсійний аналіз, метод різниць, метод виправлених відхилень тощо. За допомогою цих методів можна виділити як випадкові, так і систематичні похибки в досліді і, отже, зробити найправильніші висновки про існування розбіжностей в урожаях за варіантами.

Найдосконалішим методом математичної обробки результатів агрохімічних досліджень є метод дисперсійного аналізу, який вперше був використаний з цією метою англійським статистиком Р. А. Фішером.

Методом дисперсійного аналізу можна визначити загальне варіювання врожаїв у досліді S_u та виділити вплив різних причин на врожай:

- 1) випадкові похибки (C_z – випадкове варіювання або залишок);
- 2) систематичні похибки (C_p – варіювання повторень);
- 3) ефективність прийому, що вивчається (C_v – варіювання варіантів).

Основним завданням дисперсійного аналізу є визначення випадкового варіювання C_z у досліді. Загальне варіювання C_y дорівнює сумі відхилень варіантів, повторень та випадкових похибок:

$$C_y = C_p + C_v + C_z,$$

звідки

$$C_z = C_y - (C_p + C_v).$$

Техніку дисперсійного аналізу розглянемо на прикладі оцінки результатів дослід з двох варіантів (1 – NP, 2 – NPK). Передусім необхідно скласти таблицю врожаїв (табл. 1.10).

Таблиця 1.10

Таблиця врожаїв, га

Варіант дослід	Урожай за повтореннями				Сума за варіантами	Середній врожай за варіантами
	I	II	III	IV		
NP	20,0	23,4	24,9	26,1	94,4	23,6
NPK	23,0	25,4	29,4	27,6	105,4	26,4
Сума за повтореннями	43,0	48,8	54,3	52,7	$\sum x = 199,9$	$\bar{x}_0 = 25,0$

Якщо загальна сума всіх подільанкових врожаїв дорівнює сумі врожаїв за повтореннями $\sum p$ та сумі величин за варіантами $\sum v$, то перші розрахунки виконані правильно і можна починати наступні. Далі знаходимо середній урожай за варіантами \bar{x} , загальний середній урожай за дослідом \bar{x}_0 та довільний початок A :

$$A = \frac{20,0 + 29,4}{2} = 24,7.$$

Закінчивши попередню обробку даних, складаємо таблицю відхилень та квадратів відхилень від довільного початку (табл. 1.11).

Таблиця 1.11

Таблиця відхилень від довільного початку та їх середні значення

Варіант дослід	Відхилення від довільного початку				Середнє за варіантом V_a
	1	2	3	4	
NP	-4,7	-1,3	0,2	1,4	-1,10
NPK	-1,7	0,7	4,7	2,9	+1,65
Середнє за повтореннями P_a	-3,2	-0,3	2,5	2,2	

Далі обчислюємо:

- 1) загальне число спостережень $N = l \cdot n = 2 \cdot 4 = 8$, де l – число варіантів; n – число повторень;
 - 2) коригуючий фактор $C = [\sum (x_i - A)]^2 / N = 4,84 / 8 = 0,61$;
 - 3) загальне варіювання $C_y = \sum (x_i - A)^2 - C = (21,09 + 1,69 + 0,04 + 1,96 + 2,89 + 0,49 + 22,09 + 8,41) - 0,61 = 7,38$;
 - 4) варіювання повторностей $C_p = \sum P_a^2 - C = [(-3,2)^2 + (-0,3)^2 + 2,5^2 + 2,2^2] - 0,61 = 41,31$;
 - 5) варіювання варіантів $C_v = n \sum V_a^2 - C = [(-1,10)^2 + 1,65^2] - 0,61 = 15,13$;
 - 6) випадкове (залишкове) варіювання $C_z = C_y - (C_v + C_p) = 59,06 - 41,31 - 15,13 = 2,63$.
- Складаємо таблицю дисперсійного аналізу (табл. 1.12).

Таблиця 1.12

Результати дисперсійного аналізу (таблиця аналізу варіювання)

Вид варіювання	Сума квадратів	Число ступенів свободи	Дисперсія	Значення критерію суттєвості (істотності)	
				фактичне	теоретичне (P=0,95)
Загальне	59,06	7	–	–	–
Повторне	41,31	3	–	–	–
Варіантів	15,13	1	15,13	17,3	10,1
Залишкове	2,63	3	0,88	–	–

Якщо фактичне значення критерію суттєвості менше за теоретичне, математичний аналіз завершують і потреби в оцінці випадкових розбіжностей між варіантами немає, оскільки всі вони перебувають у межах точності дослідів. У нашому випадку $F_{\text{факт}}$ більше за $F_{\text{теор}}$, що свідчить про істотну відмінність між першим та другим варіантами при 5% рівні значимості.

Тому продовжуємо аналіз і визначаємо наступні величини:

1) похибку дослідів m :

$$m = \sqrt{\frac{S^2}{n}} = \sqrt{\frac{0,88}{4}} = 0,47 \text{ ц};$$

2) точність дослідів m %:

$$m \% = \frac{m \cdot 100}{\bar{x}} = \frac{0,47}{25,0} \cdot 100 = 1,88\%$$

така точність у досліді вважається відмінною;

3) похибку різниці середніх m_d :

$$m_d = \sqrt{2} \cdot m = 1,41 \cdot 0,47 = 0,66 \text{ ц};$$

4) критерій Ст'юдента знаходять за таблицею додатка при 3 ступенях свободи залишку і 5% рівні значимості (95% ймовірності):

$$t_{95} = 3,2;$$

5) найменшу істотну різницю в досліді (НІР):

$$\text{НІР}_{95} = t_{95} \cdot m_d = 3,2 \cdot 0,66 = 2,1 \text{ ц}.$$

Знаючи величину НІР, можна зробити висновок про наявність істотної відмінності між варіантами дослідів. В точному досліді відмінності в урожаєх за варіантами істотні при заданій ймовірності, тоді як отримані прирости врожаю дорівнюють або перевищують НІР.

У нашому прикладі прирости врожаю у варіанті з NPK істотні, оскільки вони значно більші за НІР. Коли ж добавка врожаю менша за НІР, то порівнювані прийоми рівноцінні, але цінність одержаних висновків при цьому не знижується.

Обробка аналітичних результатів дослідження

Для достовірності аналітичні результати досліджень обробляють методом варіаційної статистики при чотирьох і більше повтореннях. Для цього знаходять середнє

арифметичне $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$, де $\sum x_i$ – сума одержаних даних; n – число повторень. Потім вираховують середнє квадратичне відхилення:

$$s = \sqrt{\frac{\sum a_i^2}{n-1}},$$

де $a = x_i - \bar{x}$ величина відхилення.

Похибку середнього m обчислюють за формулою:

$$m = \frac{S}{\sqrt{n}},$$

а коефіцієнт варіації та показник точності – за формулами:

$$V\% = \frac{S \cdot 100}{\bar{x}}, \quad P\% = \frac{m \cdot 100}{\bar{x}}.$$

Прикладом такої обробки є дані табл. 1.13.

Таблиця 1.13

Вміст рухомого калію в ґрунті, мг/100 г ґрунту

Варіант дослідження	Повторення									\bar{x}	$\pm m$	$P\%$	$\pm tS$	$V\%$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9					
Контроль	4,10	5,10	5,00	3,08	3,08	3,03	4,45	–	3,9	3,97	0,30	7,6	0,71	21,4
НРК	11,3	15,3	10,7	13,2	13,7	10,3	11,1	10,7	12,2	12,1	0,56	4,7	1,3	14,0

Запис цифрових даних

При обробці результатів вимірювань і обчислень в кількісному агрохімічному аналізі необхідно дотримувати правила поводження із значущими цифрами.

Значущими цифрами в числах прийнято називати всі цифри 1, 2, 3, ..., 9, а також нуль, якщо він стоїть в середині або кінці числа. Значущими не вважаються нулі, що стоять в десятковому дробі з лівого боку для вказівки розряду решти цифр. Наприклад, дріб 5,01 має три значущі цифри, а 0,0050 – дві останні цифри. Якщо кількість незначущих нулів велика, то для скорочення запису число представляють у вигляді добутку $5,0 \cdot 10^{-3}$, в якому перший співмножник утворюють тільки значущі цифри. При записі цілих чисел зупиняються на першій наближеній цифрі, замінюючи інші нулями. Якщо кількість останніх велика, то число записують також у вигляді добутку. Наприклад, число Авогадро представляють як $6,02252 \cdot 10^{23}$.

Число, яким виражають результат хімічного аналізу або виміру, повинне характеризувати як чисельне значення результату, так і відтворність методу. Для цього в результаті потрібно писати стільки значущих цифр, щоб лише остання цифра була сумнівною, а передостання – достовірною. Наприклад, відмінність між позначенням величин наважок 0,1000 г і 0,10 г свідчить про те, що першу наважку зважили на аналітичних вагах з точністю (відносна похибка виражена в частках) $0,0001/0,1000 = 0,0001 = 10^{-4}$ г, а другу – на технічних з точністю $0,01/0,10 = 0,01 = 10^{-2}$ г.

При математичних операціях з величинами, виміряними з різною точністю, необхідно дотримуватися наступних правил:

1. Число знаків в результаті, отриманому в досліді, повинно вказувати на точність вимірювання, причому передостанній знак повинен бути точним, а останній – наближеним. Наприклад, визначене середнє значення коефіцієнта заломлення олії 1,4561, похибка середнього складає 0,0031. Отже, четверта цифра є наближеною і відповідь записується у вигляді:

$$n = 1.456 \pm 0.003.$$

2. При арифметичних операціях з наближеними числами:

а) при складанні (і відніманні) зберігають після коми стільки значущих цифр, скільки їх є в числі, визначеному з найменшою точністю;

б) при множенні і діленні зберігають стільки значущих цифр, скільки їх є в числі, визначеному з найменшою точністю;

в) при піднесенні в степінь зберігають в результаті обчислення стільки значущих цифр, скільки їх є в основі;

г) при логарифмуванні в результаті обчислення зберігають в мантисі стільки значущих цифр, скільки є їх в числі, що логарифмується.

Приклад $\lg 28,3 - \lg 8,4 = 1,45 - 0,92 = 0,53$.

3. Числа округлюють за такими правилами:

а) якщо перша цифра, що одкидається, менше 5, то останню, що залишається, в результаті не змінюють;

б) якщо перша, що одкидається цифра рівна або більше 5, то останню, що залишається в результаті збільшують на одиницю;

в) якщо перша, що одкидається цифра рівна 5, а за нею слідують нулі, тоді останню, що залишається в результаті округлюють до найближчого парного значення (6,75 і 6,85 округлюють до 6,8).

МОДУЛЬНО-РЕЙТИНГОВИЙ ПРИНЦИП ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ З КУРСУ АГРОХІМІЇ

Курс агрохімії складається з 60 год. лекцій та 120 год. лабораторних занять. Від активності та якості виконання лабораторних робіт залежить рейтинг студента з дисципліни ($R_{\text{дис}}$) та оцінка його знань ($O_{\text{ц}}$).

Рейтингова система навчання націлена на активізацію аудиторної та самостійної роботи студентів за рахунок конкретизації обсягів дисципліни, диференціації навчального матеріалу за його складністю та важливістю, підвищення рівня практичної підготовки студентів.

Згідно з положенням НАУ максимальний рейтинг із дисципліни "Агрохімія" для студентів факультету агрохімії та ґрунтознавства становить: $R_{\text{дис}} (\text{max}) = 270$ балів.

З оцінками рейтинг співвідноситься так:

$O_{\text{ц}}$	$R_{\text{дис}}$
5 –	243–270;
4 –	189–242;
3 –	135–188.

Із 270 балів з дисципліни студент може одержати 135 балів (максимально) за повне виконання усіх видів робіт лабораторного практикуму, які згідно з даними табл. 1.14, можна розділити на 7 модулів.

Практикум розрахований на студентів і робітників агрохімічної служби, які виконують агрохімічні аналізи ґрунтів, рослин і кормів, природних вод, а також токсикологічні аналізи на вміст залишкових кількостей пестицидів у ґрунті і продукції рослинництва.

У країні повинна приділятися велика увага науковому забезпеченню сільськогосподарського виробництва, однією із ланок якого є агрохімічне обслуговування та аналітичне забезпечення.

Таблиця 1.14

Поділ лабораторного практикуму на модулі

Модуль курсу	Кількість лабораторних годин	Кількість експериментальних задач ¹	Рейтинг (у балах)	
			R _(min)	R _(max)
1. Форми азоту в ґрунті та методи їх визначення	20	7	14	28
2. Рухомі форми сполук фосфору та калію в ґрунті та методи їх визначення	26	6	12	24
3. Визначення вмісту поживних речовин у ґрунті та встановлення ефективності добрив	20	8	16	32
4. Якісний аналіз добрив	6	1	2	10
5. Азотні, фосфорні, калійні добрива та їх аналіз	24	5	10	20
6. Аналіз комплексних добрив та вапнякових матеріалів	16	4	8	16
7. Аналіз органічних добрив	8	1	2	5
			64	135

¹ За допуск і успішне виконання кожної експериментальної задачі передбачається в середньому 2 бали для розрахунку R_(min). При цьому студент повинен виконати всі експериментальні роботи і набрати мінімальний рейтинг, що становить 64 бали. Цей показник є рівнем допуску до заліку, який оцінюється в 50 балів. Екзамен має максимальний рейтинг 85 балів. Тому, щоб одержати підсумкову оцінку "5", студенту необхідно виконати лише експериментальні задачі лабораторного практикуму, а ще потрібно здати понад половину колоквиумів, передбачених модулями.

Вірогідність отриманих аналітичних даних значною мірою визначається єдністю використаних методик, їх відповідністю сучасним вимогам, ступенем точності, систематичною і своєчасною перевіркою приладів і кваліфікацією виконавців.

Різноманітність існуючих методів аналізу, довільне їх використання і трактування, а також вплив індивідуальних особливостей виконавця і суб'єктивних факторів на проведення аналізу знижують зіставлюваність отриманих даних і утруднюють узагальнення матеріалів.

Тому основними умовами організації аналітичних робіт є стандартизація і використання уніфікованих методів, які дають змогу отримувати результати, які можна зіставляти з основними напрямками досліджень.

З метою підвищення точності результатів аналітичних робіт в агрохімічних лабораторіях, отримання вірогідних і порівнюваних результатів назріла необхідність користуватися лише затвердженим переліком методів аналізу ґрунтів, рослин і добрив із дотриманням норм точності їх виконання.

Так для визначення загального азоту в рослинах, ґрунті розроблено новий метод відгонки за К'ельдалем під вакуумом на приладі Серенєва, який дає змогу прискорити його виконання у 8–10 разів.

Запропонований метод визначення нітратів у ґрунті дає змогу виключити таку трудомістку операцію, як випарювання витяжок. З урахуванням сучасних вимог подані також методи визначення фосфору, калію та інших елементів.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ ПРОВЕДЕННІ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

З метою запобігання нещасним випадкам у лабораторіях потрібно раціонально організувати робочі місця співробітників, суворо дотримуватись санітарних умов праці і вимог технічної та пожежної безпеки.

Правила користування і робота з хімічними реактивами

1. Усі хімічні реактиви повинні зберігатися у відповідній упаковці і мати етикетки із зазначенням вмісту.
2. Концентровані кислоти потрібно зберігати у скляних місткостях, вміщених у міцні дерев'яні кошики, заповнені стружкою.
3. При наливанні концентрованих кислот слід застосовувати сифони, обладнані ручними насосами, або розливні пристрої.
4. Переливати кислоти, що "димлять", та аміак потрібно у приміщеннях, обладнаних витяжними пристроями.
5. Робота з плавиковою кислотою проводиться обов'язково у поліетиленовій, пластиновій або парафінованій зсередини скляній посудині.
6. При проведенні масових аналізів із застосуванням хлорної кислоти слід не рідше, ніж один раз на тиждень промивати водою внутрішні стінки витяжної шафи.
7. Гідроксиди натрію і калію розчиняють у фарфорових склянках при постійному перемішуванні.
8. Всі роботи, пов'язані з переливанням розчинів сильних кислот і лугів, слід виконувати у прогумованих фартухах, гумових рукавичках і захисних окулярах.
9. Зміщування і розбавлення речовин, що супроводжується виділенням теплоти, слід виконувати у термостійкому або порцеляновому посуді.
10. Розлиті кислоти і луги змивають великою кількістю води, кислоти нейтралізують, посипаючи крейдою або содою.

Запобіжні заходи при роботі зі скляним посудом

1. Посуд, призначений для нагрівання кислот до високої температури, слід спочатку прокип'ятити протягом 10 хв у концентрованому розчині хлориду натрію.
2. Усі види термічної і механічної обробки скла потрібно проводити в захисних окулярах.
3. Якщо притерті пробки прилипли, слід легко постукати навколо пробки, а якщо це не допоможе, обережно нагріти горловину склянки. Залежно від її вмісту можна у зазор між пробкою і горловиною ввести кілька краплин етанолу або оцтової кислоти.
4. Натягуючи на скляні трубки гумові шланги, потрібно правильно підібрати діаметр останніх і кінці змочити водою.

Правила користування газом

1. При роботі з газом повинна бути ввімкнена вентиляція.
2. Газові пальники потрібно зберігати в чистоті та порядку.

3. Герметичність газової мережі слід перевірити, використовуючи мильний розчин.
4. При виявленні запаху газу потрібно вжити заходів щодо усунення несправностей, вимкнути нагрівні прилади і провітрити приміщення.
5. Балони із зрідженим газом повинні перебувати поза приміщенням у спеціальних металевих ящиках, що замикаються.

Правила користування електрообладнанням

1. Для вимкнення струму в усіх приміщеннях лабораторії повинен бути загальний щит з рубильником.
 2. Усі нагрівні прилади повинні мати постійне місце з достатньою теплоізоляцією.
 3. Працювати з муфелем слід у брезентових рукавицях.
 4. При використанні електроенергії забороняється:
 - розкривати електричні щити і магнітні пускачі;
 - працювати з несправним електрообладнанням;
 - зберігати легкозаймисті і леткі рідини поблизу нагрівних приладів;
 - користуватися для підключення провідниками із пошкодженою ізоляцією, без штепселів, а також саморобними запобіжниками;
 - працювати з незаземленим електрообладнанням.
- Черговий співробітник зобов'язаний перевірити наприкінці робочого дня, чи перекриті газопроводи, чи вимкнений рубильник щита енергоживлення.

НАДАННЯ ПЕРШОЇ ДОПОМОГИ

При ураженні електрострумом

1. Потрібно негайно вимкнути струм рубильником або перерубати провід інструментом, ручка якого має надійну ізоляцію.
2. Якщо не можна вимкнути установку, треба звільнити потерпілого від дії струму за допомогою сухої палиці або гумових рукавичок, діючи однією рукою.
3. При будь-якому ураженні електрострумом слід негайно викликати медичну допомогу. До приходу медпрацівника потрібно вжити таких заходів:
 - а) якщо потерпілий, що тривалий час перебував під дією струму, опритомнів, йому потрібно забезпечити повний спокій до прибуття лікаря і подальше спостереження протягом 2–3 год., а якщо неможливо швидко викликати лікаря – терміново доставити до лікувальної установи;
 - б) якщо потерпілий непритомний, але дихає, його треба покласти зручно, рівно, розстебнути одяг, забезпечити надходження свіжого повітря, давати нюхати нашатирний спирт, обприскувати обличчя водою, розтирати і зігрівати тіло; якщо дихання утруднене, слід робити штучне дихання.

При отруєннях

1. Винести потерпілого із зараженої атмосфери, звільнити від тісного одягу, забезпечивши вільне дихання, але запобігати охолодженню тіла. При припиненні дихання слід робити штучне дихання.

2. При потраплянні отрути в органи травлення потрібно викликати блювоту, а потім дати засоби, що нейтралізують дію отрути.

При опіках

1. При термічних опіках слід вживати таких заходів:

- а) в разі загоряння одягу на працівникові його накривають щільною ковдрою або обливають водою;
- б) при опіках першого ступеня обпечене місце присипають гідрокарбонатом натрію (питною содою), картопляним крохмалем, тальком або роблять примочки із свіжоприготовленого перманганату калію (5%-й розчин); кращим засобом для примочок є 96%-й етиловий спирт;
- в) при опіках другого і третього ступеня дозволяється зробити тільки примочки з розчину перманганату калію і накласти суху асептичну пов'язку; лікування таких опіків проводить медичний робітник.

2. При хімічних опіках кислотою або луг, що потрапили на шкіру, слід видалити ватним тампоном, промити уражене місце великою кількістю води й обробити нейтралізуючими речовинами:

- а) при опіках кислотами (соляною, сірчаною, азотною) – 2%-м розчином карбонату натрію;
- б) при опіках лугами – 2%-м розчином оцтової кислоти (або 3%-м розчином соляної кислоти);
- в) при опіках плавиковою кислотою промити великою кількістю води і накласти компрес із пастою, виготовленою з гідроксиду магнію.

3. Дуже небезпечні хімічні опіки очей. Потрапляння в очі органічних розчинників дуже болісне, ураження свинцем, ртуттю, оксидом вуглецю (IV), аміаком призводить до погіршення зору, а пероксид водню може викликати повну втрату зору. Для запобігання ураженню очей при роботі з переліченими сполуками слід користуватися захисними окулярами. Бризки, що потрапили в очі, видаляють промиванням великою кількістю води.

При пораненнях і порізах

1. При незначних порізах рану промивають розчином перманганату калію і змащують краї розчином йоду. Для дезинфекції застосовують 3%-й розчин перексиду водню, а потім місце поранення перев'язують стерильним бинтом.

2. При глибоких порізах і сильній кровотечі для швидшої зупинки крові потерпілому накладають джгут і направляють у лікувальний заклад (джгут не можна тримати більш ніж півтори години, щоб запобігти змертвінню тканин).

3. При порізах склом потрібно промити рану під сильним струменем води, обробити краї рани перексидом водню, забинтувати. Подальшу допомогу надає лікар. Не рекомендується самому видаляти скалки скла, що глибоко проникли у тканину, оскільки це може призвести до збільшення рани.

РОЗДІЛ 2. МОНІТОРИНГ ЯКОСТІ ҐРУНТІВ

Моніторинг ґрунтів та його складові

Моніторинг ґрунтів – це система спостереження за ґрунтами з метою передбачення відгуку рослин і в цілому навколишнього середовища на технології вирощування і забруднення.

Основною метою моніторингу якості ґрунтів в даному курсі є кількісне визначення здатності ґрунтів утримувати поживні речовини, необхідні для оптимального розвитку рослин, і рівня забруднення для попередження надходження полютантів у рослини. Ці знання необхідні для досягнення економічного оптимуму при впровадженні системи удобрення. Пов'язаними з цим, а також іншими важливими цілями моніторингу є:

- визначення інших факторів, що знижують продуктивність ґрунтів (кислотність, засолення, фітотоксичність);
- визначення чи заплановане використання ґрунтів не призведе до негативного впливу на якість навколишнього середовища.

Визначення якості ґрунтів (моніторинг) включає вражаюче широке коло лабораторних та дистанційних методів і серію емпіричних або теоретичних моделей, які постійно ускладнюються для кількісної оцінки цих показників. Методи спостереження включають фізико-хімічні і біологічні аналізи ґрунту, візуальне спостереження росту і розвитку рослин для визначення дефіциту поживних елементів і симптомів отруєння та хімічні аналізи рослинних тканин. Нові підходи включають технології і географічну інформаційну систему (ГІС), що полегшують точне за місцем визначення родючості ґрунтів. Комп'ютерні системи здатні порівняти індикатори родючості ґрунтів з кількісними і якісними показниками стану рослин (врожайність, склад, якість, колір, пошкодженість) і швидко скорегувати практику агротехнологій для найбільш ефективного використання поживних елементів.

Моніторинг якості і родючості ґрунтів в екосистемах присвячений переважно продуктивності сільськогосподарських культур. Значення продуктивності ґрунтів в сучасному сільськогосподарському виробництві в умовах зростаючого населення землі і скорочення орних земель – основна причина безпрецедентного тиску на вчених і практиків сільського господарства виробляти більше продуктів харчування з кожною ділянкою, ніж це було раніше. Досягнення в генетиці і селекції рослин та інших сільськогосподарських технологіях (наприклад, у зрошенні) збільшують продуктивність сільськогосподарського виробництва. Тим не менше, підвищення урожайності культур означає збільшення використання поживних елементів ґрунту. Для збереження родючості ґрунту зростаючий винос цих елементів повинен бути збалансований за допомогою збільшення їх надходження.

Моніторинг ґрунтів – складова частина моніторингу ландшафтів. Оцінка родючості ґрунтів відіграє все більше значення в майбутньому сільського господарства в усьому світі. Її застосовують для визначення територій, які можуть бути використанні для сільськогосподарського виробництва, і для підвищення ефективності землеробства на територіях, що вже знаходяться в сільськогосподарському використанні. Інші види угідь потребують повної, поглибленої оцінки родючості ґрунтів для максимальної економічної ефективності і екологічної безпеки їх використання, наприклад, вирощування плодових і овочевих культур, рекультивація порушених земель, а також консервація і очистка забруднених земель.

Плодоовочівництво, де використання поживних елементів часто відбувається досить інтенсивно, потребує надзвичайно різних підходів і технологій. Рекультивація земель може бути дуже різноманітною в залежності від природи середовища і виду рослин. Ґрунти територій рекультивації (кар'єри, смуги навколо трас, звалища відходів) часто є дуже порушеними в результаті діяльності людини і, як правило, мають надзвичайно небажані фізичні і хімічні властивості, в тому числі і з точки зору родючості. З подібними, але в дечому і відмінними проблемами, ми зустрічаємось при моніторингу родючості земель, які призначені для цілей збереження ґрунтів, з такими, як: залужені водотоки, тераси, буферні смуги, штучно створені заболочені ділянки і рекреаційні зони. У таких випадках метою моніторингу є не максимальна врожайність (продуктивність), а стабільно вегетативний покрив території. Завдання забезпечення оптимального рівня родючості земель у рекультиваційних програмах є новим. Все більш важливим аспектом оцінки якості ґрунтів є завдання покращення мікробіологічної деградації органічних забрудників, таких як мастила; фітореMediaція (очистка ґрунтів від забруднення за допомогою спеціальних рослин) від неорганічних забрудників, таких як Cd, Pb, або Zn. Особливо це стосується територій навколо індустриальних центрів (В. Берті і С. Кунінгхем, 1994).

Моніторинг ґрунтів – складова частина екологічного моніторингу, тому що сільськогосподарське виробництво часто є причиною таких екологічних проблем, як:

- вимивання $\text{NO}_3\text{--N}$ у ґрунтові води, які використовуються для споживання людиною;
- газоподібні втрати амонію з добрив і гною, що призводять до підкислення ґрунтів, особливо лісових екосистем при кислотних опадах;
- утворення оксидів азоту (N_2O і NO_x) при денітрифікації, що впливають на рівень озону в атмосфері і глобальне потепління;
- еутрофікація природних водоймищ, яка відбувається при підвищенні концентрації P і N у воді;
- засолення ґрунтів, що спостерігається в регіонах з аридним кліматом;
- переробка відходів або сільськогосподарської сировини для подальшого використання їх як добрив – прямо або опосередковано впливає на якість навколишнього середовища;
- внесення сміття для запобігання вартісному і екологічно небезпечному їх зберіганню у звалищах або спалюванню;
- використання муніципальних відходів ОСВ (мул, компост) як добрив, може бути корисним для забезпечення рослин поживними елементами і синтезу гумусу, але може призводити до забруднення ґрунтів і продукції токсичними елементами.

Таким чином, моніторинг ґрунтів сьогодні – більш складний і комплексний процес, ніж тільки визначення їх родючості (продуктивності), тому що постає питання збалансованості між продуктивністю і захистом навколишнього середовища для дуже широкого кола земель і типу землекористувань (рис. 2.1).

Програма моніторингу земель

Сучасна програма моніторингу земель складається з п'яти основних компонентів:

- 1) визначення цілей моніторингу і методів;
- 2) відбір зразків, їх транспортування, зберігання і підготовка до досліджень;
- 3) аналізи;
- 4) інтерпретація отриманих результатів аналізів;
- 5) рекомендації для дій.



Визначення цілей моніторингу. З точки зору даного курсу, метою моніторингу ґрунтів є оцінка стану поживних елементів у ґрунті з метою управління ними в разі потреби.

Умови зберігання, транспортування і підготовки щойно відібраних зразків також важливі з огляду на запобігання їх забруднення або на зміни концентрації і форми сполук. Ці явища можуть відбуватись в результаті неправильного зберігання або підготовки зразків до аналізу (висушування, розмелювання, просіювання тощо). Правильний відбір і зберігання зразків базуються на розумінні природних і антропогенних при-

чин неоднорідності ґрунтів, відповідних методів відбору (глибина, період року, обладнання) та знанні джерел помилок при відборі, зберіганні і підготовці зразків.

Просторова неоднорідність властивостей ґрунту. Високий ступінь природної неоднорідності хімічних і фізичних властивостей ґрунту може існувати навіть в межах дуже маленьких ділянок. Методи відбору зразків повинні враховувати природну варіабельність в такій мірі, наскільки вона може впливати на заплановане використання земель. У деяких випадках різниця між прилеглими ґрунтовими різновидами в межах одного великого поля така значна, що вимагає не тільки окремого відбору зразків, але взагалі різних технологій вирощування культур.

У інших випадках різниця є незначною і відбір додаткових зразків та впровадження різних агротехнологій є економічно необґрунтованим. Попередня інформація про просторовий розподіл ґрунтових різновидів ділянки може бути отримана оглядом території, де буде проводитись відбір зразків. Це може бути першим кроком для визначення джерел природної неоднорідності. Простим наслідком візуального спостереження за ділянкою дослідження, особливо в період росту культур або основних сезонних змін погоди, є визначення того, як природна неоднорідність впливає на використання земель. Нові технології (ГІС, [Global position systems – GPS], тобто глобальна позиційна система) зараз доступні для інтегрування інформації про зйомку (спостереження) ґрунтів і якісних даних просторової неоднорідності. Це використовується для прив'язки місць відбору зразків до ділянок, які займає кожен ґрунтовий різновид в межах території, що досліджується. Для сільськогосподарських культур пристрої для обліку врожаю можуть бути встановлені на машинах для збирання врожаю і дають можливість забезпечувати отримання даних, пов'язаних з неоднорідністю родючості ґрунту, ґрунтових різновидів і реакції рослин.

Природна варіабельність часто перекривається неоднорідністю родючості ґрунтів, пов'язаною з діяльністю людини. Багато таких агротехнологій, як внесення органічних і мінеральних добрив, оранка, вирівнювання ділянок, терасування і навіть особливості чергування культур, можуть впливати на неоднорідність в поживному режимі та на інші властивості ґрунту. Ця неоднорідність може бути навіть більш відчутною не в сільськогосподарських угіддях, а у рекультивованих землях, коли ґрунти значно порушені, містять надзвичайно високу кількість відходів промисловості або видобутку руд. Важливо пам'ятати, що антропогенна діяльність підсилює природну варіабельність в трьох вимірах. Наприклад, перехід від відвальної оранки до безвідвальної призводить до того, що добрива та інші засоби хімізації не будуть надалі надходити в ґрунт на певну глибину. Багато досліджень показують, що це часто призводить до накопичення фосфору і зниження рН у декількох верхніх сантиметрах ґрунту. Ці фактори повинні враховуватись при розробці програми відбору зразків. Аналогічно практика управління поживним режимом ґрунту, який зазнає підґрунтового спусування або ін'єкцій добрив на певну глибину, може сприяти підвищенню просторової неоднорідності в глибших горизонтах, що також повинно враховуватись при плануванні методу відбору зразків.

Багато інших прикладів може бути використано для доведення думки, що просторова неоднорідність ґрунтів, як природна, так і антропогенна, неминуха. Більш важливими є способи, які можуть бути рекомендовані для компенсації будь-яких відомих причин неоднорідності. Д. Джеймс і К. Велс (1990) вважають, що відбір зразків в основному відбувається як у відносно однорідних, так і в неоднорідних умовах, і при виборі методу відбору слід це враховувати. Однорідними полями вважають такі, фізичні властивості яких (різновиди ґрунтів, схил, дренажність тощо) схожі. У більшості випадків

у сільськогосподарській практиці це типовий випадок. Зазвичай, при відборі зразків на однорідних полях застосовують рендомізований відбір змішаного зразка. Дослідник рухається по площі, з якої відбирається один середній зразок методом "зигзагу", при цьому точки відбору вибираються випадково. Кількість бурових проб – "уколів" повинна бути достатньо великою для зменшення впливу випадкових неоднорідностей (рис. 2.2). Звичайно, середня проба складається з достатньої кількості окремих відборів, які повинні обов'язково включати краї і кути ділянки. Всі бурові проби ретельно змішуються в одну загальну пробу, яка репрезентує всю площу, на якій проводиться дослідження.

Неоднорідними вважають поля з макро- і мезоваріаціями властивостей ґрунту. *Макроваріації* – це коли існує істотна різниця властивостей ґрунту, знайдена для точок, віддалених одна від одної на відстань >2 м. *Мезоваріації* існують тоді, коли істотну різницю між властивостями ґрунтів знаходять між точками, віддаленими одна від одної на відстань 0,05 – 2,0 м (Д. Джеймс і К. Велс, 1990). Для полів зі значними макроваріаціями нерендомізований відбір зразків рекомендовано для характеристики середньої величини показників, що досліджуються, і знання про просторове знаходження екстремальних значень цих показників. Такий метод відбору запобігає недостовірній оцінці середніх значень лабораторних аналізів для тих точок, де спостерігається екстремально високі або низькі значення певних показників властивостей ґрунту. Він також дозволяє більш точно вносити добрива, органічні відходи, вапно тощо в оптимальних нормах для даної точки поля і таким чином запобігає локальному перевищенню або недовнесенню. При нерендомізованому методі відбору зразків кількість їх значно зростає. Зазвичай, при такому методі відбору поле розділяють на квадрати з довжиною сторін 15 або 30 м. Середній зразок відбирається з кожного кута квадратів. Для цього декілька бурових проб відбирають у радіусі 1 м від встановленої точки.

Розмір сторін квадратів залежить від запланованого використання земель і величини варіацій. При такому способі відбору зразків, в залежності від величини сторони квадрата, з кожного гектара поля буде відібрано 45 або 12 змішаних зразків, що значно більше, ніж при рендомізованому методі. Такий спосіб відбору зразків став більш розповсюдженим в останні роки з розвитком ГІС і GPS-технологій і використовується в основному в технологіях точного землеробства. Для полів зі значними мезоваріаціями, але такими, що можуть бути визначеними, а це трапляється, наприклад, тоді, коли добрива багато років вносяться стрічковим способом, рекомендовано більш інтенсивний рендомізований відбір. При цьому середнє значення показника не буде зміщено ні в бік занадто високих значень, отриманих з стрічок, де добрива вносили, ні в бік занадто низьких – з тих, куди їх не вносили. Кількість бурових проб, необхідних для змішаної проби, буде в чотири, п'ять разів більше, ніж при звичайному рендомізованому способі відбору. Нарешті, необхідно розуміти, що ні рендомізований, ні нерендомізований способи відбору не є придатними для всіх аспектів моніторингу якості ґрунтів за показниками, які є мобільними за профілем ґрунту (NO_3^- -N і SO_4^{2-} -S).

Способи відбору зразків. Найбільш важливі фактори, які необхідно враховувати при відборі зразків – це місце розташування бурових проб, глибина відбору, частота і період року. Розташування точок відбору надзвичайно важливе для подальших досліджень. В ідеалі для створення картограм відбір зразків повинен відбуватись рівномірно по площі. Повністю рівномірна сітка точок відбору зразків (рис. 2.2 а) не може бути використана, якщо вона збігається з рівномірно розташованими дренажними каналами, деревами або при стрічковому внесенні добрив. У цих випадках, з точки зору статистиків, доцільно вводити певний ступінь рендомізованості (випадковості) в точках розташування відбору зразків для врахування незакономірних варіацій. При повністю рен-

домізованому способі відбору бурові проби розташовують абсолютно випадково (рис. 2.2 б), хоча не всі точки відбору можуть бути надалі проаналізовані через брак коштів. Кращий компроміс між закономірним і рендомізованим розташуванням точок відбору є розташування окремих точок відбору рендомізовано в межах однорідних умов, наприклад, ґрунтової відміни. Такий спосіб називається стратифікований рендомізований (рис. 2.2 в), тоді точки відбору рендомізовано розташовані або в середині площі одного ґрунтового різновиду, або з однаковою історією, або з однаковими технологіями вирощування культур.

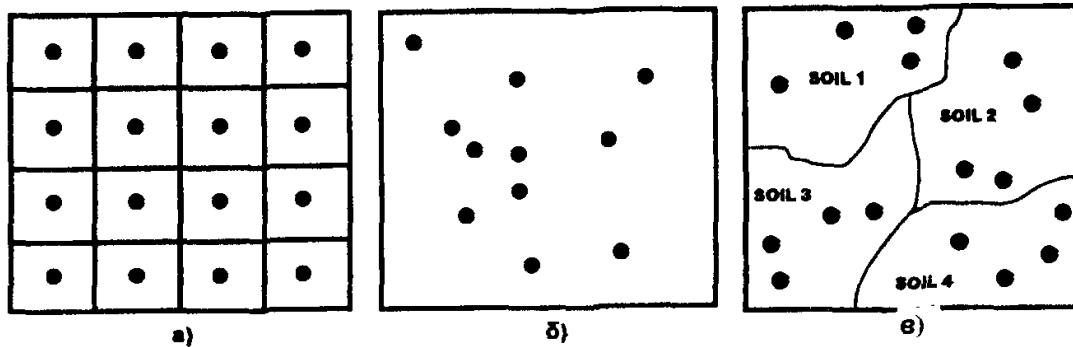


Рис. 2.2. Приклади способів відбору зразків:

- а) рівномірна сітка відбору; б) простий рендомізований спосіб відбору;
в) стратифікований рендомізований спосіб відбору

Глибина відбору зразків залежить від культури і тих показників, які збираються визначати. Зразки ґрунту для загальноприйнятих досліджень відбирають на глибину 0–20 см. Виняток становлять ті випадки, коли проводять дослідження вмісту мобільних показників – NO_3^--N і $\text{SO}_4^{2-}-\text{S}$; для оцінки впливу рН на рухомість гербіцидів при безплужній системі обробітку ґрунту; показників родючості для культур з кореневою системою, розташованою дуже мілко або дуже глибоко; для вивчення можливої міграції політантів вглиб по профілю ґрунту. Відбір зразків з меншої глибини, ніж вказано вище, найчастіше рекомендують у випадках мінімальної обробітку ґрунту, коли поживні речовини і вапно вносяться на поверхню і не можуть бути внесені вглиб при оранці. Це стосується постійних пасовищ, угідь на торф'яних ґрунтах, де глибина розташування кореневої системи обмежена, а також ґрунтів, на яких є можливість втрат фосфору при ерозії чи при поверхневому змиві, якщо еутрофікація водоймищ в даному регіоні викликає занепокоєння. В таких випадках зразки відбирають з глибини 0–5 см.

Рекомендації щодо глибини відбору зразків з підорного і глибших горизонтів залежить від завдань досліджень. Наприклад, при вивченні нітратного азоту часто рекомендують відбирати зразки з глибин 0,6–1 м, залежно від розташування кореневої системи культур. При відборі зразків з глибоких горизонтів необхідно бути обережним, щоб уникати забруднення проби ґрунтом з верхніх шарів, що може серйозно вплинути на результати випробувань і рекомендації.

Зразки ґрунту можуть бути відібрані в будь-який час, коли ґрунт незамерзлий. Ідеальним періодом для відбору зразків вважається період перед прийняттям рішень щодо використання земель, тому що результати досліджень в цьому разі будуть відображати найбільш "свіжі" значення показників родючості. У більшості випадків для загальноприйнятих досліджень, метою яких є розробка рекомендацій щодо використання добрив і меліорантів, зразки відбирають за 3–6 місяців перед посівом культури.

Цього часу, звичайно, вистачає, щоб рекомендації, отримані на основі проведених досліджень були виконані вчасно. Наприклад, якщо вапнування необхідне для нейтралізації високої кислотності ґрунту, то це потрібно знати за декілька місяців до посіву культури, оскільки нейтралізація кислотності вапном у ґрунті потребує часу. У результаті досліджень може бути встановлено, що умови ґрунтового середовища несприятливі для вирощування певних культур, і тому також необхідний час для підготовки до посіву і вирощування інших культур. Винятком є дослідження мінерального азоту. Зразки для визначення NO_3^- -N, відбирають безпосередньо перед посівом або протягом вегетації для визначення дози підживлення. Частота проведення досліджень ґрунту змінюється в залежності від запланованого використання земель, культур, що вирощуються, і особливостей системи удобрення. Найкраще, якщо зразки ґрунту для аналізів відбираються в один і той же час (весною або восени) і не рідше, ніж раз в два – три роки. Відбір зразків в однакові періоди дозволить зменшити вплив сезонних варіацій рН ґрунту, вмісту поживних речовин і органічної речовини ґрунту. Деякі дослідження вказують на схоже зниження вмісту фосфору і калію на протязі року, він був нижчим восени, ніж весною.

Підтримка – це технічний термін, який використовують для вираження площі або об'єму, з якого були відібрані зразки і будуть проводитись вимірювання. Якщо відібраний зразок оцінюється на основі його маси, підтримка буде виражатись співвідношенням маси зразка до всієї маси партії або ділянки, до якої він належить. Якщо зразок оцінюється на основі його об'єму, підтримка – це відношення об'єму зразка до об'єму об'єкта, що вивчається. При лабораторних дослідженнях зразки гомогенізують при розмеленні та змішуванні. При цьому всі внутрішні варіації показників зникають. Тому показники вимірювань відносяться до площі або об'єму, з якого вони були відібрані.

Коли результати вимірювань, отримані за даної підтримки, використовуються для передбачення величин цих самих показників з ділянок, де зразки не відбирались, то ці результати можуть відносити до ділянки з такою ж самою величиною підтримки. Ця процедура відома як "позамасштабна". Найпростіший приклад – це відбір основного зразка, який складається з декількох бурових проб, відібраних з визначеної площі навколо геометрично визначеної точки. Наприклад, якщо 10 бурових проб відібрано з ділянки 10x10 м, то підтримкою цього зразка буде квадрат такої площі.

Збільшення підтримки при збільшенні площі відбору є доцільним, коли варіації показників між точками, що близько розташовані одна від одної, дуже значні, тоді дистанційні варіації не можуть вважатись істотними в порівнянні з першими. Це також корисно там, де результати отримані різними методами і потребують подальшого об'єднання. Прикладом можуть бути результати дослідження водойм та ґрунтів і інформація, отримана методами дистанційного зондування. Більшість сканерів дистанційного зондування накопичують інформацію у вигляді єдиного знака в кожній окремій комірці сітки (піксель). Пікселі можуть відрізнятись розмірами від кількох квадратних сантиметрів до квадратних кілометрів. Кількість отриманих сигналів дорівнює кількості пікселів. Таким чином, площа пікселя визначається як підтримка. Наземні вимірювання зазвичай виконують в значно менших ділянках і визначають варіації показників в середині пікселів. Якщо розміри підтримки різних видів спостережень не збігаються, це може призвести до складностей у поєднанні і порівнянні отриманих результатів спостережень для моделювання і просторового аналізу.

Рекомендації щодо вибору способу відбору зразків. Вибір стратегії відбору зразків залежить від того, скільки зразків необхідно відібрати і в який спосіб. Ефективність відповіді на ці запитання полягає у врахуванні наступних положень:

- очікуваного коефіцієнта варіацій (CV) показників, що будуть досліджуватись;
- інформації про характеристику місцевості;
- кількості специфічних ділянок (впливає на вибір методу відбору зразків);
- можливості використання різних методів відбору зразків;
- обмежень в часі, робочій силі, фінансовому забезпеченні.

Якщо дані варіабельності або стандартне відхилення s^2 показника відомі або можуть бути визначені, тоді стає можливим розрахувати кількість бурових проб для отримання заданої точності (або величини помилки). Рівняння розрахунку кількості відборів n для заданої точності відбору δ має вигляд:

$$n = t_{\alpha}^2 \frac{s^2}{\delta^2}.$$

Якщо відомий коефіцієнт варіацій показників, що будуть досліджуватись, зростає, то кількість бурових проб для формування середньої проби необхідно адекватно збільшувати. У цілому кількість бурових проб для зразка, в якому будуть досліджувати рН, значно менша, ніж для визначення $\text{NO}_3^- - \text{N}$, тому що CV для рН звичайно набагато менший, ніж для $\text{NO}_3^- - \text{N}$. Додаткова інформація про характеристики ділянок може бути отримана з історії їх використання. Якщо на полі, що досліджується, було декілька різних культур або застосовувались різні агротехнології, необхідно відбирати зразки в середині кожної такої ділянки.

Інтерполяція – це метод прогнозування значень показників властивостей ґрунту з ділянок, де зразки не відбирались, на основі вимірювань, зроблених в точках цього самого поля, ділянки, регіону. Прогноз показників властивостей з ділянок, що знаходяться поза вже досліджуваних ділянок, називається *екстраполяцією*. Інтерполяція використовується для перенесення інформації, отриманої з точок відборів зразків на всю площу поля.

Показники, визначені інтерполяцією, звичайно ті ж самі, що й виміряні. Існують також деякі методи інтерполяції, за допомогою яких можна визначати функціональні індикатори, які показують ймовірність перевищення певних величин або того, що певні значення можуть бути знайдені.

Більшість методів інтерполяції базується на інформації, отриманій при вимірюванні зразків, відібраних з певних точок для більш детального пояснення причин неоднорідності показників в середині ділянки.

Якщо варіабельність буде успішно визначена, ми можемо очікувати, що будь-які показники з точок, де зразки не відбирались, будуть розраховані точніше, ніж це робиться при традиційній побудові картограм, де одним кольором визначено клас значень показника. Побудована таким чином карта (картограма) буде містити значно менші помилки, коли буде використовуватись для подальшого пошарового аналізу і кількісного моделювання в ГІС.

Транспортування, зберігання і підготовка зразків до аналізу. Завданням транспортування, зберігання і підготовки зразків до аналізу є збереження зразків від забруднення, мінімізація змін в концентрації елементів і рН, різниці між ґрунтом в полі і зразком, готовим до аналізу. Підготовка зразків до аналізу включає: змішування бурових проб для підготовки середнього зразка, транспортування зразка з поля до лабораторії, висушування, розмелювання, просіювання і зберігання в лабораторії. Для відбору зразків ґрунту використовуються різноманітні пристрої – ґрунтові бури, гідрав-

лічні пробовідбірники, лопати і совки. Головна умова для використання тих чи інших пристроїв для відбору і змішування зразків – щоб вони не забруднювали ґрунт. Для цього треба подбати, щоб знаряддя були виготовлені з відповідного матеріалу. При цьому слід пам'ятати, що нержавіюча сталь і деякі пластмаси можуть бути джерелом забруднення. Відібрані бурові проби з ділянки дослідження змішують в чистому контейнері, бажано пластиковому, і добре перемішують. Надлишки ґрунту після цього відкидають. Зразки ґрунту необхідно доставити в лабораторію якнайшвидше, щоб запобігти змінам в концентрації речовин, які можуть відбутись до висушування. Доставлені в лабораторію зразки висушують при помірній температурі (біля 50⁰C), розмелюють, просівають, як правило, через сито з діаметром отворів 2 мм. У деяких випадках рекомендовано зберігати зразки в природно зволоженому стані, тому що в процесі висушування можуть відбуватись втрати. Це стосується визначення NO₃⁻-N, коли зміни концентрації цієї сполуки можуть відбуватись і при зберіганні. При довготривалому зберіганні зразків в умовах природного зволоження і високої температури може відбуватись підвищення концентрації NO₃⁻-N (за рахунок мінералізації органічних сполук азоту і нітрифікації). При зберіганні зразків природно зволжених у прохолодних умовах можливе зменшення вмісту NO₃⁻-N (за рахунок процесів денітрифікації).

Інтерпретація отриманих результатів. Дані, отримані в лабораторії у результаті аналізів, підлягають обов'язковій інтерпретації. Це робиться на основі знань спеціалістів про галузь досліджень. У більшості випадків використовують спеціальні таблиці для оцінки отриманих результатів, але знання спеціалістів в даній галузі дають додаткову цінну інформацію.

Рекомендації, отримані на основі проведених аналізів, повинні враховувати результати досліджень, їх інтерпретацію разом з багатьма іншими факторами, зокрема такими, як клімат, економічні і технологічні аспекти вирощування культур, можливості замовника, а також ймовірний вплив на навколишнє середовище. Оскільки результати аналізів не містять цієї інформації, знання властивостей об'єкта дослідження, практичний досвід необхідні для видачі обґрунтованих рекомендацій.

Процес підготовки рекомендацій починається зі з'ясування того, як будуть використовуватись землі, на яких проводились дослідження, і факторів, що впливають на них. Рекомендації, які призначені для земель сільськогосподарського виробництва, включають норми, строки і способи внесення добрив, меліорантів, відходів. Коли метою рекомендацій є економічно оптимальна врожайність з мінімальним шкідливим впливом на навколишнє середовище, тоді рекомендації базуються на:

- результатах проведених аналізів і знань про інші характеристики даного ґрунту;
- врахуванні біологічних особливостей культур і максимально можливої за даних умов врожайності;
- очікуваних коефіцієнтах використання поживних речовин з добрив, засобів хімізації;
- джерелах надходження поживних речовин і кальцію та на будь-яких обмеженнях щодо методів і термінів використання добрив;
- історії поля і використанні на ньому органічних добрив, муніципальних та інших видів відходів, а також чи вирощувались на цій площі бобові культури;
- факторах навколишнього середовища, в залежності від яких стандартні рекомендації можуть модифікуватись.

До таких факторів відносять: здатність ґрунта до промивання, глибина залягання ґрунтових вод, можливість ерозії і поверхневого змиву, віддаленість від природних водоймищ, що чутливі до еутрофікації.

Методи аналізу ґрунтів

Хімічні аналізи ґрунтів базуються на тому, що хімічний розчин, який використовують для екстракції речовин з ґрунту, повинен швидко, відтворювано і за помірних фінансових затрат давати інформацію про забезпеченість культур поживними елементами (табл. 2.1), а також про інші показники властивостей ґрунтів, які впливають на ріст і розвиток рослин (рН, кількість розчинених солей, вміст органічної речовини). Основними хімічними методами, що використовуються, є екстракція і отримання рівноважних сумішей. Інші полягають у хімічному або термальному окисненні (для визначення органічної речовини ґрунту). Хімічна екстракція майже завжди проводиться зі зразками, що були попередньо висушені, розмелені і просіяні. Для більшості аналізів ґрунтів процес полягає у відборі маленької порції – наважки, яка представляє весь зразок (від 1 до 10 г або мл). Наважку переносять в екстракційну посудину (колба, склянка, екстракційна пляшечка), додають відомий об'єм (від 10 до 100 мл) екстрагенту, перемішують точно визначений період часу (від 10 хв до кількох годин), фільтрують і аналізують фільтрат за показниками, що цікавлять експериментатора (Д. Спаркс, 1996).

Хімічні властивості ґрунтів не завжди можна визначити за допомогою екстракції. Інший широко вживаний метод – встановлення рівноваги. За вимогами цього методу до наважки ґрунту додають розчин, суспензію, перемішують короткий період часу і проводять вимірювання певних показників у суспензії. Такий підхід використовують для визначення рН ґрунту, потреби у вапнуванні і кількості розчинних солей. У деяких лабораторіях використовують титриметричні методи для визначення кислотності. При цьому кислоти попередньо вилучають з ґрунту дією розчину нейтральних солей (1 М KCl) і титрують кислотні екстракти (наприклад, 0,1 М NaOH). Методи визначення органічної речовини ґрунту походять від реакцій мокрого озолення за кількістю вуглецю, який може бути окислений $K_2Cr_2O_7$. Інша можливість – окислення при високій температурі (360°C) для визначення втрати маси проби за рахунок втрати органічної речовини.

Фізичні методи, зазвичай, використовують для недеструктивних аналізів і дистанційних методів. В лабораторних аналізах дуже важко виділити чисто фізичні або хімічні методи, тому що найчастіше об'єктом дослідження є залежність між хімічними (концентрацією) і фізичними властивостями. Тому було б правильніше оцінювати більшість лабораторних методів аналізу ґрунтів як фізико-хімічні.

Більшість методів аналізу стандартизовані регіональними або національними організаціями, що мають причетність до прикладної аналітичної хімії (Д. Спаркс, 1996). Далі буде наведено деякі основні рекомендовані методи, необхідні для визначення родючості ґрунту (в країнах Західної Європи і США). Деякі з них будуть обговорені в даному розділі.

Оскільки темою даної книги є якість ґрунтів і удобрення, ми обмежимося матеріалами про основні елементи живлення та аналізом факторів, що впливають на їх біодоступність.

Таблиця 2.1

Загальні градації категорій результатів аналізів ґрунтів і рекомендації, що базуються на відгуку рослин і впливі на якість навколишнього середовища (за Дж. Сімсом, 2000)

Назва категорії	Визначення категорії	Рекомендації
1	2	3
Реакція рослин		
Нижче оптимуму (дуже низький, низький, середній)	Вміст поживних речовин вважається дефіцитним фактором, що лімітує врожайність. Ймовірність економічного ефекту від внесення добрив висока або середня.	Рекомендації щодо внесення добрив базуються на реакції рослин і створенні оптимальних показників родючості з часом. Припосівне удобрення може бути рекомендоване для деяких культур.
Оптимум (достатній, адекватний)	Вміст поживних речовин вважається таким, що відповідає потребам рослин і очевидно не є фактором, що обмежує ріст культур. Ймовірність економічного ефекту від внесення добрив низька.	Якщо ґрунти аналізують щорічно, то вносити добрива під культуру, яку планують вирощувати в даний рік, недоцільно. Якщо аналіз ґрунту проводиться нещорічно, внесення добрив рекомендовано для підтримання оптимальних показників родючості ґрунту.
Вище оптимуму (високий, дуже високий, надлишковий)	Вміст поживних речовин вищий, ніж потреби рослин. Ймовірність економічного ефекту від внесення добрив низька. При надлишковому вмісті поживних елементів є ймовірність негативного впливу добрив на розвиток рослин.	Вносити добрива не рекомендовано. При дуже високому і надлишковому рівні рекомендовано впроваджувати фіторемедіаційні заходи для попередження випадків фітотоксичності для культур і негативного впливу на навколишнє середовище.
Вплив на навколишнє середовище		
Потенційна небезпека для навколишнього середовища (дуже високий, надлишковий)	ґрунти з таким вмістом поживних речовин є потенційним джерелом для деградації екосистем і підлягають детальному моніторингу. Ймовірність деградації екосистем залежить від характеристик окремих ділянок таких земель (в тому числі величини схилу, гідрологічних характеристик, кількості опадів). Результати моніторингу ґрунтів в таких випадках не пов'язують з реакцією рослин.	Якщо інші властивості земель мінімізують негативний ефект, деяке внесення добрив може проводитися згідно рекомендацій щодо удобрення культури. Якщо властивості земель підвищують небезпеку негативного впливу на навколишнє середовище, доцільно відмовитись від внесення добрив. Ремедіаційні засоби рекомендовані для захисту навколишнього середовища.

Методи визначення макроелементів

Азот. Дефіцит азоту – найбільш типова проблема продуктивності ґрунтів для всіх культур, крім бобових. Втрати азоту з ґрунту – це також значне і відоме джерело негативного впливу на якість повітря і води. Важливість азоту для забезпечення продуктивності сільського господарства і його потенційна небезпека для навколишнього середовища

відомі давно, проте тільки в останні декілька десятиліть були розроблені широко відомі методи для визначення доступного для рослин азоту, в тому числі так званий N_{\min} .

Загальна кількість азоту в ґрунті коливається від 0,05 – 0,15%, і більша його частина (біля 98%) входить до складу органічних сполук. Рослини для живлення використовують NH_4^+-N і NO_3^--N з ґрунтового розчину. Репрезентативні методи визначення азоту в ґрунті повинні відображати всі компоненти кругообігу азоту, які впливають на доступність NH_4^+-N і NO_3^--N . Вміст цих сполук є інтегральним вираженням особливостей кругообігу азоту, що залежать від біологічної активності і умов навколишнього середовища.

Сучасні методи визначення азоту. Методи визначення азоту в ґрунтах значно відрізняються в залежності від кліматичних умов. В аридних і напіваридних регіонах в умовах, коли випаровування перевищує опади і неорганічний азот при денітрифікації і промиванні майже не втрачається, зразки ґрунту відбирають в кореневмісному шарі перед початком вегетації культур і аналізуються на вміст мінерального азоту (NH_4^+-N , NO_3^--N). Результати цих досліджень точно вказують на кількість доступного для рослин азоту. Норми добрив коректують за цими показниками. В більшості випадків зразки для визначення мінерального азоту відбирають з більшої глибини (60–100 см), ніж при типових аналізах ґрунту (20 см). Зразки ґрунту, в яких визначають мінеральний азот, часто аналізують тільки на вміст NO_3^--N , який є основною неорганічною сполукою азоту в більшості ґрунтів. Зразки ґрунту для визначення мінерального азоту відбирають перед посівом або посадкою культур або на початку вегетаційного сезону. В регіонах з дуже холодним і сухим кліматом (коли промивання і мінералізація дуже незначні) зразки можуть бути відібрані попередньої осені.

Після відбору зразків для запобігання втратам азоту важливим фактором є правильне зберігання і підготовка до аналізу. В природно зволжених зразках ґрунту при зберіганні у вологій атмосфері можуть відбуватись процеси мінералізації, іммобілізації або газоподібних втрат значних кількостей неорганічного азоту. Для того, щоб цього не відбувалось, зволожені зразки зберігають при низькій температурі ($\pm 4^\circ C$) в спеціальних камерах або холодильниках і намагаються провести аналіз за один день. Якщо терміновий аналіз неможливий, альтернативою є глибоке заморожування або швидке висушування зразка. Екстракція неорганічних сполук азоту, зазвичай, проводиться сольовим розчином (1M KCl, 0,01M $CaCl_2$) при струшуванні протягом 30–60 хв. Після цього суміш фільтрують. NH_4^+-N і NO_3^--N в фільтратах визначають методами автоматичного колориметрування та іонної хроматографії. Часто також використовують методи дистиляції парами, застосуванням специфічних іоноселективних електродів та мікродифузійні методи (Л. Банді і Дж. Мейсінгер, 1996).

Дослідження азоту в гумідних регіонах – більш складний процес, тому що важко точно передбачити потреби рослин в азоті. Промивання і денітрифікація ймовірні, хоча протягом вегетаційного сезону значення цих процесів для забезпечення рослин мінеральним азотом найчастіше є незначним.

При дослідженні мінерального азоту в гумідних регіонах названий вище підхід має сенс тільки тоді, коли відбір зразків проводять одночасно або перед самим посівом і на значну глибину (не тільки з орного шару). Якщо показники вмісту неорганічного азоту високі, доцільно знизити норми внесення азоту. У Західній Європі перші спроби використання результатів вимірювання мінерального азоту в ґрунті для видачі рекомендацій з удобрення були зроблені в 60-х роках минулого століття. З тих часів у більшості країн Західної Європи, але найбільше в Бельгії, Франції, Німеччині та Нідерландах, сучасна система встановлення норм удобрення базується на так званому N_{\min} методі

та модифікаціях цього методу, що враховують інші фактори, зокрема величину мінералізації.

Банді Л. та ін. (1992) повідомляють про використання "передпосівного аналізу нітратів в профілі ґрунту" (PPNT) в північних частинах штатів Середнього Заходу США. У регіонах гумідного клімату, де середня кількість опадів і низькі зимові температури, такий підхід є більш обґрунтованим, ніж в регіонах з більш високими температурами і кількістю опадів. Економічно обґрунтовані норми удобрення для кукурудзи зменшуються майже лінійно із збільшенням величини вмісту нітратів у зразках, які відбирають з глибини 1 м (PPNT-метод). Інший випадок, коли визначення мінерального азоту в гумідних регіонах – успішний індикатор для норм азотних добрив – культури з коротким періодом вегетації. У цьому випадку ймовірність значних втрат неорганічного азоту перед тим, як рослини його використовують, незначна.

Взагалі, найбільш багатообіцяючим методом визначення азоту в гумідних регіонах є визначення нітратів перед підживленням (PSNT) (Х. Лорентц та ін., 1985). Зараз цей метод впроваджений для багатьох польових і овочевих культур. Цей тест був створений для умов переудобрення в полях, де широко використовувались органічні добрива і вирощувались бобові. У цих випадках продукти розкладу органічної речовини ґрунту можуть у великій мірі задовольняти потреби наступних небобових. PSNT базується на трьох основних принципах:

1) ґрунтово-кліматичні умови перед відбором зразків є інтегральним фактором, що впливає на доступність сполук азоту з ґрунту, рослинних залишків і внесених під попередники органічних добрив;

2) основна кількість азоту вноситься перед посівом або посадкою культури, а остаточну, додаткову потребу у підживленні встановлюють за показниками вмісту нітратного азоту в ґрунті;

3) зразки ґрунту, аналізи і видача рекомендацій повинні проводитись в короткі строки, зразки повинні відбиратись і аналізуватись швидко – не більше, ніж за 4 дні до запланованого внесення добрив, і саме на основі результатів досліджень робиться висновок про необхідність і дозу підживлення.

PSNT був успішно випробуваний в більше, ніж 300 польових експериментах в північно-східних штатах і на Середньому Заході США на ґрунтах, добре забезпечених азотом (Ф. Магдоф та ін., 1990; Б. Бок і К. Келлі, 1992; Дж. Мейсінгер та ін., 1992; Дж. Сімс та ін., 1995), так само, як KNS-система (Х. Лоренз та ін., 1985; Дж. Паннієр та ін., 1996). Деякі труднощі, пов'язані з необхідністю швидкого проведення досліджень, можуть бути вирішені впровадженням і вдосконаленням польових експрес-наборів і спеціальних електродів, придатних для вимірювання нітратного азоту ґрунту в польових умовах (Дж. Джемісон і Р. Фокс, 1988).

Стандартизація в інтерпретації результатів аналізу ґрунту на вміст азоту. Більшість рекомендацій щодо внесення азотних добрив до цього часу базуються не на даних аналізів ґрунту, а на результатах польових досліджень відзиву рослин на внесення органічних, мінеральних добрив, відходів. У Сполучених Штатах Америки широко, комерційне тестування ґрунтів на вміст азоту обмежено певними регіонами і культурами, як наприклад, PSNT для кукурудзи в регіонах з гумідним кліматом або визначення мінерального азоту для зернових у районах з аридним кліматом.

У Західній Європі, навпаки, визначення N_{min} у профілі ґрунту є основою для рекомендацій щодо норм азотних добрив. Неоднозначність в підходах викликана неоднозначністю в трактуванні того, скільки азоту може бути використано зі свіжої органічної

речовини (рослинні рештки й органічні добрива або відходи) та із органічної речовини ґрунту.

Фосфор знаходиться в ґрунтах в органічних і неорганічних сполуках. В органічних сполуках є від 30 до 50% загального фосфору. Хімічне вивітрювання мінералів ґрунту і мінералізація органічної речовини призводять до переведення фосфору в ґрунтовий розчин. Концентрація фосфору в ґрунтових розчинах дуже низька (0,003–0,3 мг Р/л при середньому 0,05 мг Р/л), тут він існує майже виключно у вигляді ортофосфатів. У кислих ґрунтах переважають дигідрофосфати, а при значенні рН більше 7,2 переважають гідрофосфати. Фосфати ґрунтового розчину поглинаються живими організмами, абсорбуються полуторними оксидами і CaCO_3 , випадають в осад у вигляді нерозчинних солей, втрачаються з поверхневим зливом і при промиванні. Фосфор твердої фази ґрунту може повертатись в ґрунтовий розчин при реакціях мінералізації, десорбції, розчинення.

Доступними для рослин формами фосфору ґрунту є в основному ті, що знаходяться в ґрунтовому розчині, сорбовані ґрунтовими колоїдами або такими, що випали в осад у формах відносно розчинних солей. Мінералізація органічних сполук фосфору або вивітрювання стабільних його мінералів – процес занадто повільний в більшості ґрунтів, щоб забезпечувати рослини достатньою кількістю доступного фосфору. Десорбція і розчинення відбуваються тоді, коли в результаті виносу рослинами концентрація фосфору в ґрунтовому розчині знижується. У таких умовах для відновлення термодинамічної рівноваги переважають реакції розчинення і десорбції.

Методи вилучення фосфору побудовані на моделюванні цього процесу. Екстракція фосфору з сорбованих форм і свіжоутворених осадів відбувається за допомогою таких чотирьох типів реакцій (Е. Кампрат і М. Ватсон, 1980):

- кислотне розчинення;
- аніонний обмін;
- катіонне комплексоутворення;
- катіонний гідроліз.

Наприклад, екстракційний розчин в методі Брей РІ для вилучення фосфору на слабкислих і нейтральних ґрунтах, в яких головними джерелами доступного фосфору є фосфати алюмінію і кальцію, складається з 0,025 М HCl + 0,03 М NH_4F . Фторид-іони з екстракційного розчину утворюють розчинні міцні комплексні сполуки з алюмінієм, що призводить до розчинення Al-P сполук фосфору, а HCl частково розчиняє Ca-P і в меншій мірі Al-P і Fe-P . У ґрунтах з реакцією середовища, близькою до нейтрального, фториди екстрагенту утворюють CaF_2 , що сприяє розчиненню Ca-P -сполук. Цей метод дозволяє екстрагувати лабільні сполуки фосфору ґрунту в кількостях, близьких до тих, що можуть переходити в ґрунтовий розчин у випадках його збіднення в результаті виносу рослиною. Метод Олсена (0,5М NaHCO_3 , рН 8,5) функціонує аналогічно при дослідженні карбонатних ґрунтів. HCO_3^- осаджує розчинний кальцій у вигляді CaCO_3 , що призводить до вивільнення фосфору у розчин з CaHPO_4 . Екстрагенти вилучають деяку кількість органічних сполук фосфору завдяки реакціям кислотного гідролізу цих сполук або підсилюють розчинність органо-металічних комплексів (Al – органічна речовина (OP), Fe-OP).

Методи, які базуються на визначенні тільки розчинних форм фосфору, вважаються не репрезентативними з точки зору забезпечення рослин, тому що не відображають можливості ґрунту поповнювати запаси фосфору ґрунтового розчину, коли відбувається його винос.

Сучасні методи визначення фосфору, які використовуються в США і Європі, представлені в табл. 2.2 (за П. Фіксом і Дж. Гров, 1990). Методи Брея Р 1, Моргана, і Олсена використовують тільки для вилучення фосфору, Мехлік I, Мехлік III, Са-лактат і АБ-DTPA ($\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{DTPA}$) є мульти-елементними і використовуються для екстракції Р, К, Са, Mg і деяких мікроелементів (Cu, Fe, Mn, Zn). Загальним правилом вибору методу є: кислотні екстрагенти (Брей, Мехлік I, Мехлік III, Морган) використовуються для ґрунтів з кислою реакцією середовища, а лужні (АБ-DTPA, Олсена) для карбонатних. Як виняток можна привести результати багатьох досліджень, де метод Олсена використовувався для точних визначень доступного рослинам фосфору в різних типах ґрунтів.

Для вилучення фосфору з ґрунту нехімічною екстракцією використовують два інших підходи – “Рі”-тест і використання іонно-обмінних смол. “Рі”-тест вважають дуже багатообіцяючим (В. Чардон та ін., 1996; Р. Менон та ін., 1997). У рівноважну суміш ґрунту з 0,01 М CaCl_2 опускали стрічки фільтрувального паперу, вкритого оксидом заліза. Фосфор ґрунтового розчину сорбується на поверхні стрічки, що призводить до десорбції нових порцій лабільних фосфатів з ґрунту. Після певного періоду часу, необхідного для встановлення рівноваги (як правило 2 год.), стрічка виймається з розчину, обережно змиваються часточки ґрунту, поглинутий фосфор вилучається в розчин 1М H_2SO_4 протягом 2-х годин при струшуванні. Аніон-обмінні смоли насичені Cl^- або HCO_3^- та змішані з ґрунтом у водній суспензії адсорбують лабільний фосфор в кількостях, які точно вказують рівень забезпеченості рослин для різних типів ґрунтів (Ф. Амер та ін., 1955; А. Волф і Д. Бейкер, 1985; Б. Ван Рай та ін., 1986; Н. Абрамс і В. Джаррел, 1992).

Смоли моделюють поглинання фосфору кореневою системою з розчину, і кількість поглинутого фосфору з розчину визначається його дифузією (С. Куо, 1996). Використання цього методу не набуло широкого розповсюдження через труднощі при відокремленні іонно-обмінних смол від ґрунту. Для вирішення цієї проблеми запропонована капсуляція іонно-обмінних смол при використанні їх для мультиелементної екстракції (тест на біодоступність [PST]) (Е. Скоглі та ін., 1990; Е. Скоглі, 1994) і використання смужок зі смолами, нанесеними на них (Дж. Ліл та ін., 1994). Б. Ван Рай (1994) вдало адаптував використання іонно-обмінних смол для мультиелементної екстракції. Іонно-обмінні смоли і хімічна екстракція можуть бути використані при моніторингу небезпеки забруднення фосфором, коли необхідно визначити ґрунти з високою ймовірністю втрат фосфору при ерозії і поверхневому змиві.

Стандартизація умов при дослідженні фосфору. Зразки ґрунту для визначення фосфору можна відбирати в будь-який період року, тому що фосфор в ґрунті – досить стабільний елемент. Звичайна глибина відбору – 0–20 см, за винятком пасовищ і торф'яних ґрунтів, де глибина відбору від 0–5 до 10 см. В полях, де фосфорні добрива вносяться стрічковим способом, збільшення кількості бурових проб при формуванні середнього зразка необхідне для компенсації істотних мезоваріацій вмісту фосфору. При загрозі міграції фосфору в природні водоймища завдяки поверхневому змиву, зразки ґрунту необхідно відбирати з глибини 0–5 см (А. Шарплі і С. Сміт, 1989; А. Шарплі та ін., 1996). Спеціальні вимоги щодо транспортування і зберігання зразків перед визначенням фосфору відсутні. Як правило, фосфор у вигляді ортофосфатів у витяжках аналізують колориметричним методом (Дж. Марфі і Дж. Рілі, 1962) або плазмено-іонізаційним методом в аргонній атмосфері (ICP-AES). Цей метод може вимірювати як фосфор ортофосфатів, так і органічних сполук, тому результати вимірювання ICP-AES можуть бути вищими.

Таблиця 2.2

Деякі найбільш розповсюджені методи для визначення фосфору в ґрунті (за П. Фіксом і Дж. Гров)

Назва методу	Склад екстрагенту	Коментарі, величини критичних концентрацій*, ким і коли запропоновані
АБ-ДТПА	1 М NH_4HCO_3 + 0,005 М ДТПА – рН 7	Мультиелементний екстрагент використовується в основному на ґрунтах з лужною реакцією середовища. Критична концентрація: ≥ 8 мг Р/кг (П. Солтанпур і А. Сшваб, 1977)
Брей Р 1	0,03М NH_4F + 0,025 М HCl	Використовується тільки на ґрунтах з кислою реакцією середовища і середніми значеннями ЄКО. Критична концентрація: ≥ 30 мг Р/кг (Р. Брей і Л. Куртц, 1945)
Мехлік I	0,05М HCl + 0,0125М H_2SO_4	Мультиелементний екстрагент, що застосовують на кислих ґрунтах з низькими величинами ЄКО. Критична концентрація: ≥ 25 мг Р/кг (А. Мехлік 1953)
Мехлік III	0,2М CH_3COOH + 0,25 М NH_4NO_3 + 0,015М NH_4F + 0,013М HNO_3 + 0,001М EDTA – рН 2.5	Мультиелементний екстрагент, що може використовуватись для всіх типів ґрунтів. Результати добре корелюють з Брей РI, Мехлік I і Олсен-методами. Критична концентрація: ≥ 50 мг Р/кг (А. Мехлік, 1984)
Морган і модифікований Морган	Морган: 0,7М NaCH_3COO + 0,54М CH_3COOH – рН 4.8 Модифікований Морган: 0,62М NH_4OH + 1,25М CH_3COOH – рН 4.8	Мультиелементний екстрагент, в основному використовується для кислих ґрунтів з низькою ЄКО на північному сході США. Не можна використовувати для карбонатних ґрунтів. Критична концентрація ≥ 4 –6 мг Р/кг (М. Морган, 1941)
Олсен	0,5М NaHCO_3 – рН 8.5	Розроблений для екстракції Р з ґрунтів з лужною реакцією середовища, зараз також використовується для ґрунтів з реакцією, близькою до нейтральної. Критична концентрація: ≥ 10 мг/кг (С. Олсен та ін., 1954)
Егнер	P-CAL: 0,01 М лактат Ca + 0,01М HCl P-AL: 0,1 М лактат NH_4 + HOAc – рН 3,75	Мультиелементний екстрагент, що популярний в Європі і Скандинавії (Х. Егнер та ін., 1960)

*Критична концентрація – вміст фосфору в ґрунті, при якому ймовірність економічного ефекту від внесення добрив буде не більшою 10–40% (С. Тісдал та ін., 1993)

При інтерпретації результатів аналізів необхідно враховувати те, що основним процесом міграції фосфору в ґрунті є дифузія, яка сильно залежить від вологості і температури. Інколи на початку вегетаційного сезону в культур, які було оптимально і навіть надлишково удобрено, можуть спостерігатись ознаки дефіциту фосфору. При низькій температурі ґрунту і дефіциті вологи відбувається уповільнення процесів дифузії, росту кореневої системи і поглинання фосфору, що призводить до тимчасового дефіциту цього елемента для рослин. З підвищенням температури і випаданням опадів або при поливі відновлюються оптимальні умови фосфорного живлення. У більшості випадків для інтерпретації результатів аналізу визначають рівень забезпеченості фосфором рослин. Для цього використовують спеціальні таблиці в залежності від методу аналізу.

Калій, кальцій і магній. Кругообіг, властивості і біодоступність К, Са і Мг дуже подібні. Тому і методи дослідження цих трьох елементів часто однакові, тому обговорення їх проведено в одному розділі. Основними джерелами надходження доступних

форм К, Са і Mg є мінерали, з яких ці елементи переходять в ґрунтовий розчин при вивітрюванні.

Загальна середня концентрація калію в ґрунтах 1,9% і варіює від 0,03% в органічних ґрунтах (торф'яники) до 0,3% в ґрунтах з піщаним гранулометричним складом і до 3,0% в мінеральних ґрунтах, утворених на польових шпатах і слюдах.

Загальна концентрація кальцію широко варіює: від < 0,1% в деяких тропічних ґрунтах до 25% у карбонатних ґрунтах. Середня концентрація кальцію в некарбонатних ґрунтах помірної зони коливається від 0,7–1,5%. Ґрунти з вмістом Са > 3% відносяться до карбонатних. У більшості ґрунтів кальцій – основний іон обмінного комплексу, який становить 20–80% ЄКО. Тому вміст кальцію в ґрунтовому розчині досить високий в порівнянні з іншими поживними елементами і коливається від 30 до 300 мг Са/л для некарбонатних ґрунтів.

Магній стає доступним для рослин в процесі вивітрювання таких мінералів, як біотит, доломіт, амфібол, олівін, серпентин. Вміст загального магнію коливається від <0,1% у щебенюватих, піщаних ґрунтах регіонів з помірним кліматом до 4,0% в ґрунтах з важким гранулометричним складом, які сформувались на магнієвмістких мінералах. Як калій і кальцій, розчинний і обмінний магній є найбільш важливим його джерелом для рослин. Обмінний магній займає від 4,0–20% ЄКО, а розчинний знаходиться в ґрунті в концентраціях від 50 до 120 мг/л.

Сучасні методи визначення. Екстракція калію, кальцію і магнію – основний підхід для вилучення розчинних і обмінних форм цих елементів з ґрунту. Більшість екстрагентів, що використовуються для цього, одночасно вилучають ці елементи (табл. 2.3).

Таблиця 2.3

Основні хімічні методи вилучення доступних для рослин форм калію, кальцію і магнію

Назва методу (екстрагенту)	Склад екстрагенту	Особливості застосування
Ацетат амонію	1 М NH_4Ac , рН 7,0	Використовується більше 70 років для більшості типів ґрунтів. Критичний рівень К, Са і Mg залежить від типу ґрунту (рН, ЄКО, вмісту глинистих мінералів) і культури. Згідно повідомлень коливається для К: 110 – 200мг/кг; для Са: 200–250мг/кг, і для Mg: 30–60 мг/кг (В. Хабі та ін., 1990)
АБ-ДТПА	1М NH_4HCO_3 + 0,005М ДТПА – рН 7,5	Мультиелементний екстрагент, який в основному використовують для ґрунтів з лужною реакцією (П. Солтанпур і А. Сшваб, 1977)
Мехлік I	0,05 М HCl + 0,0125М H_2SO_4	Мультиелементний екстрагент, який в основному використовують для ґрунтів з кислою реакцією і низькою ЄКО (А. Мехлік, 1953)
Мехлік III	0,015М NH_4F + 0,2 М CH_3COOH + 0,25М NH_4NO_3 + 0,013 М HNO_3	Мультиелементний екстрагент, який можна застосовувати для всіх типів ґрунтів (А. Мехлік, 1984).
Морган	0,54 М CH_3COOH + 0,7 М NaCH_3COOH – рН 4,8	Мультиелементний екстрагент, який в основному використовують для ґрунтів з кислою реакцією і низькою ЄКО, непридатний для карбонатних ґрунтів (М. Морган, 1941)
Модифікований Морган	0,62 М CH_3COOH + 1,25 М NaCH_3COOH – рН 4,8	Мультиелементний екстрагент, який в основному використовують для ґрунтів з кислою реакцією і низькою ЄКО. Не можна використовувати для карбонатних ґрунтів

Хабі В. та ін. (1990) вважають, що найбільш відомим і розповсюдженим екстрагентом для вилучення кальцію і магнію з ґрунту в США і Канаді є розчин ацетату амонію ($1\text{M NH}_4\text{OAc}$, pH 7,0). Нові, мультиелементні екстрагенти набувають все зростаючої популярності завдяки зменшенню вартості і часу аналізів. Більшість екстрагентів вилучають ці катіони з обмінних центрів ґрунтових колоїдів за рахунок обміну на іони NH_4^+ (NH_4OAc , АВ-ДТПА), або Na^+ (Морган), або H^+ (Мехлік I), чи декількох з зазначених іонів (Мехлік III, Модифікований Морган). Всі екстрагенти також вилучають калій, кальцій і магній ґрунтового розчину. При дії на кислі ґрунти екстрагентів, які містять кислоти (Мехлік I Мехлік III), може також вилучатись деяка кількість необмінних сполук калію за рахунок проникнення іону водню в міжпакетні простори слюдяних глин і заміщення там калію. Кислотні екстрагенти здатні також вилучати надмірні кількості кальцію і магнію з карбонатних ґрунтів за рахунок розчинення мінералів, що містять кальцій і магній.

Іонно обмінні смоли (Б. Ван Рай та ін., 1986; Е. Скоголі, 1994) і електроультрофільтрація (EUF) (К. Нємех, 1979; В. Хабі та ін., 1990) також використовуються для оцінки вмісту доступного для рослин K, Ca і Mg. Основний принцип використання іонообмінних смол обговорювався вище. В методі електроультрофільтрації використовуються принципи електродіалізу і ультрафільтрації для одночасного вилучення NH_4^+ , NO_3^- , P, K, Ca, Mg, Na, S, B, Mn і Zn.

Прилад для цього методу складається з 3-х циліндрів, або “комірок”, розділених мембраною. До крайніх “комірок” приєднані платинові електроди. У центральну переносять суспензію ґрунту в співвідношенні ґрунт: вода, як 1:10. Суспензія перемішується і на електроди накладається різниця потенціалів. Крайні “комірки” утримуються під вакуумом. Різниця потенціалів між електродами і температура суспензії регулюють кількість іонів, що вилучаються. Зовнішні комірки служать для накопичення розчину з вилученими іонами. Вилучення триває 0–5, 5–10 і 10–30 хв, для вилучення розчинного, обмінного і калію буферної ємності відповідно. Розчини, проекстраговані катодом і анодом, як правило, змішують перед проведенням аналізу, тому що мас-перенос на початкових стадіях екстракції призводить до неповного розділення сполук, що вивчаються. Надалі розчини аналізуються звичайними, загальноприйнятими методами. Хоч EUF-метод демонструє високу ефективність при вилученні доступних рослинам форм поживних елементів, він є більш довготривалим, а тому не знайшов широкого розповсюдження в порівнянні з хімічними екстрагентами (В. Хабі та ін., 1990; В. Ван Лієроп і Т. Тран, 1985).

Стандартизація умов дослідження K, Ca і Mg. Зразки ґрунту для аналізу на калій, кальцій і магній відбирають згідно зі стандартною методикою з верхнього горизонту ґрунту. Важливим винятком є випадки, коли верхній горизонт – піщаного механічного складу, а ілювіальний (зона накопичення мулистий фракції) залягає неглибоко. У цьому випадку ілювіальний горизонт є важливим джерелом доступного калію, і зразки доцільно відбирати з цього шару для оцінки рівня забезпеченості рослин калієм. Це особливо важливо, якщо ілювіальний горизонт є джерелом повільно-доступного калію. Для дослідження кальцію і магнію зразки з глибших горизонтів відбираються дуже рідко. Зразки ґрунту повинні відбиратись в один і той же період року для мінімізації впливу сезонних коливань вмісту калію в результаті промивання, замерзання, танення, біологічної трансформації (поглинання рослинами, мінералізація, біоміграція за профілем ґрунту) і змін вологості ґрунту.

При зберіганні зразків, особливо при висушуванні, можуть відбуватись непередбачувані зміни концентрації обмінного калію. Висушування зразків ґрунту на повітрі звичайно призводить до збільшення кількості обмінного калію, за винятком випадків,

коли концентрація калію в ґрунті дуже висока. Зміни, які відбуваються при висушуванні, найбільші в ґрунтах важкого гранулометричного складу. Проведення досліджень вмісту калію в ґрунтах при польовій зволоженості утруднює процедури зберігання, розмолу, просіву, зважування зразків. Тому зручність роботи з висушеними зразками зрівноважує недоліки від втрат обмінного калію, що відбуваються при висушуванні зразків. Тим не менше, важливою вимогою слід вважати необхідність висушування зразків до повітряно-сухого стану при температурах не вище 50°C, тому що при збільшенні температури до 60°C і вище значно збільшується вміст його рухомих форм. Визначення K, Ca і Mg проводять методами атомно-абсорбційної (AAS) і атомно-емісійної спектроскопії – індуктивної подвійної плазми (ICP-AES).

Інтерпретація результатів вимірювань вмісту K, Ca і Mg проводиться на основі порівняння з рівнями забезпеченості (таблиця 2.3) з деякими обмеженнями, що стосуються типів ґрунту, особливостей культури і агротехнологій (за винятком калію). Інтерпретація даних аналізів на вміст калію часто включає інформацію про ЄКО. Ґрунти з високою величиною ЄКО часто мають вищі значення критичної концентрації (значення вмісту елемента в ґрунті, вище якого відзів рослин на добрива не очікується, а тому удобрення не рекомендується). Наприклад, критична величина для стандартного методу визначення калію в Алабамі (метод Мехлік I) варіює від 40 до 80 мг/кг в залежності від варіювання величини ЄКО від 4,5 до 9,0 смоль/кг. Калій підорних горизонтів інколи також може враховуватись при інтерпретації результатів вимірювань разом з опосередкованою інформацією про властивості підорних горизонтів, таких як диференціація профілю на горизонти (в тому числі глибина ілювіального горизонту), гранулометричний склад, склад глинистих мінералів. Іншими факторами, що впливають на норми удобрення, розробленими на основі аналізу ґрунту, є величина запланованої врожайності. Вона впливає на винос калію, особливості обробітку ґрунту, особливості клімату, які визначають швидкість вивітрювання каліємісних мінералів. Корегування результатів аналізів ґрунту на вміст Ca і Mg з використанням іншої інформації не проводиться. У цілому для більшості ґрунтів достатнє забезпечення рослин Ca і Mg досягається при їх вапнуванні.

Сірка. Вміст загальної сірки в ґрунтах помірної зони коливається від 0,005 до 0,04%, більше 90% її міститься у вигляді органічних сполук. Загальний вміст сірки в ґрунтах напіварідної і аридної зон, де відбувається накопичення розчинних мінеральних форм $\text{SO}_4^{2-}\text{--S}$, набагато більший. Джерелом надходження сірки є викиди промисловості і транспорту при спалюванні викопних паливних матеріалів і продукти вулканічної активності, накопичені ґрунтом з опадів.

Доступною для рослин формою є SO_4^{2-} , яка надходить при розчиненні солей і мінералів, що містять сірку, оксиди елементарної сірки, а також при мінералізації органічних сполук. Розчинені сульфати можуть використовуватись рослинами, мікробною біомасою, сорбуватись ґрунтовими колоїдами, осаджуватись в нерозчинні форми при реакціях з Ca, Mg та Na або промиватись в глибші горизонти. Якщо коренева система проникає в глибокі горизонти, сульфати можуть бути використані для живлення. При низькому ОВП сульфати можуть відновлюватись до H_2S , який втрачається у вигляді газу або утворює малорозчинні мінерали, такі, як FeS_2 . Концентрація $\text{SO}_4^{2-}\text{--S}$ у верхньому горизонті ґрунтів помірної зони коливається від 5 до 20 мг $\text{SO}_4^{2-}\text{--S}$ /л. Для нормального росту і розвитку рослин необхідна концентрація, більша, ніж 3–5 мг $\text{SO}_4^{2-}\text{--S}$ /л ґрунтового розчину. Тому дефіцит сірки для рослин нетиповий, крім випадків вирощування інтенсивних культур на піщаних ґрунтах з низьким вмістом органічної речовини або на тих, що утворились на породах з низьким вмістом сірки. Оскільки емісія сірки в

атмосферу за останні десятиліття зменшується, доступність сірки рослинам у ґрунтах викликає більшу тривогу.

Сучасні методи визначення сірки в ґрунтах. Оскільки позитивний відзив рослин на внесення сірки – явище нетипове, досліджень по встановленню шкал для оцінки вмісту сірки набагато менше, ніж таких для фосфору або калію. Зразки ґрунту найчастіше відбирають з орного шару. Винятком є ґрунти з піщаним гранулометричним складом і низьким вмістом органічної речовини або неглибоким заляганням ілювіального горизонту, який може бути значним резервом доступної для рослин сірки. У цьому випадку доцільно відбирати зразки з підорних горизонтів, тому що там може знаходитись достатня кількість доступної для рослин сірки.

Для вилучення доступної сірки застосовують хімічну екстракцію. Більш, ніж 20 екстрагентів застосовують для вилучення сірки з ґрунту, серед них вода, розчини кислот і солей різної концентрації (Г. Джонсон і П. Фіксен, 1990). Більшість екстрагентів вилучає розчинні і сорбовані форми SO_4^{2-} -S разом з невеликою кількістю органічних сполук сірки. Ці фракції вважаються доступними для рослини. У посушливих регіонах, де через накопичення сульфатів концентрація SO_4^{2-} -S часто досить висока, для визначення дефіциту сірки при екстракції використовують деіонізовану або дистильовану воду. В регіонах помірного клімату доцільніше використовувати екстрагенти, які містять аніони, що можуть заміщувати сульфати, наприклад фосфати. Одним із найбільш широко застосовуваних екстрагентів для сульфатів є розчин $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ з концентрацією фосфору 500 мг/л. Інколи цей розчин використовується разом з 2М НОАс. Фосфат-аніон заміщує сорбований SO_4^{2-} -S, а оцтова кислота вилучає деякі органічні сполуки сірки і запобігає переосадженню сульфатів кальцію. Це полегшує подальший аналіз витяжок як колориметричним, так і турбодиметричним методом.

Недавні дослідження мультиелементної екстракції методом Mechlich III дозволили відмовитись від специфічних методів вилучення доступної рослинам сірки. Проекстровані з ґрунту сульфати можуть бути кількісно визначені колориметрично, титриметрично, методами іонної хроматографії і ICP-AES. Найбільш розповсюдженими методами є турбодиметричний (якщо визначається тільки сірка) і ICP-AES (якщо визначається одночасно декілька елементів або одна сірка). Огляд переваг і недоліків різних методів визначення сірки приведено в роботі М. Табатабаї (1996).

Інтерпретація результатів визначення сірки. Визначення вмісту сірки в ґрунті – не завжди оптимальний підхід для знання про рівень забезпеченості рослин цим елементом та встановлення потреби в удобренні. Дані про вміст цього елемента в ґрунті необхідно використовувати разом з іншою інформацією: результатами аналізу рослин, знанням про тип ґрунту, величину потенційної врожайності, вміст органічної речовини, надходження сірки з інших джерел, крім мінеральних добрив (органічні добрива і рештки, склад опадів і іригаційних вод). При визначенні вмісту сірки не враховується надходження цього елемента з атмосфери або з поливними водами, яке часто може перевищувати рекомендовані норми. У разі, коли існує ймовірність дефіциту сірки, внесення невеликих її кількостей (10–15 кг S/га) буде дешевшим, ніж проведення аналізу ґрунту.

Методи визначення мікроелементів

Мікроелементами вважають елементи, необхідні для росту і розвитку рослин, які знаходяться в рослинах в дуже низьких концентраціях (<100 мг/кг). До них відносять В, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Co і Zn. П'ять мікроелементів знаходяться в ґрунті у вигляді катіонів (Cu^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Fe}^{2+,3+}$, Mn^{2+} і Co^{2+}), три інших – у вигляді аніонів $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, Cl^- , MoO_4^{2-} і в діапазоні pH=5–9 перебувають у формі недисоційованої молекули H_3BO_3 .

Загальний вміст **міді** в ґрунті коливається від 1 до 40 мг/кг, але її концентрація в ґрунтовому розчині дуже низька і варіює в межах 0,01 – 0,1 мг/л, **цинку** – звичайно від 10 до 300 мг/кг, а в ґрунтовому розчині – від 2 до 70 мг/л в основному у вигляді Zn^{2+} при рН нижче 7,7.

Залізо є одним із основних елементів земної кори (~5%). Валовий його вміст в більшості ґрунтів становить 1000 – 5000 мг/кг. Доступними для рослин формами є сорбовані глинистими мінералами і органічною речовиною ґрунту іони заліза. Концентрація заліза в ґрунтовому розчині дуже низька і знаходиться в дуже сильній залежності від рН ґрунту. Вміст заліза в ґрунтовому розчині коливається від 10^{-6} М в дуже кислих ґрунтах до $<10^{-20}$ М в ґрунтах з рН більше 7,0.

Загальний вміст **марганцю** варіює від 20 до 3000 мг/кг. У ґрунтовому розчині знаходиться 0,01–1,0 мг/л цього елементу. Марганець в ґрунтовому розчині представлений в основному у вигляді Mn^{2+} , що знаходиться в динамічній рівновазі з MnO_2 в умовах високого ОВП або з $MnCO_3$ при низькому ОВП.

Валовий вміст **бору** в ґрунті коливається від 2 до 200 мг/кг, з яких < 5% є доступними для рослин. У ґрунті бор знаходиться у вигляді недисоційованої молекули H_3BO_3 (рН = 5–9) або аніону $B(OH)_4$ (при рН > 9,2).

Концентрація **хлору** в ґрунтовому розчині дуже змінюється в залежності від типу ґрунту та географічної зони і знаходиться в межах від < 0,5 до > 6000 мг/л. Хлориди дуже мобільні в більшості ґрунтів і можуть накопичуватись в дуже кислих ґрунтах у вигляді іонів з різним зарядом. Високі концентрації хлоридів в ґрунтовому розчині можуть призводити до засолення ґрунтів і зниження врожайності та якості культур.

Молібден перебуває в ґрунті в дуже низьких концентраціях. Загальний його вміст 0,2–5,0 мг/кг, а в ґрунтовому розчині знаходиться < 0,5 мг/л. Молібден доступний для рослин у вигляді $HMoO_4^-$ або MoO_4^{2-} , які міцно поглинаються оксидами алюмінію і заліза в кислих ґрунтах і/або органічною речовиною ґрунту. На відміну від інших мікроелементів, доступність Мо збільшується з підвищенням рН завдяки більшій розчинності молібденвмісних мінералів при рН > 7,0 і зменшенні адсорбційної здатності більшості ґрунтів до молібдену.

Сучасні методи дослідження мікроелементів. Історично склалось так, що дослідження вмісту мікроелементів проводяться лише тоді, коли властивості ґрунтів або показники росту і розвитку рослин вказують на ефективність використання мікродобрив. Селективні методи використовують для визначення одного елемента, а групові – для декількох елементів з подібними властивостями. У будь-якому разі використання мультиелементних екстрагентів (Мехлік I і III, ДТПА і АБ ДТПА) і універсальних аналітичних методів (ICP-AES) збільшило кількість досліджень на вміст цих елементів.

Відбір, зберігання і підготовка зразків проводиться стандартними методами. Зразки ґрунту майже завжди відбирають з глибини 0–15 або 0–20 см, але велика увага надається захисту від забруднення. Наприклад, гальванізовані пристрої для відбору, відра для змішування і деякі гумові пробки містять цинк; металеві деталі млинів, сит можуть містити Cu, Fe і Zn; борсилікатне скло, папір для конвертів, коробки, в яких зберігається ґрунт, – В, а багато широко розповсюджених лабораторних реактивів – хлор. Методи висушування, час і інтенсивність розмелу, інтенсивність струшування при екстракції, тип і розмір екстракційного посуду, відношення ґрунт – екстракційний розчин, – все це впливає на кількість Cu, Fe, Mn і Zn, що вилучається (П. Солтанпур та ін., 1976; П. Солтанпур та ін., 1979). Ці фактори є джерелом потенційних, непередбачуваних помилок. Тому дотримання стандартних умов відбору, зберігання і підготовки зразків особливо важливе при дослідженні мікроелементів. Навіть невелике забруд-

нення проб або незначні зміни в процедурі досліджень можуть призводити до значних помилок в результатах аналізів і, як наслідок, до неправильних рекомендацій.

Найбільш широко розповсюдженим підходом до вилучення доступних форм Cu, Fe, Mn, і Zn є використання розбавлених кислот або хелатних сполук. Рідше використовуються нейтральні розчини солей або відновники (наприклад, гідрокінон для Mn) (табл. 2.4). В основному методи вилучення базуються на:

- вилученні розчинних форм мікроелементів (в тому числі органічних комплексних сполук) під дією розчинників;
- іонному обміні і реакціях десорбції з катіонами екстрагенту, в тому числі і з H_3O^+ ;
- частковому розчиненні мінералів ґрунту або оксидів, які містять осажені і оклюдовані форми;
- дисоціації і конкурентному комплексоутворенні з органічними комплексними сполуками твердої фази ґрунту.

Таблиця 2.4

**Основні методи вилучення мікроелементів з ґрунту
(за Д. Мартенс і В. Ліндсей, 1990 і Дж. Сімс і Г. Джонсон, 1991)**

Елемент	Метод екстракції і діапазон критичних концентрацій	Коментарі і фактори, що враховуються при інтерпретації результатів досліджень
Бор	Гаряча вода: 0,1–2,0 мг/кг Мехлік III: 0,7–3,0 мг/кг	Гаряча вода – найбільш широко вживаний екстрагент. Фактори, які необхідно враховувати при рекомендаціях: запланована врожайність, рН, вологість ґрунту, гранулометричний склад, вміст органічної речовини, тип ґрунту.
Мідь	АБ-ДТПА: 0,5–2,5 мг/кг ДТПА: 0,1–2,5 мг/кг Мехлік I: 0,1–1,0 мг/кг Мехлік III: 0,3–1,5 мг/кг 0,1 М HCl: 0,1–2,0 мг/кг	АБ-ДТПА і ДТПА використовують на карбонатних ґрунтах, Мехлік III – для всіх типів ґрунтів і Мехлік I – для кислих з низькою ЄКО. При рекомендаціях враховують рН, гранулометричний склад, вміст органічної речовини і % CaCO_3 .
Залізо	АБ-ДТПА: 4,0–5,0 мг/кг ДТПА: 2,0–5,0 мг/кг	АБ-ДТПА і ДТПА застосовують на карбонатних ґрунтах (дефіцит заліза дуже рідко трапляється на кислих ґрунтах) При рекомендаціях враховують рН, % CaCO_3 , ЄКО, вміст гумусу, вологість ґрунту.
Марганець	АБ-ДТПА: 0,5–5,0 мг/кг ДТПА: 1,0–5,0 мг/кг Mechlich I: 5,0 мг/кг– рН 6 10 мг/кг–рН 7 Mechlich III: 4,0 мг/кг–рН 6, 8,0 мг/кг – рН 7 0,1 М HCl: 1,0–4,0 мг/кг.	АБ-ДТПА і ДТПА застосовують на карбонатних ґрунтах, Мехлік III – для всіх типів ґрунтів, Мехлік I – для кислих з низькою ЄКО. При рекомендаціях враховують рН, гранулометричний склад, вміст гумусу і % CaCO_3 .
Молібден	Оксалат амонію–рН 3,3: 0,1–0,3 мг/кг	Визначення Мо проводять дуже рідко. При рекомендаціях враховують рН і особливості культури.
Цинк	АБ-ДТПА: 0,5–1,0 мг/кг ДТПА: 0,2–2,0 мг/кг Мехлік I: 0,5–3,0 мг/кг Мехлік III: 1,0–2,0 мг/кг 0,1 М HCl: 1,0–5,0 мг/кг	АБ-ДТПА і ДТПА використовують на карбонатних ґрунтах, Мехлік III – для всіх типів ґрунтів, Мехлік I – для кислих з низькою ЄКО. При рекомендаціях враховують рН, % CaCO_3 , Р, вміст гумусу, вміст глини і ЄКО.

Методи визначення якості ґрунтів в Україні та країнах СНД відображені в лабораторному практикумі "Агрохімічний аналіз" за редакцією М. Городнього, 2004 р.

У більшості випадків всі катіони екстрагуються одночасно однією витяжкою і аналізуються методами атомно-абсорбційної і/або емісійної спектроскопії (AAS, ICP-AES).

Розбавлені кислоти (0,025 до 0,1 М) використовують для екстракції мікроелементів тільки з кислих ґрунтів. Через низьку буферність застосування цих екстрагентів на карбонатних ґрунтах недоцільне. Вилучення мікроелементів в основному відбувається при реакціях дисоціації, заміщення і часткового кислотного розчинення глинистих мінералів, оксидів, органічної речовини ґрунту. Найбільш відомими кислотними екстрагентами є Мехлік I і 0,1 М HCl.

Для екстракції катіонів мікроелементів часто пропонують хелатні агенти (ДТПА, ЕДТА). Вони знижують активність вільних іонів металів в ґрунтовому розчині при формуванні з ними комплексних сполук, що призводить до вивільнення іонів цих металів з твердої фази ґрунту (глин, оксидів, органічної речовини) і відновлення хімічної рівноваги. Тому кількість мікроелементів, проєкстрагованих витяжками, що містять хелатні комплекси, вказує на концентрацію металів у ґрунтовому розчині і можливості ґрунту її підтримувати.

Оскільки метод ДТПА розроблений для карбонатних ґрунтів, використовувати його для кислих ґрунтів без додаткових досліджень зі встановлення калібрувальних шкал і, очевидно, модифікації складу екстрагенту не можна (В. Норвел, 1984; Г. О'Коннор, 1988). ЕДТА успішно використовувався при екстракції як одного, так і декількох мікроелементів на різних типах ґрунтів (в тому числі 0,001 М ЕДТА в складі Мехлік III екстрагента або модифікований Олсен – 0,5 М NaHCO_3 + 0,01 М ЕДТА, рН 8,6). Так само ДТПА є складовою частиною АВ-ДТПА екстрагента (1 М NH_4HCO_3 + 0,005 М ДТПА, рН 7,6), який нині широко використовується в західних штатах США.

Методам дослідження мікроелементів-аніонів або таких, які знаходяться у вигляді молекул (В, Мо, і Сl), надавалась менша увага, тому що ці елементи відносно рідко використовуються для удобрення. Більшість методів екстракції полягають у вилученні розчинних, поглинутих і органічних комплексних сполук цих елементів. Основним способом вилучення бору є використання гарячої води за К. Бергером і Труогом (1940). Ґрунт кип'ятять у воді або в розчині 0,01 М CaCl_2 в колбі із зворотнім холодильником. При цьому вилучають розчинні і органічні комплексні сполуки бору. Це дозволяє вилучати такі кількості бору, які добре вказують на потреби рослин в удобренні. Недоліком методу є його довготривалість і складність проведення, що обмежує його використання. Р. Малер та ін. (1984) запропонували використовувати стійкі при кип'ятінні пластикові пакети, Л. Шуман та ін. (1992) використовували метод Мехлік III, чим вказали на деякі альтернативні традиційному методу можливості. Для вилучення молібдену використовують кислий розчин оксалату амонію. Вилучення відбувається в основному завдяки реакції десорбції при додаванні оксалатів. Вилучення хлору проводять деіонізованою водою або розбавленими розчинами солей (наприклад, 0,01 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,5 М K_2SO_4) у зв'язку з доброю розчинністю його сполук.

Стандартизація в інтерпретації результатів досліджень мікроелементів. Дефіцит мікроелементів найчастіше пов'язаний з особливостями властивостей певних ґрунтів і видів рослин, які досить добре відомі (С. Тісдал та ін., 1993). Нестача міді найчастіше трапляється в ґрунтах із дуже високим вмістом органічної речовини (торфові ґрунти) або на ґрунтах із лужною реакцією середовища. Дефіцит Fe, Mn і Zn майже завжди спостерігають на карбонатних ґрунтах при надлишковому внесенні вапнякових матеріалів або вирощуванні специфічних, чутливих до даних елементів культур.

Дефіцит бору найчастіше спостерігається на піщаних ґрунтах з низьким вмістом гумусу або після сильних посух, у результаті яких мінералізація органічної речовини ґрунту, а тому і вивільнення бору в ґрунтовий розчин припиняється. Недостатня кількість молібдену дуже рідкісне явище, за винятком ґрунтів з дуже кислою реакцією середовища і для культур, що дуже чутливі до його низьких концентрацій (бобові, хрестоцвіті, цитрусові). Нестача хлору нетипове, швидше унікальне явище і може траплятись в певних геохімічних провінціях, наприклад, Північній Великій Рівнині в США.

Для оцінки результатів аналізів найчастіше використовують значення критичних концентрацій наведених в табл. 2.4. Слід зазначити, що результати рекомендацій на основі проведених аналізів можуть бути кращими, якщо оцінюється більше, ніж один показник властивостей ґрунту, або враховуються особливості культур, які будуть вирощуватись. Наприклад, рекомендації щодо внесення Mn і Zn на основі результатів аналізу ґрунтів будуть розроблені точніше, коли відома і враховується величина рН ґрунту. Інші важливі фактори, що повинні враховуватись при видачі рекомендацій для підвищення їх точності, наведені в табл. 2.4. У деяких випадках індекси доступності мікроелементів розраховуються за допомогою інтегрального регресійного аналізу результатів вимірювання вмісту цього елемента та інших показників властивостей ґрунту. Ці індекси використовують для розробки рекомендацій у випадках, коли вміст елементів нижчий від критичних концентрацій.

Нарешті, деякі мікроелементи можуть бути токсичними для рослин, якщо їх концентрація в ґрунті дуже висока. Найчастіше це відбувається з Mn у сильно кислих ґрунтах ($\text{pH} < 5,2$) і бором, коли навіть незначне перевнесення добрив може спричинити фітотоксичність. Хоча це буває дуже рідко, B, Cu і Zn стають фітотоксичними в ґрунтах після внесення сільськогосподарських, муніципальних або промислових відходів, якщо технології використання цих відходів порушують. Визначення критичного фітотоксичного рівня мікроелементів набагато важче завдання, ніж дефіцитного, і значною мірою залежить від особливостей рослин.

Хімічні, фізичні і біологічні властивості, які впливають на доступність поживних речовин

Доступність основних та інших елементів рослинам, ризик їх фітотоксичності або екологічної небезпечності від промивання, ерозії, поверхневого змиву і/або газоподібних втрат залежить від фізичних, хімічних і біологічних властивостей ґрунтів. Певні показники цих властивостей вимірюються при загальноприйнятих дослідженнях ґрунтів в агрохімічних лабораторіях, деякі визначаються тільки в окремих зразках. Інші дуже рідко вимірюються, але їх значення можуть бути передбачені за допомогою відомих показників або при візуальному огляді територій. Нижче обговорюються тільки ті показники, які найбільш істотно впливають на ріст рослин.

рН ґрунту – показник кислотності/лужності ґрунтового розчину, який знаходиться в рівновазі з колоїдами ґрунту (В. Ван Ліроп, 1990); звичайно вимірюється за допомогою рН-метра (Г. Томас, 1996). Цей показник найбільш корисний при оцінці родючості ґрунту і визначенні технологій його використання, тому що містить інформацію про розчинність, а звідси – потенціальну доступність або фітотоксичність поживних та інших елементів і відносну біологічну активність рослин і мікроорганізмів. Розчинність більшості мікроелементів живлення і потенційно токсичних мікроелементів (Cd, Ni, Pb) сильно залежить від величини рН. Для більшості елементів їх розчинність зростає із збільшенням кислотності. Одним з винятків є фосфор, який найбільш доступний у діа-

пазоні $pH = 5,5-7,5$, а також кальцій і молібден, доступність яких більша при $pH > 7,0$. Інші процеси, які впливають на поведінку елементів в ґрунтах (катіонний обмін, сорбція, десорбція), також залежать від pH . Кислі ґрунти, pH яких $< 5,5$ неродючі, що пояснюється підвищенням розчинності і токсичності Al і Mn і зниженням доступності рослинам Ca , Mg , Mo і P . Доступність N також знижується в умовах підвищеної кислотності, тому що бактерії, здатні до нітрифікації, більш активні в умовах нейтрального або слабо-кислого середовища. Родючість ґрунтів з лужною реакцією середовища, найчастіше карбонатних, знижується через зменшення розчинності сполук P , Cu , Fe , Mn , Zn і збільшення сорбції бору.

pH – показник того, наскільки ґрунтове середовище підходить для росту і розвитку рослин, але не дає інформації про те, скільки і яких речовин необхідно для коректування надлишкової кислотності або лужності. Для визначення норм вапнякових матеріалів або підкисляючих матеріалів необхідно знати буферну ємність ґрунту. Для кислих ґрунтів потреба у вапнуванні визначається кількістю вапна або іншого нейтралізуючого матеріалу, потрібного для підвищення показника pH до оптимальних або близьких до оптимального значень (Дж. Сімс, 1996). Потреба в підкисленні як і для вапнування, визначається кількістю підкислюючого матеріалу (звичайно використовуються елементарна сірка або $Al_2(SO_4)_3$), що призведе до зниження pH до оптимальних або близьких до них значень. Потреба у вапнуванні визначається багатьма методами, найбільш розповсюдженим є вимірювання буферної pH (Дж. Сімс, 1996). Для цього до наважки ґрунту додають буферний розчин ($pH = 7,5-8,0$), суміш залишають на деякий час для встановлення рівноваги і вимірюють pH суспензії. Якщо відбулось зменшення pH розчину, це вказує на величину кислотності ґрунту, яка повинна бути нейтралізована для досягнення бажаного pH . Визначення норми вапна на основі результатів вимірювання зміни pH буферного розчину проводиться при проведенні польових дослідів. Це є необхідною умовою впровадження даного методу дослідження, Шоумейкер-Мак Лін-Пратт (для буфера з $pH = 7,5$), Адамс-Еванс (для буфера з $pH = 8,0$), і Мехлік (для буфера з $pH = 6,6$). Інший метод визначення потреби у вапнуванні полягає в екстракції обміннопоглинутих іонів водню і алюмінію сольовим розчином (наприклад, 1 M KCl) з подальшим титруванням екстракту лугом. Це швидкий і дешевий метод, який краще використовувати для сильнокислих ґрунтів з високим вмістом алюмінію. Достатня норма вапнякових матеріалів у цьому разі складає $1,5-2,0$ величини обмінної кислотності, виражена в т/га. При такій нормі вдається досягнути нейтралізації надлишкової кислотності до прийнятних величин.

Органічна речовина ґрунту. Оскільки вміст органічної речовини є надзвичайно важливим показником родючості ґрунтів, він часто є стандартним компонентом загальноприйнятих аналізів ґрунту. Хоча вміст органічної речовини в ґрунтах достатньо низький ($1-5\%$), це надзвичайно важливий показник їх родючості. Традиційний підхід при аналізі полягає у вимірюванні вуглецю, отриманого при окисленні органічної речовини розчином біхромату ($Cr_2O_7^{2-}$). Вміст гумусу розраховується за допомогою емпірично встановлених коефіцієнтів. Альтернативним методом є визначення втрат при спалюванні. При цьому методі зразок ґрунту спалюють при температурі $360-400^\circ C$ декілька годин або ніч. Втрата маси зразка пропорційна вмісту органічної речовини.

Вміст розчинних солей. Засоленість ґрунтів – глобальна проблема, яка безпосередньо впливає на родючість ґрунтів. Високий вміст розчинних солей негативно впливає на ріст і розвиток рослин. Токсичність певних іонів (Na , Cl , B) призводить до прямого пригнічення і загибелі рослин. Високий уміст солей у ґрунтовому розчині, утруднення поглинання води з ґрунту також призводить до пригнічення і загибелі рос-

лин. Визначення вмісту розчинних солей – це досить проста процедура, заснована на вимірюванні електропровідності водного екстракту (співвідношення ґрунт : розчин становить 1:2 або 1:5). Інший метод, який потребує більшого часу, але інформативніший, такий: ґрунт змішується з деіонізованою водою до повного насичення, після цього розчин відфільтровується і екстракт аналізується на електропровідність.

Інтерпретація результатів аналізів. Інтерпретація результатів досліджень ґрунтів може бути визначена як кількісне відношення отриманих даних до ймовірності того, що агротехнології дадуть позитивний результат. Оцінка родючості ґрунтів означає використання результатів агрохімічних аналізів для точного передбачення урожайності культур без внесення добрив і ймовірність позитивного відзиву рослин на внесення добрив або інших засобів хімізації.

Використання результатів аналізів у сільськогосподарському виробництві можливе, якщо існує кореляційна залежність між результатами вимірювань і певними показниками відзиву рослин (концентрація поживних речовин в рослині, урожайність). Ці залежності можуть бути використані для калібрування результатів аналізу (створення градацій забезпечення). Основною метою калібрування результатів аналізів ґрунту є розділення ґрунтів на групи. В основі цього розділення лежить ймовірність того, наскільки внесення поживних речовин буде позитивно впливати на рослини.

При інтерпретації використовують залежності, встановлені статистичними методами, між значеннями властивостей ґрунту і показниками рослин або іншими показниками, що характеризують успішність технологій використання земель. Рекомендації, видані на основі аналізів ґрунтів, також включають, хоч і не кількісне, але професійне судження про інші фактори, які впливають на розвиток рослин, але не були визначені.

Особи, відповідальні за видачу рекомендацій, повинні бути знайомі з усіма аспектами методики аналізів ґрунтів, запланованого використання земель, в тому числі мусять мати інформацію про тип ґрунту, культури, які планується вирощувати, кліматичні умови, технології, які будуть використовуватись, економічні і екологічні фактори.

Кореляція і калібрування. Інтерпретація результатів аналізу починається з калібрування результатів, яке визначено як "процес визначення зв'язку між виносом поживних елементів рослиною або врожайністю і кількістю поживних елементів, що екстрагуються певним методом" (Р. Корі, 1987). Для того, щоб метод можна було використовувати, його результати повинні добре корелювати з кількісними показниками відзиву рослин, бажано в польових умовах. Вегетаційний метод, який дозволяє швидко і недорого визначити можливу цінність нового методу для широкого кола ґрунтів і рослин – перший крок для встановлення кореляції результатів нового методу дослідження ґрунтів. Стандартний підхід в цьому разі – це дослідження кількості поживних та інших елементів, що екстрагуються даним методом з різних ґрунтів, для яких цей метод планується використовувати. При цьому ґрунти використовуються для вирощування культур в стандартних, контрольованих умовах освітлення, зволоженості та ін. У кінці вегетації визначається врожайність та вміст елементів, які досліджуються. За допомогою статистичних методів (кореляція і регресія) встановлюють зв'язок між кількістю елементів (сполук), що проекостраговані з ґрунту, і показниками відзиву рослин. Статистичні методи дають можливість встановити, наскільки зміни показників рослини (врожайність, вміст даного елемента) залежать від кількості речовини, що вилучаються методом, який досліджують. Якщо коефіцієнт кореляції високий, проводять регресійний аналіз, який дозволяє встановити рівняння регресії, за допомогою якого можна передбачити урожайність культури або елементарний склад рослини за даними аналізів ґрунту. У деяких випадках мультиплікаційний кореляційний і регресійний аналіз вико-

ристовують для створення рівнянь кількісного зв'язку між показниками розвитку рослин і властивостями ґрунту (значення агрохімічних аналізів, pH, гумус, гранулометричний склад і т.ін.).

Якщо при проведенні досліджень в контрольованих умовах вегетаційного досліду отримані достовірні і високі коефіцієнти кореляцій між результатами аналізів ґрунту та показниками відзиву рослин, проводять польові дослідження. Метою польових досліджень є визначення, наскільки результати аналізів ґрунту в природних умовах відповідають реакції культур. Для більшої надійності польові дослідження проводять декілька років при різних рівнях вмісту елемента (елементів), що досягається в тому числі і внесенням добрив у різних місцях, на різних типах ґрунтів. Повторюваність експериментів, в яких інші фактори, що впливають на ріст і розвиток рослин, контролюються, є необхідною умовою. Методи кореляції і регресії знову використовуються для отримання достовірних даних про зв'язок між показниками аналізів і реакцією рослин.

Наступний крок вивчення нового методу є створення калібрувальних шкал – калібрування. Його метою є розділення шкали можливих значень вимірювань на класи. В основі цього розділення лежить ймовірність позитивного відзиву рослин на внесення даного поживного елемента або ймовірність негативного впливу на екосистеми. Традиційно результати аналізів ґрунту розділяють на такі групи: дуже низький вміст, низький, середній, високий і дуже високий. Останнім часом введено категорії: оптимальна і надлишкова, а також розроблена градація, що виділяє класи впливу на навколишнє середовище (Д. Бігл, 1995). С. Тісдал та ін. (1993) рекомендують ймовірність економічної ефективності від внесення фосфорних і калійних добрив в залежності від вмісту цих елементів у ґрунті розділити на дуже високу, високу, середню і низьку. Вона буде становити 70–95%, 40–70%, 10–40% і < 10% відповідно.

Філософія інтерпретації даних моніторингу ґрунтів. Існує два основних стратегічних підходи для підтримки продуктивності сільського господарства – швидке створення і підтримання родючості ґрунтів на необхідному рівні. Обидва підходи частіше використовуються для малорухомих (P, K, Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn), ніж для мобільних (NO_3^- -N, SO_4^{2-} -S, B, Cl) поживних елементів, моніторинг яких базується на таких специфічних підходах, як аналізи підорних горизонтів.

Швидке створення або підтримання продуктивності ґрунтів базується на швидкому досягненні оптимального рівня поживних елементів у ґрунті, як правило за два роки. Для цього добрива вносять щорічно в кількостях, що будуть виноситись з врожаєм. Таку стратегію ще називають “удобрення ґрунтів” – технологія, яка не потребує і не враховує дані аналізу ґрунтів. Як вказують В. Данке і Р. Олсон (1990), “...концепція швидкого забезпечення і підтримки родючості не враховує успадковану природну кількість поживних речовин, яка для багатьох ґрунтів, крім піщаних, є високою для більшості поживних речовин”, і “повне дотримання цієї стратегії...не викликає необхідності аналізу ґрунтів”. Економічна і екологічна обґрунтованість цих рекомендацій викликає все більше запитань. (Р. Олсон та ін., 1987). Математичним обґрунтуванням цієї стратегії є залежність між реакцією рослин (відносна врожайність) і нормами поживних елементів, що вносились з добривами (рис. 2.3). Ці моделі можуть бути різними, що впливає на визначення економічно оптимальної норми добрив.

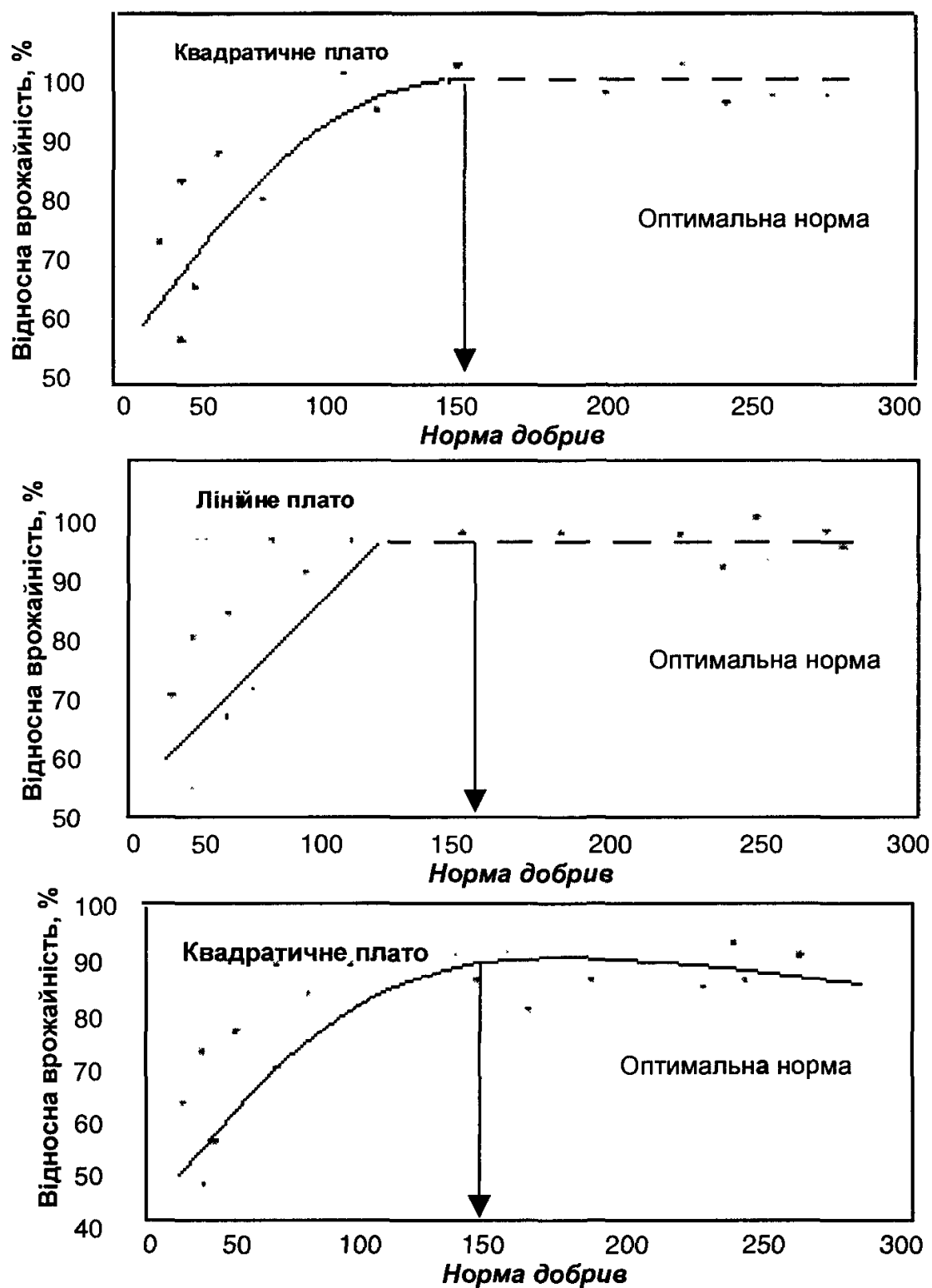


Рис. 2.3. Приклад використання різних математичних моделей для визначення норм добрив для формування оптимальної урожайності (за Дж.Сімс, 2000)

АНАЛІЗ ҐРУНТУ З МЕТОЮ МОНІТОРИНГУ ЯКОСТІ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Принципи і цілі аналізів ґрунту з метою моніторингу якості навколишнього середовища

В останні роки зріс інтерес до аналізів ґрунтів з точки зору оцінки якості навколишнього середовища. Метою таких досліджень є кількісне визначення шкідливого (надлишкового) вмісту поживних та інших елементів або органічних сполук. Аналізи ґрунтів для оцінки якості навколишнього середовища – завдання більш складне і невивчене, ніж для цілей сільськогосподарського виробництва, тому що важко кількісно виразити те, що слід вважати екологічно небезпечним. За відсутністю чіткої кількісної моделі оцінки результатів вимірювань, весь процес досліджень стає більш розпливчастим і комплексним. Незважаючи на це, актуальність захисту навколишнього середовища сприяє росту зусиль по використанню аналізів ґрунту для визначення ризику того, наскільки ґрунт може бути джерелом забруднення інших об'єктів біосфери, особливо ґрунтових і поверхневих вод та атмосфери. Саме тому практика моніторингу ґрунтів повинна бути спрямована також і на визначення якості навколишнього середовища (Дж. Сімс та ін., 1997).

У широкому розумінні метою аналізів ґрунту як для цілей екологічного моніторингу, так як і для цілей сільськогосподарського виробництва є точне репрезентативне і відтворюване визначення та оцінка показників, які впливають на якість навколишнього середовища. Тому концептуальна різниця між моніторингом ґрунтів для цілей сільськогосподарського виробництва і визначення екологічного ризику полягає в інтерпретації результатів.

Аналіз ґрунту на потенційну небезпечність макроелементів

При будь-якій діяльності людини сільське господарство впливає на навколишнє середовище. Тваринництво негативно впливає на навколишнє середовище через три основних джерела забруднення, які необхідно контролювати і зменшувати (Дж. Хофман, 1999):

1. Газоподібні втрати сполук азоту. Звітрювання амонію є однією з найважливіших екологічних проблем. Вміст амонію в атмосфері є однією з причин кислотних опадів. За даними А. Боувман та ін. (1997), біля 75% втрат NH_3 з антропогенних джерел має сільськогосподарське походження. Тваринництво призводить до втрат NH_3 з гною при зберіганні, транспортуванні, внесенні.

З іншого боку, N_2O і NO , які утворюються при денітрифікації і нітрифікації, також негативно впливають на навколишнє середовище. N_2O є парниковим газом, він також руйнує озоновий шар в стратосфері. NO є проміжною сполукою для формування озону в тропосфері.

2. Втрати нітратів при промиванні. Внесення великих норм гною разом з мінеральними азотними добривами призводить до порушення рівноваги між сполуками азоту в ґрунті. Тому в регіонах, де розвинуте тваринництво, восени знаходять значні кількості мінеральних сполук азоту в профілі ґрунту, що може призводити до вимивання його в зимовий період. Недавні дослідження в малих водозборах у Фландрії (Бель-

гія) показали високу кількість мінерального азоту в ґрунті при значних варіаціях (рис. 2.4).

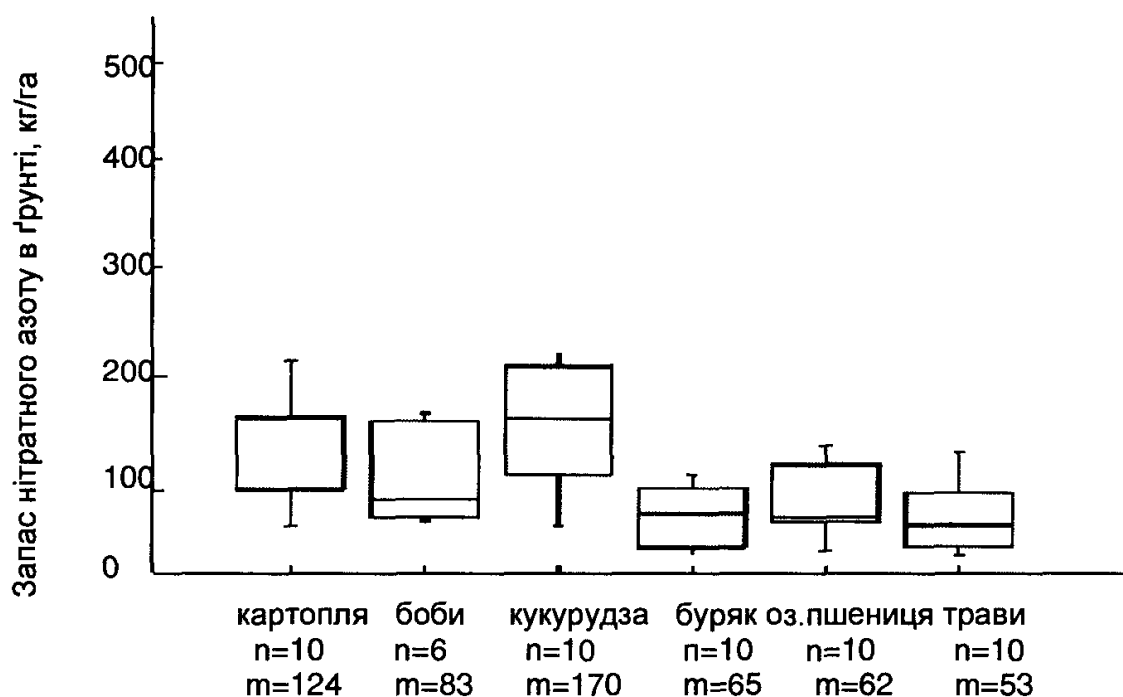


Рис. 2.4. Кількість залишкового мінерального азоту в залежності від культури-попередника

(Відбір зразків проведено 7 грудня 1998 р. Висота прямокутника показує середній запас мінерального азоту кг/га за всіма спостереженнями n. Лінія в середині вказує на середню величину, а вертикальні лінії показують величину варіювання даного показника)

3. Втрати фосфору в основному відбуваються із сільськогосподарських земель при ерозії і поверхневому змиві. Тим не менше при дисбалансі між надходженням фосфору і його виносом рослинами відбувається поступове накопичення фосфатів у профілі ґрунту і винесення їх в глибші горизонти. У результаті може відбутись "перенасичення" фосфором, а це призводить до втрат при промиванні (С. Ван дер Зі та ін., 1990). У Нідерландах і Бельгії ризик втрат фосфору при промиванні визначають рівнем насичення фосфатами (РНФ) ґрунту. Теоретичне обґрунтування супроводжувалось лабораторними і польовими експериментами (С. Ван дер Зі та ін., 1990; П. Брукіс та ін., 1997). Встановлено, що РНФ більше 40% призводить до зростання вмісту фосфору в ґрунтовому розчині до 0,3 мг ортофосфатів в літрі, що є максимально допустимою концентрацією для природних водоймищ Бельгії. При РНФ 30% концентрація ортофосфатів в ґрунтовому розчині становить 0,1 мг/л, що вважається критичним рівнем для еутрофікації.

Нітратна директива (Анонімоус, 1991)

Європейське співтовариство запровадило деякі заходи зі зниження забруднення нітратами ґрунтових вод і вод природних водоймищ. Основне завдання цієї директиви – "зниження забруднення води, що спричиняється або посилюється нітратами з сільськогосподарських джерел та попередження подальшого забруднення". Для цього всі члени ЄЕС повинні виконувати такі заходи:

Держави-члени співтовариства повинні визначити землі, в яких відбувається промивання в ґрунтові води і які "відповідають" за їх забруднення. Визначення цих земель повинне проводитись раз на кожні 4 роки із врахуванням змін та факторів, які не були прийняті при попередніх дослідженнях.

Програму дій і необхідний моніторинг необхідно проводити із врахуванням особливостей даних територій.

Програма дій включає деякі обов'язкові заходи, такі як:

- встановлення періодів, коли внесення визначених типів добрив заборонене;
- визначення ємності гноєсховищ;
- обмеження на внесення добрив, які не зменшують високу продуктивність сільськогосподарського виробництва і враховують особливості характеристик вищезазначених земель.

Ці заходи мають на меті виконання вимоги про те, що для кожного господарства або тваринницької ферми, яка знаходиться в уразливій зоні, кількість азоту, що може бути внесена з гноєм із врахуванням екскрементів тварин на випасах, не повинна перевищувати 170 кг N на гектар.

Необхідно встановити Кодекс "Правильного сільськогосподарського виробництва". Цей кодекс є обов'язковим при плануванні і впровадженні плану проведення робіт.

Порядок денний – 2000

"Порядок денний – 2000" – це програма дій, яка була прийнята в 1999 році на Європейській Раді в Берліні. Було опубліковано двадцять законодавчих актів, що забезпечують виконання цієї програми і стосуються таких основних напрямків:

1. Реформування типової сільськогосподарської політики (ТСП).
2. Реформування структурної політики.
3. Попереднє прийняття даних законів для країн, що бажають вступити в ЄЕС.
4. Нові фінансові рамки на період 2000–2006 років.

Погодженість в охороні навколишнього середовища – важливий елемент "Порядку денного – 2000". Це продемонстровано на двох рівнях:

1. Інтегрування природоохоронних дій і включення їх в правила ТСП.
2. Гарантування збереження якості навколишнього середовища і агроландшафтів при сільськогосподарському виробництві.

В "Порядку Денному – 2000" було прийнято два закони, що стосуються системи удобрення в сільському господарстві:

1) Закон ЕС № 1259/99 (Анонімоус, 1999), який встановлює основні правила для фінансової підтримки виконання природоохоронних технологій.

Держави-члени повинні визначити природоохоронні дії, які вони вважають необхідними з точки зору використання земель і їх продуктивності. Для виконання цього зобов'язання держави члени ЄЕС мають впровадити на своїй території на вибір такі акції:

1. Підтримка у відповідь за виконання природоохоронних зобов'язань.
2. Загальні вказівки з виконання заходів по охороні навколишнього середовища.
3. Впровадження умов виконання певних природоохоронних вимог для прямих виплат.

У світлі цих рішень Держави-члени ЄЕС повинні також вирішити, які необхідні санкції повинні бути запроваджені при невиконанні визначених умов. Покарання можуть бути різними: від зменшення до припинення підтримки виробника державою.

2) Закон ЕС № 1257/99 (Анонімоус, 1999) для підтримки розвитку сільської місцевості, який призначений для створення умов відновлення і підвищення конкурентності сільського господарства. Головні елементи цієї політики по відношенню до якості навколишнього середовища складають:

1. Для фермерів, що працюють на малопродуктивних землях та землях із впровадженням на них екологічних обмежень та досягають значних успіхів у впровадженні

відповідних природоохоронним вимогам агротехнологій (особливо з точки зору стійкого сільськогосподарського виробництва), передбачаються гранти, що компенсують ці витрати. Фермери, які працюють на землях, де впроваджені екологічні обмеження на основі природоохоронного законодавства, також отримують фінансову компенсацію.

2. Агроекологічна підтримка технологій виробництва сільськогосподарської продукції створена для захисту навколишнього середовища і агроландшафтів. Вона передбачає сприяння:

- шляхам використання сільськогосподарських земель, які сприяють збереженню або покращанню якості навколишнього середовища;
- екологічно бажаній екстенсифікації сільськогосподарського виробництва, наприклад, розширенню малоінтенсивних пасовищ;
- консервації високоцінних природних ландшафтів, які знаходяться під загрозою, наприклад, ерозії;
- збереженню ландшафтів та історичних особливостей сільськогосподарських земель;
- впровадженню екологічного планування в сільськогосподарську практику.

Агроекологічні зобов'язання (і пов'язані з ними виплати) виходять за рамки типової практики сільськогосподарського виробництва і вимагають, щоб фермери витримували їх щонайменше п'ять років. Заходи, які потрібно виконувати згідно "Нітратної директиви", не забезпечуються фінансовою підтримкою, тому що вважаються мінімальними природоохоронними стандартами, які повинні виконуватись фермерами без отримання додаткових виплат.

Методи аналізу потенційно токсичних мікроелементів

Моніторинг ґрунтів на вміст потенційно токсичних мікроелементів має за мету встановлення якості навколишнього середовища, тому що деякі необхідні мікроелементи живлення (Cu, Mo і Zn) та інші елементи (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Se) можуть бути токсичними для рослин, тварин і людини. Високі концентрації одного або декількох з цих елементів можуть зустрічатись в природі (дуже рідко) або бути результатом антропогенної активності при внесенні відходів як добрив (в тому числі гній, осади стічних вод, відходи промисловості). Деякі ґрунти можуть бути сильно забруднені токсичними елементами в результаті використання муніципальних відходів, аварійних викидів або в результаті промислових викидів підприємств з виплавки сталі, відходів при гірничо-видобувних роботах. Необхідно розуміти, що терміни "contamination" і "pollution", що використовуються в англійській науковій літературі і означають забруднення – не одне й те саме. "Contamination" – явище, коли концентрація речовини перевищує природні, але це негативного ефекту на організми не спричиняє. "Pollution" передбачає перевищення природних концентрацій і задокументований негативний ефект на певні організми (Г. П'єрзінські та ін., 1994).

Аналіз ґрунту на вміст потенційно токсичних мікроелементів починають з усвідомлення джерела небезпеки, яких організмів ця небезпека може стосуватись і яким шляхом та які елементи можуть викликати цю небезпеку. Основними джерелами небезпеки є пряме, інгаляційне надходження поллютантів до організму людини (наприклад, дітей, які граються на газоні); фітотоксичність; поглинання рослинами і включення в трофічні ланцюги; забруднення води при ерозії, поверхневому змиві або промиванні. Пряме надходження стосується лише надходження свинцю в організм дуже малих дітей, які при грі можуть їсти ґрунт або вдихати пил. Фітотоксичність дуже рідко буває

викликана свинцем. Вона можлива на дуже забруднених територіях. Це явище більшою мірою стосується таких елементів, як Cu, Cr, Ni і Zn. Включення токсичних елементів в трофічні ланцюги і негативний ефект на здоров'я людей частіше викликаний Cd і Hg, а якість води найчастіше пов'язують з наявністю As, Cu, Hg і S.

Знання природи небезпеки і елементів, що її викликають, допомагають при визначенні найбільш ефективного методу відбору зразків. У випадку необхідності моніторингу свинцю в ґрунтах урбанізованих територій з метою визначення небезпеки для здоров'я людей відбір зразків проводять з поверхні ґрунту на глибині до 2 см, тому що тільки частки з верхнього шару ґрунту можуть надходити безпосередньо в організм. Така ж сама глибина відбору зразків рекомендується і при визначенні небезпеки міграції полютантів у воду природних водоймищ, бо при опадах і в результаті ерозії саме ці шари ґрунту включені в процеси міграції. Якщо стоїть питання вивчення небезпеки міграції і забруднення ґрунтових вод, рекомендовано відбір зразків на глибину до 1–2 м для визначення, чи відбувається вилучування небезпечних елементів. При дослідженні елементів, які небезпечні з точки зору фітотоксичності і включення в трофічні ланцюги, типовий відбір зразків (0–20 см) є найбільш обґрунтованим. Коли метою досліджень є наступне відтворення і очистка забруднених земель шляхом вивезення, промивання або використання спеціальних речовин, рекомендується систематичний, на всю глибину профілю відбір зразків (0–5, 5–10, 10–20, 20–40, 40–60, 60–100 см) для визначення глибини забруднення і, таким чином, обсягу майбутніх робіт.

При відборі зразків слід звернути увагу на те, щоб не відбувалось їх забруднення з матеріалів обладнання, а також необхідно забезпечити безпеку для здоров'я персоналу. Методи аналізу, що планується використовувати при моніторингу, залежать від цілей дослідження. Якщо метою є визначення біодоступності (тобто поглинання використовуваних рослинами сполук), задіюють розбавлені кислоти або хелатні екстрагенти, які найбільш придатні для оцінки запланованого використання земель. (Г. О'Коннор, 1988). Коли ж метою є знання кількісних величин накопичення елементів відносно природного рівня або спостереження за цим показником протягом певного періоду часу, рекомендується визначення валових або близьких до валових концентрацій. Інтерпретації і рекомендації для результатів аналізів на вміст потенційно небезпечних токсичних мікроелементів є більш складними, ніж для сільськогосподарського виробництва, і дуже залежать від місця проведення досліджень та особливостей елемента. Як вказувалось раніше, основні труднощі полягають у визначенні градацій вмісту цих елементів в ґрунті, створенні кількісних залежностей між екологічною небезпекою і показниками, вимірними певним методом. У більшості випадків цю роботу виконують, використовуючи комплексні моделі, за допомогою яких спочатку визначають найбільш чутливі організми (в тому числі людей), а потім оцінюють всі можливі наслідки дії токсиканту на ці організми. Якщо є можливість визначити найбільш чутливий механізм дії, то мінімальна концентрація, при якій ця негативна дія відбувається, є максимальною допустимою концентрацією, при якій елемент у ґрунті буде вважатись токсичним. Встановлення верхніх допустимих концентрацій може відбуватись при моніторингу ґрунтів методами, які обговорювались вище. Такий підхід використовують в США, і він викладений в національних законодавчих актах по використанню муніципальних відходів, які встановлюють обмеження на загальну кількість мікроелементів, що можуть бути внесені в ґрунти сільськогосподарського використання (Дж. Райан і Р. Чені, 1993).

Контроль за накопиченням важких металів у ґрунті та рослинах

Упродовж останніх десятиліть у зв'язку з бурхливим розвитком промисловості спостерігається значне зростання рівня важких металів (ВМ) у біосфері. Нині вони є одним із пріоритетних забруднювачів агроєкосистеми. В умовах інтенсивного антропогенного впливу надходження їх у агроєкосистему перевищує їх захисні (буферні) властивості. Це призводить до зниження врожайності та якості продукції рослинництва, робить її небезпечною для людей і тварин. У добривах мікроелементи містяться, як правило, в рухомій кислоторозчинній формі. Так, наприклад, у калійних добривах вміст міді становить 1,5–15 мг/кг, а в гної – 19,8 мг/кг. Період напіввидалення міді – 310–1500 років. На характер профільного розподілу впливає комплекс ґрунтових факторів: гранулометричний склад, кислотність та ін.

Термін “важкі” застосовують для металів, питома маса яких перевищує 5 г/см³, або атомний номер більше 20, хоча існує й інше визначення, за яким до ВМ належить понад 40 хімічних елементів із атомною масою вище 50 ат.од. Окремі з них, зокрема мідь, цинк, бор тощо, є необхідними елементами живлення рослин, але в кількості вище допустимого рівня є токсикантами. Фітотоксичність ВМ визначається їхніми хімічними властивостями (валентністю, іонним радіусом, здатністю до комплексоутворення). За ступенем токсичності їх можна розмістити у такому порядку: $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Hg} > \text{Fe} > \text{Mo} > \text{Mn}$. Цей ряд може змінюватись через різне перетворення елементів у ґрунті, зокрема переведення їх у недоступні для рослин сполуки.

Ґрунт є основним джерелом надходження ВМ і мікроелементів у харчові ланцюги. Він забезпечує мікроелементами безпосередньо рослини і непрямим шляхом – тварин і людину. Але при техногенному забрудненні саме ґрунт є початковою ланкою надходження ВМ та інших токсичних речовин по харчових ланцюгах в організм людини.

Джерелом важких металів у незабруднених ґрунтах є гірські породи, на продуктах вивітрювання яких сформувався ґрунтовий покрив. Серед інших можна виділити природні й техногенні. До техногенних джерел важких металів в ґрунті відносять:

Надходження ВМ з атмосфери.

Основними джерелами атмосферного забруднення є: теплові й інші електростанції (27%); підприємства чорної металургії (24,3%); підприємства з видобування й переробки нафти (15,5%); транспорт (13,1%); підприємства кольорової металургії (10,5%); підприємства з видобування й виготовлення будматеріалів (8,1%).

Надходження ВМ у ґрунт з мінеральними добривами.

Підвищення продуктивності рослинництва нерозривно пов'язане з інтенсивним використанням мінеральних і органічних добрив, а також вапнуванням кислих ґрунтів. Усі ці заходи, крім своєї специфічної спрямованої дії – компенсації фактору, якого не вистачає, – не можуть не чинити істотного впливу на мікроелементний склад ґрунтів і режим живлення мікроелементами рослин, що вирощуються на цих ґрунтах. До мінеральних добрив ВМ потрапляють із сировиною через недосконалі технологічні параметри їх виробництва. Н.А. Макаренко зазначає, що з токсикологічної точки зору можлива негативна дія мінеральних добрив на агроєкосистеми, обумовлена певними їхніми властивостями, і пропонує наступне групування мінеральних добрив:

1. Мінеральні добрива директивної дії (direct – прямо, англ.) – негативний вплив на природне середовище відбувається за рахунок токсичних домішок у складі мінеральних добрив, серед яких найнебезпечнішими є ВМ, радіонукліди, галогени та ін., що надходять у ґрунт при застосуванні добрив і є безпосередніми забруднювача-

ми. Це перш за все **фосфорні добрива**, що пов'язано з геологічним положенням та хімічною будовою сировини, з якої вони виготовляються.

У вітчизняній фосфатній сировині вміст кадмію становить 0,8 г/т P_2O_5 , або 0,3 мг/кг. В фосфоритах Марокко і Йорданії концентрація Cd – 18,6 та 11,6 мг/кг, в простому суперфосфаті з них – 11,6 і 7,5 мг/кг. В фосфоритах різних родовищ США кількість елемента – 35–150 г/т P_2O_5 .

Азотні добрива як домішки можуть містити певну кількість мікроелементів (мг/кг): As – 2,2–120, Br – 185–716, Cd – 0,05–8,5, Co – 5,4–12, Cr – 3,2–19, Cu – <1–15, Hg – 0,3–2,9, Mo – 1–7, Ni – 7–34, Pb – 2–27, Sn – 1,4–16, Zn – 1–42. Вітчизняна аміачна селітра вміщує: Zn – 0,2, Cu – 0,25, Ni – 0,84, Pb – 0,05 мг/кг.

Небезпеку можуть представляти також токсичні домішки, які містяться у **калійних добривах**. Калійні добрива за вмістом мікроелементів займають проміжне положення між азотними і фосфорними. Узагальнені літературні джерела показують, що концентрація ВМ в хлористому калії коливається в наступних межах (мг/кг): Mn – 1,5–140, Pb – 12–20, Zn – 0,5–22, Ni – 2–19, Cu – 1,5–15, Cd ~ 4, Fe – 403.

Комплексні добрива можуть вміщувати досить високу кількість мікроелементів, у тому числі токсичних. Так, вміст їх у нітрофосці складає ($n \cdot 10^{-3}\%$): Sr – 5420, Pb – 145, F – 82, B – 0,6, As – 15, Zr – 61, Nb – 3, Br – 32, Y – 2; у нітроамофосці відповідно: Sr – 10, Pb – 12, F – 212, B – 0,5, As – 15, Zr – 6; в амофосці – Zn – 13,6–14, Cu – 2,5–7,4, Pb – 6,2–7,0, Cd – 0,2–0,5 мг/кг.

Вміст ВМ у **вапні**, як правило, не перевищує їх концентрації в фосфорних добривах. У найбільших кількостях у вапні присутні Mn – 295 мг/кг та Fe – 1035 мг/кг. Кількості інших металів в середньому становить (мг/кг) Zn – 5–36, Cu – 6–10/ Pb – 0,5–47, Cd – 5,5, Ni – 10–46.

Органічні добрива характеризуються невисокими концентраціями ВМ. Однак елементи, що відіграють важливу фізіологічну роль в житті рослин (Fe, Mn, Zn, Cu), присутні в гної у підвищених кількостях (мг/кг сухої речовини): Fe – 406, Mn – 275, Zn – 121,7, Cu – 19,8. Значно нижчим є рівень вмісту в гної елементів – пріоритетних забруднювачів навколишнього середовища (мг/кг): Pb – 3,3, Cd – 0,20, Ni – 6,54. При щорічному внесенні 50 т/га гною валовий вміст кадмію в ґрунті може змінитися на 0,6%, цинку – на 1,2%, міді – на 0,5%, нікелю, свинцю, марганцю – на 0,1–0,15%.

2. Мінеральні добрива індирективної дії (indirect – непрямий, англ.) – негативний вплив на природне середовище відбувається внаслідок фізико-хімічних властивостей мінеральних добрив, які, потрапляючи в ґрунт, проявляють себе як хімічно, фізіологічно, біологічно кислі/лужні і певним чином впливають на стан ГВК, в першу чергу на такі показники як рН ґрунтового розчину, направленість процесів синтезу та розпаду гумусових сполук, активність біохімічних, мікробіологічних та інших процесів, тим самим змінюючи рухливість біогенів та токсикантів, і, як правило, активізують процеси міграції останніх в системі “добриво – ґрунт – рослина”, “добриво – ґрунт – підґрунтові води”.

Як правило, внесення **азотних добрив** сприяє збільшенню рухливості Mn, Fe, Zn, Cd в ґрунтах, практично не змінюється рухливість Cu і Ni, а рухливість Pb при цьому зменшується.

Органічні добрива і вапно сприяють закріпленню ВМ в ґрунтах, тим самим зменшуючи доступність їх для рослин.

Фосфорні добрива також зменшують рухливість ВМ в ґрунті за рахунок утворення важкорозчинних фосфатів металів.

Калійні добрива меншою мірою чинять вплив на зміну доступності металів для рослин, ніж азотні чи фосфорні.

Надходження важких металів в ґрунт з пестицидами.

Надходження ВМ у ґрунт з осадами стічних вод, стічними водами і побутовим сміттям.

Надходження в ґрунт ВМ в відходах промисловості (різноманітні шлаки, зола вугілля і сланців, фосфогіпс, цементний пил).

Закономірності розподілу і поведінки металів у ґрунті

Вивчення закономірностей розподілу і поведінки мікроелементів в ґрунтового покриву в цілому і в окремих його компонентах сприяє розумінню основних процесів руху атомів мікроелементів в біологічному колообігу і обґрунтуванню необхідних практичних заходів, що покликані покращити живлення організмів.

На розподіл важких металів в ґрунті чинять вплив наступні фактори:

1. Гранулометричний склад ґрунту.

По-перше, проглядається прямий зв'язок між ступенем дисперсності ґрунтових частинок і їх адсорбуючою властивістю. Підвищена дисперсність субстрату гальмує винос атомів мікроелементів за межі ґрунтового профілю, сприяє їх накопиченню в ґрунті.

За розрахунками Єрмоленко Н.Ф., лише 20% адсорбованих іонів знаходиться на поверхні мінералів, більша ж частина їх проникає в міжплощинний простір і стає малодоступною для рослин. Менш ефективною буде захисна роль мінеральних часточок, коли в ґрунт будуть поступати хімічні елементи-забруднювачі, що можуть існувати в ґрунті переважно в аніонній формі, наприклад бор і молібден. Це обумовлено тим, що глинисті мінерали мають мало точок, які несуть позитивний заряд, і тому їх адсорбційні можливості по відношенню до аніонів невеликі.

По-друге, завжди мається на увазі та обставина, що частинки різного розміру різняться за мінералогічним складом. Зі зміною ж мінералогічної основи частинок часто може різко змінюватися збагачення їх мікроелементами. Найбільш крупні частинки мінерального субстрату – піщані – в основному складаються з кварцу і бідні на мікроелементи. Дрібні частинки, наприклад, мулисті, переважно представлені глинистими мінералами, в кристалічній решітці яких може знаходитися досить багато атомів мікроелементів.

2. Оксиди і гідроксиди.

Найбільший вплив на рухомість металів в ґрунті чинять оксиди і гідроксиди Fe, Al і Mn. Механізм сорбції являє собою ізоморфне заміщення іонів Fe і Mn на катіони металів і окислювальні ефекти на поверхні оксидів. При цьому найбільша спорідненість гідроксидів Fe і Mn проявляється до аналогічних за розміром металів (Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ag^{+}).

3. Реакція середовища і окисно-відновлювальний потенціал.

ВМ, потрапивши в ґрунтовий розчин кислих ґрунтів, утворюють в основному розчинні орґано-мінеральні комплекси. У ґрунтах же з нейтральною реакцією середовища, наприклад, в чорноземах, в складі легкорозчинних мінеральних солей переважають бікарбонат і сульфат кальцію (Афанасьєв, 1966). Наявність в ґрунтового розчині значної кількості кальцію при гуматному типі органічної речовини призводить до різкого скорочення частки розчинної фракції гумусу. Тому Pb, Zn, Hg, Co, потрапляючи в ґрун-

товий розчин, взаємодіє в основному з мінеральною частиною, утворюючи нерозчинні і слабкорозчинні карбонати і сульфати.

Від значення рН і окисно-відновного потенціалу (ОВП) залежить рухомість сполук практично всіх 3d-металів. Високі значення ОВП здатні знижувати активність електронів у ґрунті, густину електронної хмари і заряду ацидоїдів. Із збільшенням ОВП відбувається селективне поглинання ґрунтом катіонів з меншою густиною заряду. Найбільш сильно залежить від ОВП рухомість сполук Fe і Mn.

Кислотно-основні умови і окисно-відновлювальне оточення чинять великий вплив на міграційні можливості важких металів в ґрунті. Уявлення про це дає класифікація важких металів за особливостями водної міграції, виконана А.І. Перельманом (1979):

Катіоногенні елементи

Рухливі з постійною валентністю:

Sr

Слабкорухливі з постійною валентністю:

Rb

Cs

Слабкорухливі зі змінною валентністю:

Ti

Рухливі й слабкорухливі в окисних і глеєвих умовах і інертні у відновних сірководневих умовах:

а) добре мігрують в кислих водах окисної і глеєвої природи і осаджуються на лужному бар'єрі:

Zn Cu Ni Pb Cd

б) мігрують і в кислих, і в лужних водах окисних умов:

Hg Ag Bi

Рухливі й слабкорухливі у відновному глеєвому середовищі і інертні в окисному і відновному сірководневому середовищі:

Mn Co

Малорухливі в більшості умов:

Слабка міграція з органічними комплексами, частково мігрують в сильно кислому середовищі:

Ti Cr

в лужному середовищі:

Zr W

Дані свідчать про те, що група пріоритетних важких металів – Cd, Pb, Zn, Cu, Ni – має значну рухомість в кислому середовищі і стає інертними при зміні реакції середовища в бік підлужування. Далі треба відмітити, що такий сильний токсикант, як ртуть, здатний за наявності умов для окислення мігрувати в широкому діапазоні рН. Малорухливим елементом в більшості природних умов є хром.

4. Карбонати.

Карбонати – це ті сполуки, які сильно знижують рухомість мікроелементів в ґрунтах. Механізм цієї дії обумовлений як сорбційними властивостями високодисперсних фракцій карбонатів, так і їх впливом, опосередкованим через регуляцію реакції середовища.

5. Застосування добрив.

Систематичне застосування добрив певним чином впливає на вміст мікроелементів в ґрунті і накопичення їх в рослинах. Вплив цей різнобічний і складний: добрива змінюють рН ґрунтового розчину і таким чином впливають на ступінь розчинності сполук мікроелементів; вони певним чином впливають на інтенсивність і направленість обмінних реакцій, на процеси акумуляції; підвищуючи врожайність сільськогосподарських культур, добрива сприяють росту виносу мікроелементів з ґрунту; порушують баланс мікроелементів в ґрунті, часто в негативний бік.

6. Органічна речовина ґрунту.

Органічна речовина є прекрасним інактиватором ВМ в ґрунті, збільшуючи його буферність, сприяючи зниженню токсичної дії ВМ, концентруючи солі в ґрунтовому розчині, зменшуючи фітотоксичність багатовалентних ВМ і перешкоджаючи надходженню їх в рослини.

Процеси взаємодії органічної речовини ґрунту з іонами металів ідентифікуються як іоноутворення, адсорбція на поверхні, хелатування, реакції коагуляції і пептизації.

Основними продуктами взаємодії є прості солі (гумати, фульвати) і хелатні сполуки.

Швидкість взаємодії металів з гуміновими кислотами визначається стандартним окислювально-відновним потенціалом і стійкістю утворених комплексів (Гарнст, Савич).

Відомості про стійкість сполук металів з органічною речовиною ґрунту дуже суперечливі. Орієнтовні інтервали значень ІgK для ГК (Орлов, 1990):

Гумати	IgK	Фульвати	IgK
ГК – Cu	7,0–9,7	ФК – Cu	3,2–8,7
ГК – Zn	2,9–10,8	ФК – Zn	1,7–9,3

(мінімальні величини ІgK виміряні при рН = 2–4, максимальні – рН = 8–10).

Коефіцієнти констант стійкості варіюють в залежності від ґрунтових умов, методу вимірювання і відібраних значень молекулярних мас (Орлов, 1990). З підвищенням рН стійкість орґано-мінеральних комплексів, як правило, зростає.

Загальний порядок стабільності комплексних сполук гумусових речовин з важкими металами, за Р.С. Беквізом (Beckwith, 1959), виглядає наступним чином: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$.

7. Ґрунтова біота.

Багатьма авторами було показано, що вміст в ґрунті рухомої форми важких металів динамічний у часі. Причини змін можуть бути різні, однак в більшості випадків коливання пояснюються діяльністю ґрунтових мікроорґанізмів і віковими змінами рослин в інтенсивності поглинання хімічних елементів. На мікробіологічну діяльність великий вплив чинить волога ґрунту, яка тісно пов'язана з погодними умовами і тому не може мати певного ритму. Динаміка рухомих форм важких металів може бути значною: максимальні величини можуть переважають мінімальні в 5 разів і більше.

8. Тип ґрунту.

За здатністю міцно фіксувати ВМ і швидкістю процесу трансформації вивчені Н.Г. Зиріним зі співав. (1985) ґрунти розташовуються в такий ряд: чорнозем типовий > дерново-підзолистий окультурений > дерново-підзолистий неокультурений.

Вміст обмінних форм Zn і Cd в чорноземах нижчий, ніж у ґрунтах інших типів. Очевидно, обмінні Zn і Cd утримуються чорноземними ґрунтами більш міцно (специфічна сорбція), ніж іншими.

Чорноземи за рахунок функціональних груп своїх ГК можуть утримувати найрізноманітніші іони металів і звичайно є багатшими на мікроелементи за інші ґрунти.

Обухов А.І. (1989): чорноземні ґрунти страждають від післядії забруднення значно менше, ніж підзолисті і дерново-підзолисті ґрунти.

Pb інтенсивніше надходить у рослини на дерново-підзолистому ґрунті, ніж на чорноземі.

9. Міграція за профілем ґрунту.

ВМ, що потрапили в ґрунт, перш за все їх мобільна форма, підлягають різним трансформаціям. Один з основних процесів, що впливають на долю їх у ґрунті, – закріплення гумусовою речовиною. Міграційні можливості ВМ при цьому в основному знижуються. Саме цією обставиною значною мірою пояснюється підвищений вміст ВМ в верхньому, тобто найбільш гумусованому, шарі ґрунту.

Нисхідній міграції ВМ перешкоджають також гідроксиди і оксиди Fe і Mn, які звичайно концентруються в верхній частині профілю ґрунту. Доля захоплених ними ВМ може бути значною.

Б.К. Блинов і Г.К. Вертинська (1978) дійшли висновку, що 57–74% Pb і Hg при антропогенному забрудненні закріплюються в шарі 0–10 см і тільки 3–8% мігрує до глибини 30–40 см. Ф. Стівенсон і Дж. Уейч (Stivenson, Weich, 1979) встановили, що переміщення Pb вглиб ґрунту відбувається у вигляді хелату.

Глибина проникнення важких металів у забруднених ґрунтах звичайно не перевищує 20 см, при сильному забрудненні вони проникають на глибину до 160 см. Найбільшою міграційною здатністю характеризуються Hg і Zn, які, як правило, рівномірно розподіляються в шарі ґрунту на глибині 0–20 см. Pb частіше накопичується в поверхневому шарі (0–2,5 см), Cd займає проміжне положення між ними.

10. Особливості металу.

Встановлено, що метали-забруднювачі мають неоднакову здатність до адсорбції, від чого токсичність їх для рослин при однаковому забрудненні може бути різною. Так, при рівних умовах іон Cu адсорбується в більшій кількості, ніж іон Cd (Cavallaro, Mebride, 1978; Mayer, 1978).

Цинк утримується ґрунтами більш міцно, ніж кадмій. Найбільша кількість цинку зв'язана з оксидами заліза. Кадмій в основному знаходиться в обмінній формі, і невелика його кількість зв'язана з оксидами заліза.

Трансформації в ґрунті і переходу в міцнофіксований стан більшою мірою підлягає свинець, значно менше – цинк і кадмій, які переходять в основному в іонообмінні форми.

11. Форми знаходження важких металів у ґрунті.

ВМ в ґрунтах присутні в різних формах: у ґрунтовому розчині – в формі вільних катіонів і асоціатів з компонентами розчину, в твердій частині ґрунтової маси – у формі обмінних катіонів і їх заряджених комплексних сполук, адсорбованих на поверхні ґрунтових часточок, у вигляді ізоморфних домішок в структурах глинистих мінералів, оклюдованих іонів у складі осадків макрокомпонентів, гелів заліза, алюмінію і марганцю, а також у формі власних мінералів і стійких осадів малорозчинних солей.

Так Н.Г. Зирін та ін. (1972) пропонує розрізняти три групи елементів в ґрунтах за їх рухомістю: мобільні (безпосереднє джерело і найближчий резерв елементів живлення для рослин); фіксовані (потенційний резерв); ізоморфні домішки (стратегічний резерв елементів живлення рослин).

За методом видалення елементів з ґрунту розрізняють: водорозчинні; легкорозчинні; обмінні; кислоторозчинні; фіксовані; міцнофіксовані, зв'язані з тими чи іншими компонентами ґрунтової маси (органічною речовиною, оксидами Fe, Al і Mn).

Встановити границі безпечного вмісту того чи іншого елементу в ґрунті складно. Рівень токсичності елементів залежить від гранулометричного складу ґрунту, його ки-

слотності, вологості, вмісту гумусу, виду рослин тощо. Якщо культура знижує урожайність через присутність в ґрунті того чи іншого елементу на 5–10%, то рівень його вмісту в ґрунті вважається токсичним. Л.Г. Бондарєв відмічає, що в багатьох випадках на ґрунтах, забруднених ВМ, урожайність зернових культур знизилась на 20–30%, цукрових буряків – на 35, бобових – на 40, картоплі – на 47%. Негативний вплив забруднення ВМ посилюється при вирощуванні рослин в екстремальних умовах. При внесенні під картоплю 30 кг/га міді, цинку і марганцю урожайність за звичайних погодних умов знижувалась на 10–15%, у посушливі роки – в 2–3 рази, а вміст мікроелементів у бульбах картоплі виріс у 4–5 разів.

Гранично допустима концентрація (ГДК) важких металів у ґрунті – поріг їх токсичності. При вмісті важких металів нижче ГДК можливо отримання сільськогосподарської продукції, яка відповідає санітарно-гігієнічним нормам. Присутність вказаних металів нижче граничних значень повинно гарантувати відсутність фітотоксичної дії, яка викликає зниження врожаю сільськогосподарських культур, і важких металів в харчовому ланцюзі "тварина–людина". При цьому важкі метали не будуть вимиватися з ґрунтової води в кількості, яка відповідає загрози питної води.

Підхід до нормування забруднення по валовому вмісту важких металів потрібно розглядати як суто орієнтовні. При рівності валових форм будь-якого металу в ґрунті ступінь його рухливості може бути різним. В результаті в харчовий ланцюг надходить неоднакова кількість токсиканта. Більш об'єктивну оцінку дає визначення вмісту рухомих форм ВМ.

При забрудненні ґрунту не одним, а декількома металами оцінюють сумарну їх фітотоксичність. Наприклад, в Англії для цього запропоновані цинкові одиниці, якими порівнюють фітотоксичність того чи іншого елементу з цинком. Коефіцієнти переведу в цинкові одиниці отримані емпірично. Знаючи вміст важких металів у цинкових одиницях і безпечну його кількість у ґрунті, можна встановити дозу внесення, наприклад, осад стічних вод як органічного добрива або дати кількісну оцінку забруднення ґрунту важкими металами.

При використанні осадів стічних вод та інших відходів необхідно враховувати ГДК того чи іншого елементу в ґрунті і динаміку його накопичення за систематичного його застосування. Гранично допустимий вміст ВМ у осадах стічних вод, які використовуються в сільському господарстві, такий (мг/кг сухої речовини): Pb, Cr і Cu – 1200, Cd – 20, Ni – 200, Hg – 25, Zn – 3000. Важливо також знати рівень надходження токсичних елементів у рослини і можливе накопичення їх у господарській частині врожаю. Оскільки такий комплексний підхід часто відсутній, рекомендації щодо застосування промислових і комунальних відходів досить протирічні.

Надзвичайно важливо не піддавати людей ризику захворювання від перевищення вмісту ВМ у продуктах харчування. За попередніми нормами МОЗ, гранично допустиме надходження з продуктами харчування свинцю становить 3 мг в тиждень, кадмію – 0,4, ртуті – 0,3 мг. Зазвичай ці норми не порушуються. Гранично допустимий вміст важких металів у продуктах харчування наведено в таблиці 2.5. При кулінарній обробці вміст ВМ в овочах і картоплі знижується. При промивці, очистці, знятті шкірки, бланшуванні кількість свинцю і ртуті в овочах зменшується на 50%, в картоплі – на 80–85%, а кадмію, який знаходиться в середині бульби, – на 20%. Проста промивка салату зменшує вміст свинцю на 90%. Найбільш небезпечними з цієї точки зору є атмосферні забруднення і використання як добрив осаду стічних вод, компостів із побутового сміття, промислових відходів. Зниження надходження ВМ у рослини сприяють такі прості агротехнічні заходи як вапнування ґрунту і внесення органічних добрив, комплексне

агрохімічне окультурювання полів, застосування природних цеолітів тощо. Внесення гною і фосфорно-калійних добрив знизило рухомість цинку в ґрунті на 27%, міді – на 5,5%, внесення 5 т/га соломи і фосфорно-калійних добрив – відповідно на 16 і 19%.

На забруднених ВМ ґрунтах не можна вирощувати листові овочі і коренеплоди, які сильніше за інші культури поглинають метали з ґрунту. Відносно небагато їх накопичують в товарній частині урожаю томати і баштанні. Але краще на таких ґрунтах вирощувати технічні культури: льон, коноплю, картоплю, а також цукрові буряки.

При сильному забрудненні ВМ верхній шар ґрунту знімається і замінюється “чистим”.

Таблиця 2.5

**Гранично допустимі концентрації деяких хімічних елементів
в основних групах харчових продуктів, мг на 1 кг сирого продукту**

Елемент	Продукти			Хлібобулочні вироби і зерно	Овочі	Фрукти	Соки і напої
	рибні	м'ясні	молочні				
Ртуть	0,5	0,03	0,005	0,01	0,02	0,01	0,005
Кадмій	0,1	0,05	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02
Свинець	1	0,5	0,05	0,2	0,5	0,4	0,4
Миш'як	1	0,5	0,05	0,2	0,2	0,2	0,2
Мідь	10	5	0,5	10	10	10	5
Цинк	40	40	5	25	10	10	10
Нікель	0,5	0,5	0,1	0,5	0,5	0,5	0,3
Хром	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
Олово	200	200	100	–	200	100	100
Селен	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3
Алюміній	30	10	1	20	30	20	10

**Надходження важких металів у рослини
та їх фітотоксичність**

Важкі метали є протоплазматичними отрутами, токсичність яких збільшується по мірі збільшення відносної атомної маси.

За фітотоксичністю сполуки можна розподілити в такий ряд:

- дуже фітотоксичні елементи: чинять дію на тест-організми при концентраціях в розчині до 1 мг/л: Ag^+ , Be^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} і можливо Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} і CrO_4^{2-} ;
- помірно токсичні :1–100мг/л викликає інгібуючу дію: AsO_4^{2-} , BO_3^{3-} , BrO_4^- , ClO_4^- , MnO_4^- , MoO_4^{2-} антимоніт селену; іони As, Se, Al, Ba, Cd, Cr, Fe, Mn, Zn;
- слабботоксичні: рідко чинять негативний ефект при рівнях більше 1800 мг/л: Cl^- , Br^- , I^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Rb^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , NO_3^- .

Токсичність важких металів може проявлятися по-різному:

- Cu, Hg: при токсичній концентрації інгібують активність ферментів, утворюють комплекси з органічними молекулами, що здатні проникати крізь клітинну мембрану;
- Al, Ba, Fe: утворюють преципітати з PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , утворюють хелатоподібні комплекси з обмінними метаболітами.

Взаємодіють з клітинними мембранами, змінюючи їх проникність і інші властивості. Au, Cd, Cu і Fe^{2+} іноді викликають розрив клітинних мембран.

Конкуренція: Li – з Na; Cs – з K; Ba і Sr – з Ca; Cd – з Zn.

На фітотоксичність впливають такі показники: концентрація металу в ґрунтовому розчині, деякі рослини здатні акумулювати метали; ґрунтові фактори: рН (впливає на рухомість металів і засвоєння їх кореневою системою), вміст органічної речовини та інші фактори, при рН близько 7 в ґрунтах з істотним вмістом ВМ попереджується фітотоксичність багатьох з них, але ті ж концентрації при рН = 5,5 і нижче можуть стати летальними для рослин; забезпеченість рослин елементами живлення, фази росту, глибини проникнення коренів, тривалості вегетаційного періоду; удобрення, валнування; зміна освітленості, температури і зволоження впливає на рух і трансформацію ВМ у ґрунтовому середовищі і рослинах, на взаємодію між рослинами і металами.

Для характеристики вибіркового поглинання хімічних елементів рослинами Б.Б. Полинов (1945) ввів у обіг величину, що пізніше була названа А.І. Петельманом (1961) **коефіцієнтом біологічного поглинання (КБП)**, що представляє собою часткове відношення кількості хімічного елемента в золі рослин до його вмісту в літосфері:

$$КБП = \frac{C_p}{C_{\text{п}}},$$

де C_p – вміст елемента в золі рослини; $C_{\text{п}}$ – вміст елемента в ґрунті.

КБП змінюється від 0,001 до 100. У складених ним рядах біологічного поглинання виділено п'ять груп елементів: інтенсивно накопичувані – КБП=10...100; сильно накопичувані – КБП=1...10; слабо накопичувані і середнього захвату – КБП=0,1...1,0; слабого захвату – КБП=0,001–0,01. КБП хімічного елемента для одного і того ж виду рослин не є сталим і може змінюватись.

Сучасні уявлення фізіологів щодо надходження і поведінки ВМ в рослинах (Вахмістров, 1966; Tiffin, 1977; Вахмістров, Мазель, 1973; Лібберт, 1976; Клаксон, 1978) зводяться до наступного.

Важливу роль в захисті рослин від надлишку ВМ, що надходять з ґрунту в корені, виконує коренева система. Затримуючи надлишкові іони, корені тим самим сприяють зберіганню в надземних органах сприятливих (чи нешкідливих) концентрацій хімічних елементів.

Захисні можливості коренів дуже великі, але і вони мають межу; при дуже високій кількості токсиканта в середовищі його потік в надземні органи посилюється. Спочатку це відмічається в листках, потім – і в зернах.

Іони металу, потрапивши в корінь, займають вільний простір, адсорбуються на стінках і залишаються в розчині. Щоб приймати участь в метаболізмі коренів, їм необхідно подолати плазмалему. Подолання клітинних мембран необхідне і для досягнення іонами ксилеми: обійти перешкоду – поясок Каспарі – вони можуть тільки шляхом переходу з апопласта в симпласт. Однак цей шлях долається важко, оскільки в мембранах локалізований механізм вибіркового поглинання іонів, який обмежує проникнення в клітину баластних і надлишкових іонів. Якщо все ж таки в клітинах кореня іонів виявиться понад допустимий ліміт, то включається ще один механізм захисту, який переводить надлишок в вакуолі.

Таким чином, частина з іонів металу затримується у вільному просторі чи переміщується у вакуолі, інша частина використовується в процесі метаболізму, третя – з ксилемним соком підіймається в надземні органи.

При просуванні по ксилемі метали можуть адсорбційно поглинатися її стінками, а також закомплексуватися присутніми в клітинному соці органічними сполуками. Однак, як вказує У. Ліндсей (Lindsay, 1972), важкі метали – Zn, Ni, Cu, Fe – не зв'язані тут у високостабільні ліганди. Проходячи переважно транзитом шлях по ксилемі, іони потрапляють в листки, перш за все в апопласта. Для того, щоб проникнути в клітини лис-

тка, в якому відбувається основна синтетична діяльність рослин, іонам знову потрібно подолати клітинні мембрани. По аналогії з коренями тут діють механізми вибіркового поглинання. Основна його функція – забезпечення нормального вмісту іонів в цитоплазмі, тобто вона пов'язана з захистом життєво важливих органів і процесів. При потраплянні ВМ в листок їх надлишок може акумулюватися в різноманітних структурах листка і клітини: провідні тканини, апопласта, вакуолі.

Як відомо, елементи з ґрунту поглинаються переважно у вигляді іонів. Однак, у рослинній тканині ця форма вже не домінує. Metали в іонній формі, очевидно, в помітній кількості можуть зустрічатися в ксилемі, апопласті і вакуолях, тоді як в цитоплазмі вони входять в основному в склад органічних сполук. Органічні сполуки, що виходять за межі клітин, можуть хелатувати іони металів, роблячи їх менш активними і пом'якшуючи тим самим вплив несприятливого ефекту (Wallace et. c., 1968).

За ступенем рухомості А.Л. Курсанов (1976) виділяє в тканинах три зони: вільний простір, звідки іони вимиваються легко; цитоплазма, яка важко віддає іони; вакуолі, де іони утримуються міцно.

Викладені уявлення допомагають пояснити ситуації, що виникають при забрудненні середовища важкими металами.

Важкі метали негативно впливають на різні боки життя рослин. М.Д. Степановою і Н.Ю. Гармаш було встановлено, що при високому вмісті в рослинних тканинах свинцю змінюється кількість N, P, Ca і Mo, при надлишку Cd – Ca, Mn, Cu, Mo. Більшою мірою це стосувалось листків, меншою – насіння.

При більш детальному вивченні білкового обміну виявилось, що надлишкова концентрація ВМ в рослинах впливає на його фракційний склад, при постійності вмісту глобулінів зростає кількість проламінів, глутелінів і нерозчинного залишку і дещо зменшується вміст альбумінів. Ця обставина вказує на погіршення складу білків, зокрема на зниження вмісту лізину.

Важкі метали, починаючи з певної концентрації, гальмують процес фотосинтезу і зменшують транспірацію рослин. При високому вмісті в середовищі, наприклад, Pb,

продуктивність фотосинтезу в різних сільськогосподарських культур виходить на рівень 10% від максимальної, а транспірація скорочується майже в 20 разів порівняно з контролем (Bazzaz et al., 1985).

Результатом пригнічення токсикантами фізіолого-біохімічних процесів є загальне послаблення опору рослин до хвороб і шкідників, що називається "вторинною" дією токсикантів.

Токсичну дію металів на рослини можна прослідкувати по росту:

- 0–2 – ріст відсутній;
- 2–3 – гостра нестача;
- 3–4 – середня нестача;
- 4–5 – оптимальний вміст;
- 5–6 – слабка токсичність;
- 6–7 – сильна токсичність;
- 7 – загибель рослини.



Рис. 2.5. Фітотоксичність ВМ

На відміну від симптомів нестачі, які для кожного елемента є специфічними, ознаки надлишку більш менш однакові. Згідно зі схемою Busser, при поступовому

зростанні концентрації іонів в середовищі спостерігається поступова поява ознак пригнічення рослинного організму: 1 – гальмування росту, 2 – хлороз листків, 3 – некрози верхівок і країв лисків, 4 – відмирання коренів. Якщо некрози листків і відмирання коренів виступають як прямий наслідок надлишкового вмісту елементу в рослинних тканинах, то хлороз і обмеження росту можуть бути також і результатом антагоністичних взаємовідносин надлишкового іону з іонами поживних речовин і виникнення таким чином індукованої нестачі в тканині.

Висока фітотоксичність властива Hg і Cd. Менш токсичними є Cu, Zn, Pb. У дослідках з зеленими культурами встановлено наступний ряд токсичності вивчених хімічних елементів: $Cd > Ni > Zn, Cr > Pb$ [Foroughi et al., 1975]. Згідно з даними фітотоксичність важких металів розміщується таким чином: $Cd > Cu > Co \approx Ni > As \approx Cr > Zn > Mn \approx Fe \geq Pb$.

K.V. Smilde (1981) розташував метали за фітотоксичністю в такий ряд: $Cd > Ni > Cu > Zn > Cr$ і Pb. Він вказує на те, що метали в чистому вигляді менш токсичні, ніж в поєднанні з іншими металами.

За чутливістю до кадмію рослини можна розмістити в такій послідовності (по зростаючій): томат, овес, салат, лугові трави, морква, редька, квасоля, горох. Цинк слаботоксичний для рослин, малотоксичний і молібден, навіть якщо він попадає в ґрунт у великій кількості. Мідь у високих концентраціях може мати токсичну дію на рослину, особливо на легких і малогумусних ґрунтах. Ознаки хлорозу й утворення численних зафарбованих в коричневий колір бічних корінців відмічалось у рослин при вмісті в ґрунті 0,7–1,1 кг/га сполук міді, які вилучаються водою. Найменшу безпеку представляє свинець, так як в рослинах добре відлагоджена система захисту при проникненні його кореневу систему.

Нормування вмісту важких металів

Зберігання головної функції ґрунту – забезпечення умов для нормальної життєдіяльності сільськогосподарських культур – в умовах зростаючого забруднення оточуючого середовища стає завданням першочергового значення. Успішне вирішення його залежить, зокрема, від дієвості контролю за надходженням забруднювачів в ґрунт, а із ґрунту – в харчовий ланцюг.

ГДК важких металів – це така їх концентрація, яка при тривалому впливі на ґрунт і рослини, що ростуть на ньому, не викликає яких-небудь патологічних змін чи аномалій в ході біологічних процесів, а також не призводить до накопичення токсичних елементів в сільськогосподарських культурах і, відповідно, не може порушувати біологічний оптимум для сільськогосподарських тварин і людини (табл. 2.6).

Макаренко Н.А. вказує на те, що валовий вміст ВМ доцільно використовувати для загальної характеристики стану ґрунтів і потенційної небезпечності ВМ. Лише вміст рухомих форм буде зумовлювати рівень їхньої токсичності.

Метали саме у рухомих сполуках негативно впливають на ґрунтовий біоценоз, що неодноразово було доведено вітчизняними і зарубіжними спеціалістами. Згідно з ГОСТ 17.4.1.02–83, у ґрунтах в першу чергу необхідно проводити контроль за вмістом As, Cd, Hg, Se, Pb, Zn (*I клас небезпечності*), у другу чергу – за вмістом B, Co, Mo, Ni, Cu, Sb, Cr (*II клас небезпечності*), у третю чергу – Ba, V, W, Mn, Sr (*III клас небезпечності*).

Таблиця 2.6

ГДК важких металів, мг/кг

Елемент	ГДК валових форм		ГДК рухомих форм Кисіль В.І., 1997 (ацетатно-амонійний буфер, рН 4,8)	ГДК валового вмісту в рослинній продукції, мг/кг сух. реч.(Кисіль В.І.)
	Мінсєв, 1990	Черних, Ладинін, 1995		
Cu	100	100	3	5
Ni		50	4	—
Co		50	5	—
Zn	300	300	23	10
Cd	5	3	0,7	0,003
Pb	100	32	2	0,5
Cr	100	100	6	0,3

Існування зворотного зв'язку між вмістом ВМ у ґрунті і врожаєм враховується, наприклад, румунськими дослідниками при класифікації ступеня забруднення ґрунтів (Raută, Cârstea, 1986):

Ступінь забруднення ґрунту	Зниження врожаю і(чи) його якості, %
практично незабруднені	<5
злегка забруднені	6–10
середньо забруднені	11–25
сильно забруднені	26–50
дуже сильно забруднені	51–75
надлишкове забруднення	> 75

Слід зазначити, що згідно з багатьма дослідженнями пороговим слід вважати зниження урожаю на 15–20%, оскільки при цьому відбувається важлива в гігієнічному плані обставина – накопичення ВМ в частині рослин, що вживаються в їжу, вище ГДК.

Таким чином, вивчення результатів антропогенного забруднення оточуючого середовища в даний час набуло виключно важливого значення, оскільки багато з хімічних інгредієнтів, які накопичуються в повітрі, воді і ґрунтах, є неймовірно небезпечними для живих організмів. На найбільшу увагу заслуговує техногенне накопичення важких металів, особливо в ґрунтах – початковій ланці харчового ланцюга. Так само актуальними є вивчення забруднення сільськогосподарських культур, тому що 70–80% від загальної кількості ВМ, що надходять в організм людини, припадає на рослинну продукцію.

Способи детоксикації важких металів техногенно накопичених у ґрунті

Серед заходів детоксикації надлишку ВМ в ґрунті можна виділити наступні:

1. Вапнування ґрунту. Встановлено, що при рН 6,5 спостерігається найменша розчинність ВМ. У дослідях, проведених Карповою і Потатуєвою, встановлено, що вапно значно знижує надходження кадмію в рослини. В літературі часто відмічається переважно антагонізм між Са і ВМ. Даних про взаємодію Mg з ВМ дуже мало.

2. Застосування гною, торфу, органо-мінеральних компонентів та інших дозволяє використовувати властивість багатьох органічних сполук до комплексоутворення з ВМ. Утворені металоорганічні комплекси є або малорухомими, або неспроможними до подолання клітинних мембран на контакті ґрунт – корінь. Поряд з цим використання ор-

ганічних добрив вирішує інше важливе для забруднених ґрунтів завдання – збагачує їх органічним вуглецем і елементами мінерального живлення рослин.

3. Значну здатність до детоксикації ВМ мають *фосфорні добрива*. Фосфати Pb, Zn та інших металів являють собою важкорозчинні сполуки, малодоступні для рослин. Внесення 3 т/га однозаміщеного фосфату кальцію в ґрунти за ефектом детоксикації Pb (враховувався вміст Pb в рослинах) відповідало внесенню від 1 до 4 т CaCO_3 /га (Lagerwerff, 1972). Для зниження видатків на суперфосфат доцільно використовувати фосфоритне борошно. Тому фосфоритування кислих ґрунтів з метою інактивації надлишкових ВМ розглядається як один з важливих заходів охорони здоров'я людини і тварин (Минеев, 1988).

4. Для детоксикації надлишку важких металів в ґрунті, можливо, ефективним стане використання *цеолітів* як природних, так і штучних. Слід зазначити, що це відноситься до металів, що знаходяться в ґрунтового розчині у вигляді катіонів. Надходження в рослини аніонної форми металів від присутності цеолітів не знижується (Єліщев та ін., 1987).

При застосуванні різних видів цеоліту в кислих ґрунтах, забруднених свинцем, вдавалося знизити вміст цього металу на 30%. Разом з тим у деяких ґрунтах ефект від присутності цеоліту виявився слабким (Orowiak et al., 1985).

5. Як відомо з агрохімії, при поглинанні рослинами з ґрунту хімічних елементів виникають протилежно направлені взаємодії: синергічні, коли присутність одного елемента сприяє надходженню в корені іншого, і антагоністичні, коли все протікає навпаки.

Антагоністичні взаємодії між хімічними елементами, мабуть, можна використовувати для зменшення надходження ВМ з ґрунту в рослини. Зокрема, було вказано на антагонізм між Hg та Zn і доводилась можливість використання цинку, в даному випадку як значно менш токсичного, для обмеження надходження ртуті в харчові ланцюги (Agerwerff, 1972).

В США є рекомендації по застосуванню добрив, що містять Cd, з врахуванням співвідношення Zn:Cd. Якщо воно більше за 100, то кількість Cd, що вноситься на 1 га, не повинна бути більшою за 6–7 кг. Якщо менше 100, то норма внесення Cd з добривами 3–4 кг/га.

6. Поряд з цими існують і *біологічні заходи*, що діють в тому ж напрямку. До них відноситься вирощування толерантних культур чи сортів, що використовуються в їжу, вирощування технічних і лісових культур, розведення квітів.

7. Як надзвичайний захід пропонується *створення нового орного горизонту* як за рахунок плантажної оранки, що забезпечує захоронення шару на глибині 40–50 см і вивертання на поверхню підорного незабрудненого, так і шляхом створення насипної товщі за рахунок ґрунту, привезеного з незабрудненої території. Можливе також видалення токсичного шару і розміщення на його місці нормального ґрунту.

Токсична дія важких металів

Цинк. *Ґрунт:* Кларк цинку в земній корі $7 \cdot 10^{-3}\%$. Існує 72 цинкових мінерали (мінеральних видів). Вміст його в ґрунтах залежить від материнської породи, вмісту органічної речовини, реакції ґрунтового розчину. Вміст валового Zn в ґрунтах змінюється від 5,5 до 132,5 мг/кг. Ґрунти України бідні на рухомі форми Zn і мають від слідів до 0,30 мг/кг сухого ґрунту. Zn і Cd є супутниками: чим більше в ґрунті Zn, тим більше в

ньому Cd. Відношення Zn до Cd становить близько 1000:1 (Виноградов А.П., 1950). У гумусовому шарі вміст Zn підвищується. За даними наукових установ, цинкові добрива треба вносити в ґрунт тоді, коли вміст у ньому рухомої форми в орному шарі менше 0,3 мг/кг (Власюк П.А., 1964). У зв'язку з можливою шкідливою дією надлишків Zn на живі організми встановлено його ГДК, яке становить 300 мг/кг у ґрунті для валових форм і 23 мг/кг – для рухомих форм цинку.

Рослини: вміст Zn в рослинах коливається від 15 до 22 мг на 1 кг сухої речовини, винос з урожаєм різних культур від 75 до 188 г на 1 га (Каталімов М.В., 1960), за іншими джерелами (Федюшкін Б.Ф., 1989) від 1200 до 2100 г/га. На думку Р.Брукса (Brooks, 1983), середній вміст цинку в рослинах 50 мг/г сухої речовини. Zn має слабку фітотоксичність, що проявляється тільки при збільшенні його вмісту в ґрунті. Ознаки фітотоксичності проявляються при вмісті Zn в тканинах 300–500 мг/кг сухої речовини. Zn входить до складу ферментів, бере участь у білковому, вуглеводневому, фосфорному обміні речовин, у біосинтезі вітамінів та росткових речовин.

ГДК для цинку становить 200–400 мг/кг сухої маси рослин.

Тварини і людина: цинк, як і інші мікроелементи, поступає в тваринний організм з кормами.

Цинк активізує гормони статеві, передньої частини гіпофізу і підшлункової залози. Цинк входить до складу гормону підшлункової залози інсуліну, регулюючи при цьому вуглеводневий обмін; статевих гормонів, активізуючи тестостерон, фолікулін, пролін; відіграє важливу роль у процесах запліднення і відтворення. Тісний зв'язок цинку з гормонами, ферментами і вітамінами зумовлює його регулюючий вплив на відтворну функцію, обмін вуглеводів, білків, жирів, систему кровотворення, ріст і розвиток організму тварин. Цинк виявлений у складі ферментів дегідрогенази, пептидази, трансфосфорилази, карбоксипептидази, карбоангідрази, уреази. Ці ферменти беруть участь в обміні білків і вуглеводів. Цинк каталізує ферменти аргіназу, дегіропептидазу, амінопептидазу, енолазу та ін. Отже, він бере участь у процесах клітинного дихання та окислення вуглеводів.

Цинк є необхідним для утворення і дозрівання сперматозоїдів. При надлишковому надходженні до організму людей і тварин токсично діє на серце, кров та інші органи, виявляє канцерогенну дію. Засвоєння тваринами цинку з різних кормів неоднакове. Наприклад, цинк кукурудзи засвоюється в кількості 52%, пшениці – 60%, гороху, ячменю, вівсу і бобів – 66–68%, люпину – 80% від прийнятого (табл. 2.7–2.10).

Таблиця 2.7

Допустимий вміст у рослинному матеріалі й винос елементів із врожаєм

Елемент	Допустимий вміст, мг/кг сухої речовини	Винос із врожаєм, г/га	Елемент	Допустимий вміст, мг/кг сухої речовини	Винос із врожаєм, г/га
Берилій	0,1	0,5–1,0	Фтор	0,4–3,0	10–30
Бром	–	50–150	Нікель	0,1–5,0	1–80
Кадмій	0,015–0,5	0,3–8,0	Свинець	0,06	1–5
Миш'як	0,1–1,0	1,0–50,0	Сурма	2–20	20–200
Хром	0,2–1,0	1,0–10,0	Селен	0,2–2,0	1–15
Ртуть	0,05–0,10	0,2–1,5	Олово	0,8–6,0	5–50

Таблиця 2.8

**Природний та допустимий вміст важких металів у ґрунті (мг/кг)
і рослинному матеріалі, мг/кг сухої речовини**

Вміст	Свинець		Хром		Ртуть	
	ґрунт	рослина	ґрунт	рослина	ґрунт	рослина
Максимальний	60,2	20,6	0,32	2,40	0,25	0,07
Мінімальний	5,5	1,6	0,14	1,20	0,03	0,007
Допустимий	21,5	6,8	0,24	1,55	0,11	0,041

Таблиця 2.9

Кларки і МДР важких металів у ґрунтах (за Н.А. Черних, В.Ф. Ладоніним)

Елемент	Кларк, мг/кг	МДР, мг/кг
Свинець	10	32
Стронцій	300	1000
Ртуть	0,02	2
Кадмій	0,5	3
Хром	75	100
Ванадій	100	—
Марганець	850	1400
Кобальт	8	50
Нікель	40	50
Мідь	20	100
Цинк	50	300
Селен	0,01	10

Свинець. *Ґрунт:* кларк Pb в літосфері – $1,6 \cdot 10^{-3}\%$, 16 мг/кг. В ґрунті кількість його коливається від $0,37 \cdot 10^{-3}$ до $4,33 \cdot 10^{-3}\%$. Розроблені ГДК значно відрізняються один від одного. За одними даними, ГДК валових форм Pb в ґрунті становить 100 мг/кг, за іншими – 15–20 мг/кг; 32 мг/кг. ГДК рухомих форм свинцю в ґрунті становить 2 мг/кг.

Рослини: свинець має невисоку фітотоксичність: наявність діючої в рослинах системи інактивації елементів, що проникають в кореневу систему, затримує основну частину Pb в коренях рослин. Дуже високі концентрації Pb можуть суттєво пригнітити ріст рослин і викликати хлороз, обумовлений порушенням надходження Fe.

Звичайний вміст Pb в сільськогосподарських культурах, що використовуються в їжу, – 1–5 мг/кг сухої речовини. ГДК Pb овочевих і зернових культур становить 0,3 мг/кг, але є і більш високі показники (до 10 мг/кг сухої маси). Допустима концентрація в кормах – до 10 мг/кг.

Тварини і людина: отруєння тварин свинцем трапляється в місцевостях, де трава містить до 150 мг і більше свинцю в 1 кг сухої речовини. Крім того, часто причиною отруєнь тварин цим елементом є транспортні засоби, в яких перевозять корми, забруднені сполуками свинцю, що широко застосовується в промисловості й потрапляє в атмосферу та воду.

Таблиця 2.10

**Регіональні кларки важких металів для ґрунтів України, мг/кг
(за А.І. Фатєєвим)**

Ґрунтово-кліматична зона	Елемент									
	Pb	Zn	Mn	Cu	Co	Mo	Sr	Cr	V	Ni
Полісся	11,4* 6–25**	42 8–96	395 75–1400	8 1,4–20	10 2,5–20	2,4 1,5–5,0	118 80–520	39 20–67	16 8–29	12 9–20
Лісостеп	10 10–10	52 20–90	735 240–3000	20 10–48	17 8–40	2,8 0,9–6,3	119 52–250	51 18–100	52 16–201	26 10–80
Степ	13 10–15	62 33–100	670 200–1600	27 10–64	16 8–27	3,8 2,9–5,6	142 100–220	85 40–150	68 42–130	25 19–40
Крим: степові	10 10–10	69 40–190	845 520–1100	31 12–47	24 10–30	1,8 2,0–3,8	112 30–300	96 40–156	119 33–120	53 10–47
гірські	– 10	60 45–70	933 500–1267	83 55–125	27 23–32	1,1 0,5–1,7	– –	– 130	253 148–267	53 43–63
Карпати: передгір'я	– 23–168	84 45–237	676 150–1575	23 5–76	17 5–32	– 0,4–3,0	– 138–145	90 30–282	106 49–302	39 8–110
гірські	61 –	50 45–70	924 500–1500	25 20–40	21 15–40	– –	– 126–145	140 100–160	71 46–90	31 25–40

* – середній вміст

** – діапазон коливань

Кадмій. *Ґрунт:* кларк Cd і літосфері $1,3 \cdot 10^{-5}\%$ або 0,13мг/кг. В ландшафті Cd є рідким розсіяним елементом. Cd численні основні, подвійні і комплексні сполуки. ГДК у воді 10 мг в 1 л. Для ґрунтів Франції встановлено ГДК Cd 3 мг на 1 кг ґрунту, в нашій країні – 3 мг/кг для валових форм і 0,7 мг/кг – для рухомих. Більш інтенсивно надходить Cd у рослини на кислих ґрунтах і значно менше на нейтральних і лужних, тому для зниження надходження його в рослини велику роль відіграє їх вапнування.

Токсичний вплив на рослини: цей елемент, маючи надзвичайно високу токсичність, легко пересувається в ґрунтах, швидко засвоюється рослинами і нагромаджується в них. Він має кумулятивні властивості. Негативний вплив на тварин виявляється не відразу після поїдання корму, що містить надмірну кількість кадмію, а через деякий час. Внаслідок надмірного вмісту кадмію в рослинах спостерігається почервоніння і хлороз листків, стебел, черешків.

У природній рослинності західних штатів США концентрація кадмію коливається в межах 0,03–0,3 мкг/г сухої речовини. У зерні злаків з різних країн вміст кадмію змінюється від 0,02 до 0,2 мкг/г сухої речовини. Згідно деяких даних (Brooks, 1983), середня концентрація кадмію в рослинах суходолу дорівнює 0,005 мкг/г сухої речовини.

Середній вміст в органах рослин: зерно – 0,2–4 мг/кг; соломка – 0,1–12мг/кг. Фітотоксичність Cd пояснюється його близькістю за хімічними властивостями до Zn. Може виступати в ролі Zn в багатьох біохімічних процесах, порушуючи роботу ферментів. Це призводить до цинкової недостатності і, як наслідок, пригнічення рослини та її гибелі.

Токсичний вплив на тварин і людину: токсичність кадмію проявляється досить сильно. Є дані про ембріофобну і канцерогенну дію кадмію. Цей метал здатен заміщувати цинк в ензиматичних системах, необхідних для формування кісткової тканини, що супроводжується важкими захворюваннями. Відоме гостре захворювання, що вражає кісткову систему (хвороба ітаї-ітаї). Негативний вплив на тварин виявляється не відразу після поїдання корму, що містить надмірну кількість кадмію, а через деякий час.

Кадмій знижує здатність організму протистояти хворобам. Він має мутагенні і канцерогенні властивості, негативно впливає на спадковість, а також руйнує еритроцити крові, сприяє захворюванням нирок і сім'яних залоз, викликає гастрит і анемію (Мінеєв В.Г. та ін., 1981).

Для людини допустима доза Cd становить 70 м/кг на добу для дорослих і повністю виключає його присутність у питній воді та їжі для дітей.

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ҐРУНТУ

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І АГРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ҐРУНТУ

Фізико-хімічні та агрохімічні властивості впливають на поживний режим ґрунту, його біологічну активність, взаємодію добрив з ґрунтом і рослинами й зумовлюють урожайність і якість сільськогосподарської продукції. Фізико-хімічні властивості ґрунтів характеризуються актуальною, обмінною і гідролітичною кислотністю, ємністю вбирання катіонів, сумою ввібраних основ, складом обмінних катіонів, ступенем насичення ґрунту основами.

Застосування добрив, засобів хімічної меліорації (вапнування, гіпсування) значно впливає на фізико-хімічні властивості ґрунтів і на створення оптимальної реакції ґрунтового розчину.

Агрофізичні властивості ґрунтів (гранулометричний склад, структура, щільність складення, щільність твердої фази, пористість, вологість ґрунту, найменша польова вологостійкість і водопроникність, запас продуктивної вологи, вологість в'янення) є важливими показниками їх родючості, яка зумовлює ефективність внесених добрив і впливає на урожайність сільськогосподарських культур.

Агрохімічні властивості ґрунтів характеризуються вмістом органічних речовин, азотним, фосфатним і калійним режимами, вмістом мікроелементів і біологічною активністю ґрунту. Органічні сполуки ґрунту представлені в основному гумусом. Вміст гумусу, його фракційний склад протягом одного вегетаційного періоду майже не змінюються. Систематичне застосування органічних і мінеральних добрив у великих нормах сприяє стабілізації і накопиченню гумусу в сівозмінах.

Азотний режим ґрунту характеризується вмістом загального азоту і складом його сполук (легкогідролізованим і мінеральним), нітрифікаційною здатністю. Динаміка легкогідролізованих і мінеральних сполук азоту, нітрифікаційна здатність ґрунту залежать від видів, форм і кількості внесених добрив, наявності у сівозміні технічних і зернових культур та інших факторів. Кількість мінеральних сполук азоту в ґрунті значно впливає на ефективність застосування азотних добрив.

Фосфатний режим ґрунтів характеризується вмістом загального фосфору, фракційним складом фосфорорганічних і мінеральних сполук фосфору та їх рухомістю. Вміст загального фосфору і фосфорорганічних сполук у ґрунті мало динамічний. Для характеристики умов живлення рослин фосфором в основному визначають мінеральні сполуки фосфору і їх фракційний склад. Ці сполуки рухомі, і від їх кількості і складу залежить урожайність сільськогосподарських культур.

Вміст загального калію і його форми в ґрунті визначають калійний режим ґрунту. Умови калійного живлення рослин характеризуються наявністю водорозчинного, обмінного і необмінного калію. Вміст водорозчинного і обмінного калію залежить значною мірою від застосування добрив і змінюється протягом вегетації рослин.

Більшість ґрунтів містить достатню кількість мікроелементів. Проте потреба рослин у мікроелементах особливо зростає на дерново-підзолистих ґрунтах, при застосуванні високих норм мінеральних добрив, вапнуванні ґрунтів, розширенні посівів бобових і технічних культур. Вміст рухомих форм мікроелементів змінюється залежно від рівня застосування макро- і мікроелементів та вегетації рослин.

Вирощування культур у сівозміні і застосування засобів хімізації позначаються на життєдіяльності мікроорганізмів і рослин, які є продуцентами ферментів ґрунту. Ферменти ґрунту впливають на біохімічні процеси, які зумовлюють інтенсивність розкла-

дання органічних сполук у ґрунті. Важливими показниками поліпшення умов живлення рослин внаслідок розкладання азотовмісних органічних і фосфорорганічних сполук є протеолітична активність і активність фосфатаз. Процеси розкладання і синтезу органічних сполук у ґрунті відбуваються безперервно й одночасно.

Отже, вивчення фізико-хімічних і агрохімічних властивостей ґрунту в системі ґрунт – рослина – добриво для розробки і запровадження заходів, спрямованих на підвищення його родючості й урожайності сільськогосподарських культур, сприятиме ефективному використанню добрив та інших засобів хімізації.

Для виконання аналізу необхідно: визначити мету і об'єкт досліджень; вибрати методику аналізу, визначити наявність приладів і обладнання, реактивів; детально ознайомитись з схемою, умовами і технікою виконання аналізу; виконати аналіз; провести розрахунок отриманих результатів, їх оцінити, встановити місце і межі можливого використання результатів.

Результати досліджень ґрунтів використовують для моніторингу ґрунтів, складання системи і плану застосування добрив, проектно-кошторисної документації, агрохімічних картограм і паспорта поля (ділянки), оцінки якості і вартості земельної ділянки, вивчення умов живлення і формування врожаю.

ВІДБІР ЗРАЗКІВ ҐРУНТУ І ПІДГОТОВКА ЇХ ДО АНАЛІЗУ

Методика відбору зразків ґрунту залежить від мети проведення агрохімічних досліджень. Зразок ґрунту повинен відображати середній стан об'єкта, який вивчається.

У методиці і техніці відбирання зразків закладено ймовірність і правомірність використання результатів аналізів.

Відбір зразків в умовах польового досліджу

У 5–8 точках ділянки залежно від мети досліджень, строкатості поля за родючістю, кількості внесених добрив, буром (рис. 3.1) відбирають зразки ґрунту з орного і підорного шарів (0–25 см, 25–50, 50–75, 75–100, 0–60 см), які змішують і усереднюють поділом (методом конверта). При цьому відокремлюють різні включення і рослинні рештки. Після закінчення відбору зразків отвори в ґрунті засипають. Середній зразок (0,3–0,5 кг) з етикеткою відправляють в агрохімічну лабораторію для аналізу, де його підсушують до повітряно-сухого стану, розтирають, просіюють через сито до 1 мм.

Сучасна техніка дозволяє проводити відбір зразків механічно. На авто встановлюють механічні бури. Їх роботою керує комп'ютер.

Відбір зразків при агрохімічному обстеженні ґрунтів

Польове агрохімічне обстеження Державний технологічний центр охорони родючості ґрунтів, Національний науковий центр "Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н.Соколовського" і Інститут агроекології та біотехнології рекомендують проводити з картографічним матеріалом у масштабі: Полісся, Прикарпаття, Закарпаття та гірські регіони – 1:1000, Лісостеп – 1:10000 та 1:25000, Степ – 1:25000. Розмір площ елементарних ділянок для відбору індивідуальних зразків ґрунту наведений в табл. 3.1. Елементарна ділянка повинна мати прямокутну форму. Якщо площа ділянки менша 10 га, то її ділять на 3 елементарні ділянки. В овочевих сівозмінах з розміром полів до 10 га площу ділять на 3 елементарних ділянки, за більших розмірів – площа елементарної ділянки становить 3 га.

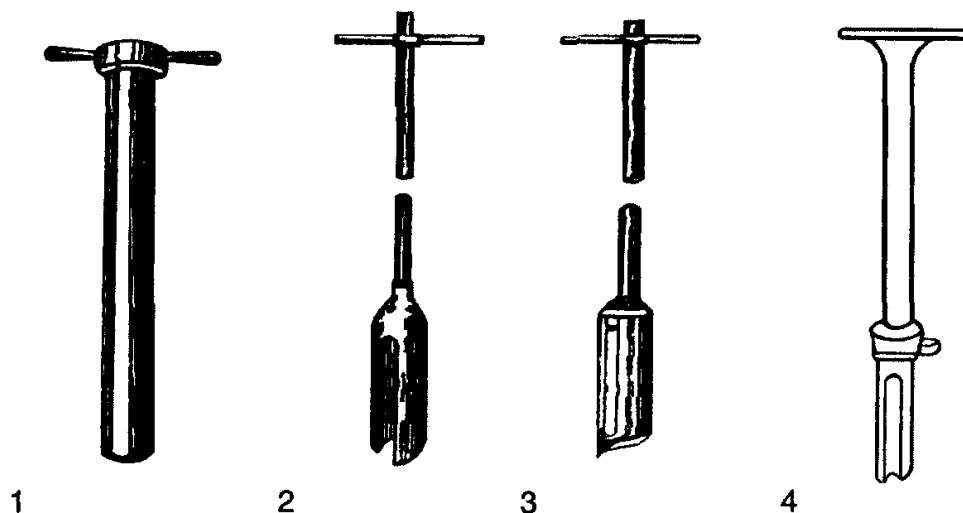


Рис. 3.1. Бури для взяття проб ґрунту:

1 – бур Качинського; 2 – бур Ізмаїльського; 3 – бур Некрасова; 4 – бур БН 25–15

Таблиця 3.1

**Площі елементарних ділянок
для великих і середніх полів (понад 30 га)**

Вид сільськогосподарських угідь	Площа елементарної ділянки, га			
	Полісся	Лісостеп	Степ	Закарпаття
Орні землі:				
богарні	5–8	10–15	15–20	5
осушені	5	5	5	3
зрошувані	2	5	5	2
Багаторічні насадження:				
сади	3	3	5	3
виноградники	–	–	4	4
хмільники	0,5–1	–	–	–
Природні сіножаті та пасовища, зокрема поліпшені	10–15	10–15	10–15	10
Рекультивовані землі	не більше 1 га незалежно від зони			
Для малих площ землекористування / 10–30 га/				
Орні землі				
богарні	2–4	3–5	5–10	2
осушені	1	2	2	1
зрошувані	1	2	3	1
Багаторічні насадження:				
сади	2	2	3	1
виноградники	–	1	2	1
хмільники	0,5	–	–	–
Природні сіножаті та пасовища, зокрема поліпшені	3–10	3–10	5–10	2

З елементарної ділянки (0,5–20 га) у 20 точках з орного і підорного шарів буром відбирають зразки ґрунту, змішують і усереднюють.

Зразку присвоюють номер елементарної ділянки, який нанесено на карту. В етикетці вказують назву господарства, номер сівозміни, поле, відомості про внесені добрива, глибину і дату відбору зразка, прізвище виконавця.

Відбір зразків ґрунту з розрізу (на прикладі дерново-підзолистого ґрунту)

На передній стінці розрізу за допомогою мірної стрічки розділяють профіль на генетичні горизонти. В польовому щоденнику або журналі позначають їхні індекси (HE, E, I, P) і глибину залягання. Потім зачищають стінку (згори вниз) і широким ножем позначають місця, де відбиратимуть зразки.

Зразки, відбирають знизу вгору, починаючи з нижнього горизонту і закінчуючи верхнім (орним шаром). Зразки виймають у вигляді монолітів з середини генетичного горизонту завдовжки 10, завширшки 8–10 і завтовшки 6–8 см. В орному шарі беруть два зразки – з глибини 0–10 і 10–20 см, а в підорному – один (з його середини).

В ілювіальному (I) горизонті залежно від його величини беруть два або три зразки: в нижній, середній і верхній частинах. Кожний зразок вміщують у пронумерований мішечок, куди кладуть етикетку, на якій записують адресу, назву поля чи досліджу, номер розрізу, горизонт, глибину відбирання зразка, дату і прізвище виконавця.

У лабораторії ґрунт реєструють, подрібнюють, висушують до повітряно-сухого стану. Повторність аналізів дворазова, що дає можливість визначити точність виконаних аналізів.

Підготовка зразків для масових аналізів

З висушених до повітряно-сухого стану зразків відбирають різні включення, рослинні рештки, подрібнюють, просівають крізь сито з діаметром отворів 1 мм і переносять у спеціальні коробочки, мішечки або пакети. Якщо зразок знаходиться у спеціальній коробочці, її перемішують шпателем або ложкою і не менш ніж у п'яти місцях відбирають ґрунт для наважки. Якщо зразки знаходяться у мішечках або пакетах, то їх рівномірно перемішують і беруть наважку. Аналізи у більшості досліджень проводять у дворазовому повторенні.

ВИЗНАЧЕННЯ ВОЛОГОСТІ ҐРУНТУ

Вологістю ґрунту називають кількість води, яка міститься в ґрунтовому зразку і видаляється внаслідок висушування його до сталої маси при температурі 100–105°C. Виділяють такі форми вологи: хімічно зв'язану (не видаляється при 105°C), пароподібну, зв'язану (сорбовану поверхнею часточок ґрунту), вільну (несорбовану вологу, яка заповнює ґрунтові пори і здатна переміщуватися в них). Найбільше значення в житті рослин і ґрунту має зв'язана і вільна волога.

Вміст води в ґрунті – важливий фактор його родючості, який значною мірою визначає ефективність добрив, різних агротехнічних заходів, рівень розвитку біологічних процесів, ріст і розвиток рослин.

Вологість ґрунту визначають при вивченні водних властивостей і водного його режиму. При вивченні водних властивостей ґрунту визначають повну вологоємність (ПВ), капілярну вологоємність (КВ), найменшу вологоємність (НВ), вологість в'янення (ВВ), максимальну гігроскопічність ґрунту (МГ).

При вивченні водного режиму ґрунту його вологість визначають у динаміці, що дає змогу скласти водний баланс за певний проміжок часу. Вологість ґрунту визначають у різні фази росту і розвитку культур, а на зрошуваних землях – і під час поливів. Вологість ґрунту необхідно знати при визначенні запасу води в ґрунті і її доступності для рослин (запас продуктивної води). Визначення води в ґрунті необхідне також для перерахунку результатів аналізів на суху масу ґрунту.

Для визначення вологості ґрунту використовують різні методи: термогравіметричний – пов'язаний з відбиранням зразків ґрунту, і стаціонарні, які дають можливість робити висновок про вологість ґрунту за показами датчиків приладів. За допомогою датчиків приладів, які знаходяться в ґрунті, вимірюють електро- і теплопровідність, поглинання радіоактивних випромінювань тощо. Для переведення показів приладу в одиниці вологості прилад попередньо калібрують, тобто знімають його покази при різних вологостях досліджуваного ґрунту, і будують криву залежності.

Найбільш поширений термогравіметричний метод для визначення вологості ґрунту, яку виражають в абсолютних і відносних одиницях. Абсолютні одиниці показують вміст води в процентах від маси ґрунту, в процентах від об'єму ґрунту або запас води в міліметрах чи метрах кубічних. У відносних одиницях вологість виражають, якщо вона дорівнює вологості відповідно до тієї або іншої форми вологості, наприклад, у процентах від повної вологості.

У ґрунті визначають загальну, або польову, вологість і гігроскопічну вологу (сорбовану ґрунтом), яка міститься в зразках ґрунту, доведеного до повітряно-сухого стану.

Визначення польової вологості ґрунту

При визначенні вмісту води в ґрунті з метою встановлення рівня вологозабезпеченості культурних рослин зразки ґрунту відбирають до глибини проникнення коренів. Для переважної більшості культурних рослин в умовах лісостепової і степової зон достатньою глибиною є 200 см. В умовах підзолистих ґрунтів, де корені рослин проникають на меншу глибину, визначення вологості можна проводити на глибину до 100 см. Вологість ґрунту визначають у кожному десятисантиметровому шарі, тому і зразки ґрунту відбирають через кожні 10 см до встановленої глибини.

Якщо потрібна лише загальна оцінка еколого-гідрологічних умов розвитку рослин, визначення вологості можна обмежити найбільш біологічно активною і корененасиченою товщею ґрунту (до 25–50 см).

У ґрунтах з явно вираженою диференціацією зразки беруть з генетичних горизонтів. Для визначення польової вологості зразки відбирають у шарах ґрунту до 50 см в 3–5-кратній повторності, в більш глибоких – 2–3-кратній.

Суть методу полягає у визначенні вмісту води у відібраних у полі зразках ґрунту після висушування їх у сушильній шафі або термостаті при 100–105°C до сталої маси.

Прилади. Бур, алюмінієві бюкси, сушильна шафа або термостат.

Хід аналізу. 10–30 г ґрунту з відібраних у полі за допомогою бура зразків вміщують у попередньо зважені і пронумеровані алюмінієві бюкси, які відразу закривають кришками, щоб запобігти втратам води. У лабораторії бюкси з ґрунтом зважують. При використанні бюксів масою 4–14 г похибка зважування не повинна перевищувати 0,01 г, якщо маса бюксів 21–35 г, похибка зважування допускається до 0,1 г. Після зважуван-

ня бюкси відкривають і вміщують у сушильну шафу для висушування при 100–105°C. Тривалість висушування залежить від вологості зразків і завантаження сушильної шафи. При середній вологості ґрунту і неповному завантаженні сушильної шафи висушування триває 6–8 год.

Після висушування бюкси з ґрунтом закривають кришками, охолоджують в ексікаторі 20–30 хв і зважують. Потім бюкси відкривають і знову ставлять у шафу на 1,5–2 год для контрольного висушування. Висушування і зважування проводять доти, поки різниця між двома останніми зважуваннями не перевищуватиме 0,5 мг (до сталої маси). Результати аналізу записують у таблицю.

Вологість ґрунту обчислюють за формулою:

$$W = \frac{a \cdot 100}{m},$$

де a – кількість води в масі ґрунту, взятого для аналізу, г; m – наважка сухого ґрунту, г; 100 – для перерахунку в проценти.

Якщо необхідно порівняти за вологістю ґрунти з різною щільністю, то вміст вологи виражають у процентах до об'єму ґрунту.

Вміст вологи (W_v), у процентах до об'єму ґрунту, обчислюють за формулою:

$$W_v = W \cdot d,$$

де W – вологість ґрунту, в процентах до сухої маси; d – об'ємна маса ґрунту, г/см³.

Приклад. $W = 25\%$; $d = 1,2$ г/см³; $W_v = 25 \cdot 1,2 = 30\%$.

Визначення гігроскопічної вологи ґрунту

Гігроскопічну вологу визначають для того, щоб перерахувати результати аналізу ґрунту на масу сухого ґрунту.

Суть методу. Вміст вологи визначають у повітряно-сухому ґрунті після висушування його в сушильній шафі при 100–105 °С до сталої маси.

Прилади. Алюмінієві або скляні бюкси, сушильна шафа.

Хід аналізу. Ґрунт подрібнений і просіяний крізь сито з отворами 1 мм, розсипають тонким шаром на скло або плівку, розподіляють на квадрати і з кожного відбирають невелику кількість ґрунту в попередньо зважений і пронумерований бюкс. Для суглинкових ґрунтів середній зразок становить 5–10 г, для супіщаних і піщаних – 10–15 г. Бюкс закривають кришкою і зважують; потім відкривають і вміщують у сушильну шафу на 3 год для висушування при 100–105°C. Після охолодження і зважування ґрунт знову ставлять у сушильну шафу на 1–2 год, висушують його до сталої маси. Результат аналізу записують у таблицю.

Вміст гігроскопічної вологи (W_r), в процентах до сухої маси ґрунту, визначають за формулою для визначення польової вологості ґрунту.

Для обчислення сухої маси ґрунту знаходять перевідний коефіцієнт (K) повітряно-сухої маси ґрунту в суху за формулою:

$$K = \frac{100}{100 + W_r},$$

де W_r – гігроскопічна волога, в процентах до сухої маси ґрунту. Тоді маса сухого ґрунту дорівнює m_c , помноженому на масу повітряно-сухого ґрунту.

Визначення запасу води в ґрунті

Запас води в ґрунті – це абсолютна кількість води, яка міститься в певному шарі ґрунту, виражена в тоннах на гектар ($\text{м}^3/\text{га}$) або в міліметрах водяного шару.

Загальний запас води в певному шарі ґрунту визначають за даними польової вологості (в процентах до сухої маси) і маси сухого ґрунту цього шару на 1 га. Процентний вміст води чисельно дорівнює кількості води (W) в 100 т ґрунту. У масі всього сухого ґрунту досліджуваного шару (P) запас води (B) становить, т/га:

$$B = \frac{WP}{100} \quad (1)$$

Якщо масу сухого ґрунту подати через її об'єм і об'ємну масу, то запас води (B) становитиме, т/га ($\text{м}^3/\text{га}$):

$$B = \frac{WVd}{100} \quad (2)$$

де W – вологість ґрунту, в процентах на суху масу; V – об'єм ґрунту, $\text{г}/\text{см}^3$; d – об'ємна маса ґрунту, $\text{г}/\text{см}^3$.

Об'єм ґрунту з 1 га певного шару дорівнюватиме площі, помноженій на глибину ($V = 10\,000 \cdot h_{\text{м}}$). Підставивши цей вираз у формулу (2), матимемо:

$$B = W \cdot 10\,000 \cdot hd / 100 = W h d / 10, \quad (3)$$

де h – глибина досліджуваного шару ґрунту, м.

Якщо глибину шару ґрунту подати в сантиметрах, то з формули (3) випаде множник 100. Загальний запас води в ґрунті (B), в тоннах на гектар ($\text{м}^3/\text{га}$), для певного шару обчислюють за формулою:

$$B = Wdh.$$

Приклад 1. Запас води в шарі ґрунту 0–20 см з об'ємною масою $1,15 \text{ г}/\text{см}^3$ і вологістю 18,5% становить:

$$B = 18,5 \cdot 1,15 \cdot 20 = 425,5 \text{ т/га } (\text{м}^3/\text{га}) \text{ або } 425,5 \text{ мм водяного шару.}$$

При визначенні запасу води в ґрунті (B), в міліметрах водяного шару, виходять з того, що 1 мм водяного шару відповідає 10 м^3 води на 1 га. Розрахунки виконують за формулою:

$$B = \frac{Whd}{10} \quad (4)$$

тобто запас води, в тоннах на гектар, ділять на 10.

Запас води, в міліметрах водяного шару, в шарі ґрунту 10 см задовшки чисельно дорівнює вологості ґрунту в процентах до об'ємної маси в цьому ж шарі. Запас води в певній товщі ґрунту, наприклад 0–50 см, становить суму кількості води в різних шарах профілю ґрунту (0–10, 10–20, 20–30, 30–40 см і т. д.).

Приклад 2. У шарі 0–10 см запас води становить 17 мм, 10–20 – 19, 20–30 – 20, 30–40 – 22, 40–50 см – 26 мм. Тоді запас води в шарі ґрунту 0–50 см становить: $17 + 19 + 20 + 22 + 26 = 104$ мм. За даними вологості ґрунту, вологості в'янення, найменшої вологоємності ґрунту, використовуючи формулу (4), можна обчислити запас води, що відповідає вологості в'янення і найменшій вологоємності.

Приклад 3. Запас недоступної води ($B_{\text{н}}$) в шарі ґрунту 0–20 см з об'ємною масою $1,15 \text{ г}/\text{см}^3$ і вологості в'янення 4,5% становить:

$$B_{\text{н}} = 4,5 \cdot 1,15 \cdot 20 = 103,5 \text{ т/га або } 103,5 \text{ мм.}$$

Наведені показники використовують для визначення запасу продуктивної (доступної) води і дефіциту ґрунтової води.

Визначення запасу продуктивної вологи

Продуктивною, або доступною, вологою називають кількість води, яка знаходиться в ґрунті додатково до вологи в'янення. Рослини можуть нормально рости при вологості вищій, ніж вологість в'янення.

Запас продуктивної, або доступної, вологи (B_p), в мм, обчислюють за формулою:

$$B_p = B - B_n,$$

де B – загальний запас вологи, мм; B_n – запас недоступної вологи, мм.

Приклад. Загальний запас вологи 42 мм. Запас недоступної вологи 10 мм. Тоді запас продуктивної вологи становить 32 мм.

Оцінку запасів продуктивної вологи проводять за шкалою:

Оцінка запасів продуктивної вологи	Запаси продуктивної вологи, мм
	У шарі 0–20 см
Добрі	40
Задовільні	20–40
Незадовільні	20
	У шарі 0–100 см
Дуже добрі	160
Добрі	160–130
Задовільні	130–90
Погані	90–60
Дуже погані	60

ОЦІНКА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ҐРУНТУ

Фізико-хімічні властивості ґрунту характеризуються актуальною, обмінною та гідролітичною кислотністю, ємністю вбирання катіонів, сумою ввібраних основ, складом обмінних катіонів, ступенем насичення ґрунту основами. У комплексі з агрохімічними та агрофізичними властивостями ґрунту вони впливають на поживний режим, його біологічну активність, взаємодію добрив з ґрунтом і рослинами, зумовлюють зміну врожайності та якості сільськогосподарської продукції.

При проведенні аналізів необхідно

– знати:

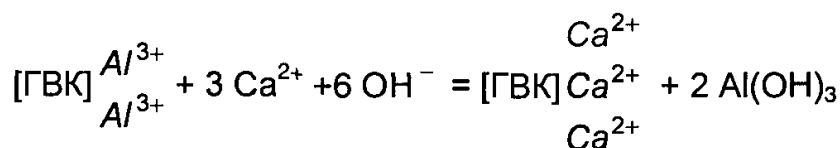
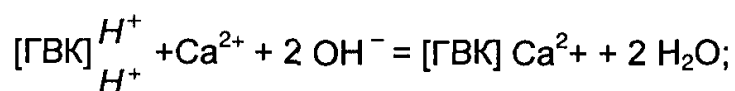
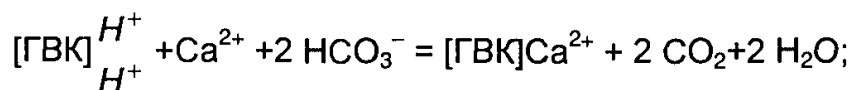
1. Основні поняття про актуальну (активну) кислотність ґрунту.
2. Фактори, що обумовлюють кислотність водної витяжки ґрунту.
3. Показники, що характеризують реакцію ґрунтового розчину.
4. Відмінність рН водної і рН сольової витяжки.
5. Вплив алюмінію на рослини та рН сольової витяжки.
6. Градацію кислотності ґрунту за показниками рН сольової витяжки.
7. Можливі показники вмісту алюмінію в ґрунті в мг.екв. на 100 г ґрунту.
8. Шкідливість алюмінію та чутливість сільськогосподарських культур до його вмісту в ґрунті.
9. Фактори, що впливають на гідролітичну кислотність (H_r) ґрунту.
10. Зв'язок H_r із ємністю поглинання та ступенем насичення основами ґрунтового вбирного комплексу.

11. Потребу у вапнуванні кислих ґрунтів.
 12. Склад обмінних катіонів у ґрунтах різних типів.
 13. Суть методу аналізу, який виконується.
- *уміти*:
1. Підготувати ґрунт, реактиви і посуд до проведення аналізу.
 2. Провести настройку рН-метра по буферним розчинам.
 3. Провести вимірювання досліджуваних об'єктів на рН-метрі.
 4. Підготувати фіксанали буферних розчинів.
 5. Розрахувати норму вапна за показниками агрохімічної картограми.
 6. Одержати прозорий фільтрат при визначенні вмісту рухомого алюмінію.
 7. Приготувати шкалу зразкових розчинів та побудувати калібрувальний графік.
 8. Провести фотоколориметрування.
 9. Визначити вміст алюмінію за графіком.
 10. Оформити результати у вигляді таблиці та провести розрахунки H_r .
 11. Розрахувати норму вапна.
 12. Провести титрування в умовах можливого випадку осаду оксидів заліза та алюмінію при визначенні суми ввібраних основ.
 13. Нейтралізувати шкідливу дію марганцю при титруванні трилоном Б.
 14. Скласти таблицю і провести розрахунки суми катіонів кальцію і магнію.

Визначення потреби у вапнуванні кислих ґрунтів

Вапнування – це засіб хімічної меліорації кислих ґрунтів, який здійснюють для підвищення їхньої родючості. Зниження шкідливої дії підвищеної кислотності на фізичні властивості, мікробіологічні процеси, гумусоутворення і на поживний режим ґрунту, біохімічні процеси в рослинах, на формування врожаю та його якості досягається внесенням у ґрунт вапна. При внесенні в ґрунт вапна карбонат кальцію (або магнію) під впливом CO_2 ґрунтового розчину перетворюється поступово в гідрокарбонат кальцію (або магнію), який дисоціює на іони Ca^{2+} і HCO_3^- . Частково гідрокарбонат кальцію гідролізує з утворенням $Ca(OH)_2$, який дисоціює на іони Ca^{2+} і OH^- .

Катіони кальцію витісняють з ґрунтового вбирного комплексу (ГВК) іони водню й алюмінію, які переходять у ґрунтовий розчин і нейтралізуються:



При цьому нейтралізуються також органічні і мінеральні кислоти ґрунтового розчину. Вільні іони тривалентного заліза й алюмінію, які при гідролізі в ґрунті можуть вивільнити іони водню, при вапнуванні утворюють гідроксиди.

При внесенні повної норми вапна нейтралізується актуальна й обмінна кислотність, знижується гідролітична кислотність, підвищується вміст кальцію в ґрунтовому розчині і ступінь насичення ґрунту основами. Ефективність вапнування залежить від того,

чи правильно визначено потребу в ньому і норму внесення вапна. Недостатнє або надмірне вапнування призводить до зменшення врожаю сільськогосподарських культур. При визначенні потреби у вапнуванні кислих ґрунтів враховують відношення культур до кислотності ґрунту, рН сольової витяжки, ступінь насичення основами, гранулометричний склад ґрунту.

В умовах інтенсивного землеробства при визначенні потреби у вапнуванні ґрунту слід враховувати також рівень хімізації господарства. Збільшення кількості внесення мінеральних добрив посилює вимивання кальцію з орного шару ґрунту і підвищує його кислотність. В Україні в районах Центрального Полісся на неудобренних ґрунтах з орного та підорного шарів вимивається 140–150 кг/га CaCO_3 , при внесенні 5,5–6 ц/га мінеральних добрив – 200–210 кг/га, при внесенні 11–12 ц/га – 300–310 кг/га. Для нейтралізації підкислюючої дії на 100 кг азотних добрив додатково вносять 80–100 кг CaCO_3 або на 1 кг азоту 2,5–3,5 кг вапна. Негативна дія азотних добрив підвищується при внесенні їх разом з калійними добривами. Внесення вапна в ґрунт не тільки знижує кислотність ґрунту, а й збагачує його кальцієм. Кальцій як іон-коагулятор позитивно впливає на стан ґрунтових колоїдів, поліпшуючи фізико-хімічні властивості ґрунту.

Для зниження кислотності ґрунту і зменшення площ кислих ґрунтів при вапнуванні треба вносити кальцію більше, ніж виноситься його з ґрунту. Потребу у вапнуванні ґрунтів залежно від величини рН сольової витяжки і ступеня насичення основами показано в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

**Потреба у вапнуванні ґрунтів залежно від рН
і ступеня насичення їх основами**

ґрунти					
мінеральні			торф'яні		
рН (KCl)	V, %	потреба у вапнуванні	рН (KCl)	V, %	потреба у вапнуванні
<4,5	<50	Сильна	<3,5	<35	Сильна
4,6–5,0	50–70	Середня	3,6–4,2	35–55	Середня
5,1–5,5	70–80	Слабка	4,3–4,8	55–65	Слабка
>5,5	>80–90	Відсутня для більшості культур	>4,8	>65	Відсутня

При вапнуванні ґрунту в сівозміні враховують те, як реагують на вапнування культури сівозміни, а також гранулометричний склад ґрунту. Одні культури (люцерна, конюшина, цукрові буряки, озима пшениця, ячмінь, кукурудза, горох, капуста, цибуля) для нормального росту і розвитку потребують близької до нейтральної і навіть слабко-лужної реакції ґрунтового розчину, інші (люпин, картопля, льон, чайний кущ, помідори) добре ростуть на слабко- і середньокислих ґрунтах.

Потребу у вапнуванні ґрунту визначають також за оптимальними значеннями рН і ступеня насичення основами для сівозміни залежно від культур (табл. 3.3); при досягненні певних значень рН і ступеня насичення основами потреба у вапнуванні відповідає.

Таблиця 3.3

Оптимальні значення рН (KCl) і ступеня насичення основами (V)

Грануло- метричний склад ґрунтів	Сівозміни									
	польові						кормові і прифермер- ські		овочево- кормові	
	з льоном		з травами, льоном, картоплею		з цукровими буряками і люцерною					
	рН	V, %	рН	V, %	рН	V, %	рН	V, %	рН	V, %
Піщані і супі- щані	—	70	5,4	80	6,0	90	5,8	85	6,0	90
Суглинкові і легкосуглин- кові	5,4	75	5,6	85	6,5	95	6,0	90	6,4	95
Глинисті й важкосуглин- кові	5,6	80	5,8	90	6,7	98	6,2	95	6,6	98

Норми вална визначають за величиною гідролітичної кислотності, оскільки вона найбільш повно характеризує кислотність ґрунту.

Визначення кислотності ґрунту

На ріст і розвиток рослин, мікробіологічні, хімічні й біохімічні процеси ґрунту великий вплив має реакція ґрунту. Від реакції ґрунту значною мірою залежить засвоєння рослинами поживних речовин ґрунту і добрив, мінералізація органічної речовини, ефективність внесених добрив, урожайність сільськогосподарських культур та його якість.

Хоч кислотні властивості водних розчинів визначає іон гідроксонію H_3O^+ , прийнято вживати символ H^+ замість H_3O^+ і говорити про іон водню, а не про іон гідроксонію.

Кислотність ґрунту зумовлюється іонами водню й алюмінію. При високій кислотності пригнічується ріст і розвиток конюшини, конопель, буряків, пшениці, люцерни, ячменю, капусти. Пригнічується також життєдіяльність нітрифікаторів і амоніфікаторів та інших корисних мікроорганізмів.

Слабокислу реакцію мають чорноземи вилуговані, чорноземи опідзолені та сірі лісові ґрунти, кислу чи сильнокислу – дерново-підзолисті ґрунти.

Розрізняють такі види кислотності: актуальну (або активну) і потенціальну. Актуальна кислотність – це кислотність ґрунтового розчину, зумовлена підвищеною концентрацією в ньому іонів водню порівняно з іонами гідроксилу. Ця кислотність створюється вугільною кислотою (H_2CO_3), водорозчинними органічними кислотами, які виділяються при розкладанні органічної речовини, і гідролітично кислими солями. Актуальна кислотність виражається величиною рН (від'ємний логарифм концентрації іонів водню в розчині). Реакцію ґрунтового розчину характеризують величиною рН водної витяжки.

Потенціальна кислотність зумовлена наявністю іонів водню та алюмінію в твердій фазі ґрунту в поглинутому стані. Вона поділяється на обмінну і гідролітичну кислотність.

Обмінна кислотність ґрунту зумовлена обмінно-поглинутими іонами водню й алюмінію, які можуть бути витіснені з ГВК катіонами нейтральних солей. Ґрунти, які мають

високу обмінну кислотність, характеризуються особливо несприятливими властивостями. Крім того, обмінна кислотність свідчить про значне збіднення ґрунту обмінними основами, заміщеними відповідно іонами водню та алюмінію. При внесенні на таких ґрунтах калійних добрив внаслідок поглинання іонів калію і витіснення іонів водню та алюмінію із вбирного комплексу може значно підвищитись кислотність ґрунту, що негативно впливає на формування врожаю.

Особливо шкідливою є обмінна кислотність, зумовлена обмінним алюмінієм, що токсичний для більшості культур. Найменш стійкі проти алюмінію рослини, в яких він надходить до точок росту. При надлишку алюмінію затримується розвиток кореневої системи, де в основному накопичується алюміній, знижується кількість корневих волосків, скорочується активна поверхня коренів, погіршується надходження поживних речовин у рослини. Надлишок алюмінію в рослинах порушує також обмін речовин, знижує продуктивність і якість урожаю.

Обмінна кислотність виражається в міліграм-еквівалентах на 100 г ґрунту і величиною рН сольової витяжки. За показниками рН сольової витяжки визначають ступінь кислотності ґрунту.

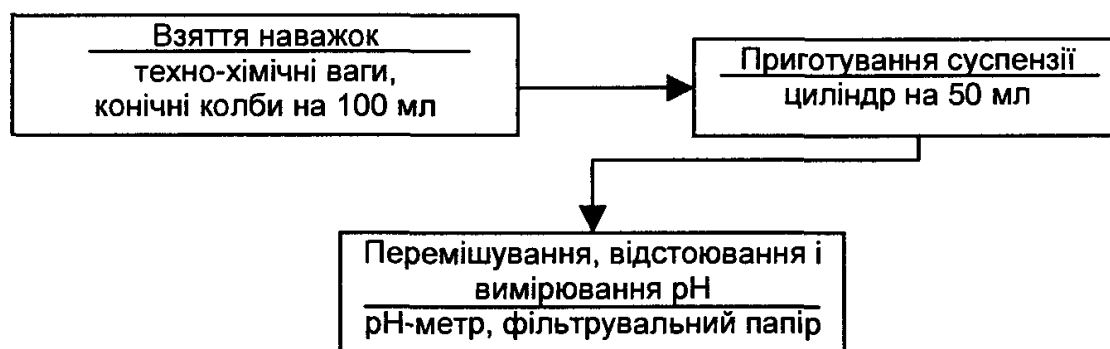
Гідролітична кислотність зумовлена менш рухливими іонами водню, які важче заміщуються катіонами ґрунтового розчину, ніж ті, що характеризують обмінну кислотність. Гідролітична кислотність виявляється при взаємодії ґрунту з гідролітично лужним розчином солі CH_3COONa . При дії лужного розчину на ґрунтовий комплекс витісняються іони водню H^+ , міцніше зв'язані з ґрунтовим комплексом, а тому їх виділяється значно більше, ніж при дії на ґрунт розчину нейтральної солі.

Гідролітична кислотність характеризує повну кислотність ґрунту, оскільки вона включає всю потенціальну й актуальну кислотність. Гідролітична кислотність виражається в міліграм-еквівалентах на 100 г ґрунту. За гідролітичною кислотністю визначають норму вапна для вапнування кислих ґрунтів.

Для характеристики всіх ґрунтів визначають рН водної витяжки; для ґрунтів, ненасичених основами, визначають рН сольової витяжки, обмінну і гідролітичну кислотність. Ці показники використовують для визначення потреби у вапнуванні кислих ґрунтів. Найчастіше рН визначають за допомогою приладів рН-метрів. При визначенні обмінної кислотності застосовують метод Соколова, гідролітичної кислотності – метод Каппена.

Визначення рН водної витяжки

Технологічна карта



Суть методу. Іони водню вільних кислот вилучають дистильованою водою при співвідношенні ґрунту до води 1:2,5 для мінеральних і 1:25 для торф'яних ґрунтів. Активність водню у витяжці визначають потенціометричним методом.

Прилади та реактиви. рН-метр, буферні розчини, 0,05 М розчин тетраоксалату калію ($12,7 \text{ г } \text{KHz}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм до 1 л 0,1 М розчином біфталату калію ($20,42 \text{ г } \text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм до 1 л), 0,1 М розчин гідроксиду натрію (4 г NaOH розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм до 1 л), 0,1 М розчин дигідрофосфату калію ($13,61 \text{ г } \text{KH}_2\text{PO}_4$ розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм до 1 л), 0,2 М розчин борної кислоти ($12,36 \text{ г } \text{H}_3\text{BO}_3$ розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм до 1 л), 0,1 М розчин бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($24,73 \text{ г } \text{H}_3\text{BO}_3$ змішують з 100 мл 1 н. розчину NaOH і доводять об'єм дистильованою водою до 1 л; 0,05 М розчин готують з 0,1 М), 0,1 М розчин дигідрофосфату натрію ($17,91 \text{ г } \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм до 1 л), розчин соляної кислоти.

Буферні суміші: тетраоксалату калію, 0,05 М розчин з рН = 1,68 при 20°C. 50 мл розчину біфталату калію доводять дистильованою водою до 100 мл, рН = 4,04; 0,4 мл оксиду гідроксиду натрію і 50 мл біфталату калію доводять дистильованою водою до 100 мл, рН = 5,0; 23,8 мл гідроксиду натрію і 50 мл біфталату калію доводять водою до 100 мл, рН = 6,0; 45,45 мл гідроксиду натрію і 25 мл фосфату калію доводять водою до 100 мл, рН = 6,86, 0,6 мл соляної кислоти і 99,4 мл тетраборату натрію (0,05 М розчин, рН = 9,22).

Хід аналізу. рН-метр підготовляють до роботи згідно з інструкцією, налаштовують за допомогою буферних розчинів з рН, що дорівнюють 4,04, 6,86, 9,22. Беруть 20 г повітряно-сухого ґрунту, переносять у конічну колбу місткістю 100 мл, приливають 50 мл дистильованої води, добре збовтують і залишають відстоюватись на ніч до повного осадження ґрунту і освітлення розчину. У розчин обережно, щоб не сколотити розчин, занурюють електроди рН-метра і вимірюють величину рН водної витяжки.

Визначення рН сольової витяжки

Суть методу полягає у витісненні обмінних іонів водню H^+ і Al^{3+} 1 н. розчином KCl (рН = 5,5...6) при співвідношенні ґрунту до розчину 1:2,5 для мінеральних ґрунтів і 1:25 для торф'яних з наступним вимірюванням активності іонів водню потенціометричним методом.

В методиці визначення рН сольової витяжки використані матеріали ГОСТу 26483.

Прилади та реактиви. рН-метр, 1 н. розчин хлориду калію, фіксанали буферних розчинів.

Хід аналізу. рН-метр підготовляють до роботи згідно з інструкцією. Налаштовують рН-метр за допомогою буферних розчинів з рН, що дорівнюють 4,01, 6,86, 9,18. Беруть 20 г ґрунту, переносять у склянку на 100 мл і наливають 50 мл 1 н розчину хлориду калію. Вміст склянки збовтують 1 хв і залишають стояти на ніч. Потім, не збовтуючи розчину, занурюють у нього скляні електроди і за допомогою рН-метра визначають величину рН сольової витяжки. Щоб встановити ступінь кислотності ґрунту, користуються табл. 3.4.

Таблиця 3.4

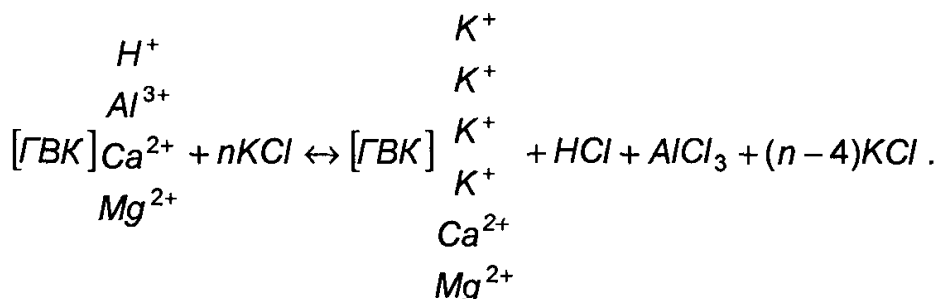
Ступінь кислотності ґрунту залежно від рН сольової витяжки

Ступінь кислотності	рН сольової витяжки	Ступінь кислотності	рН сольової витяжки
Дуже сильноокислі	<4	Слабкокислі	5–5,5
Сильноокислі	4–4,5	Близькі до нейтральних	5,5–6
Середньоокислі	4,5–5	Нейтральні	>6

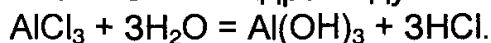
Визначення в ґрунті обмінної кислотності і рухомого алюмінію за методом Соколова

Метод застосовують для визначення обмінної кислотності та рухомого алюмінію в підзолистих і опідзолених ґрунтах.

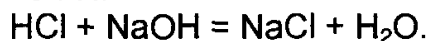
Суть методу. Із ГВК витісняють іони водню H^+ й алюмінію Al^{3+} , обробляючи ґрунт 1 н. розчином нейтральної солі (KCl):



У розчині утворюються соляна кислота і хлорид алюмінію, який гідролітично розкладається з утворенням соляної кислоти і гідроксиду алюмінію:



Загальну обмінну кислотність, зумовлену іонами водню й алюмінію, визначають титруванням 0,01 н. розчином NaOH:



Після осадження у витяжці алюмінію фторидом натрію визначають кислотність, спричинену тільки поглинутими іонами водню H^+ . Після взаємодії алюмінію з фторидом натрію утворюється нейтральна комплексна сіль – креоліт Na_3AlF_6 , яка випадає в осад:



За різницею між загальною обмінною кислотністю і кислотністю, зумовленою іонами водню, визначають вміст рухомого алюмінію в ґрунті.

Реактиви. 1 н. розчин хлориду калію (74,56 г KCl розчиняють у дистильованій воді й доводять об'єм розчину в мірній літровій колбі до риски; 1 н. розчин KCl повинен мати рН = 5,5...6, при інших значеннях рН доливанням розбавлених HCl або KOH реакцію розчину доводять до потрібної), 3,5%-й розчин фториду натрію (3,5 г NaF розчиняють в 96,5 мл води, вільної від CO_2 ; рН розчину має дорівнювати 8; в іншому випадку рН розчину доводять до цієї ж величини приливанням 0,1 н. розчину NaOH або HCl), фенолфталеїн, бромтимоловий синій.

Визначення загальної обмінної кислотності.

Хід аналізу. 100 г ґрунту вміщують в колбу на 500 мл. Приливають 250 мл 1 н. розчину KCl і збовтують протягом 1 год. Для торф'яних ґрунтів співвідношення ґрунту до розчину беруть 1:5. Збовтування суспензії можна замінити кип'ятінням протягом

5 хв. Після цього витяжку фільтрують крізь беззольний складчастий фільтр. 50 мл фільтрату переносять у колбу або хімічний стакан, кип'ятять протягом 5 хв для видалення CO_2 і титрують у гарячому стані 0,01 н. розчином NaOH у присутності 3–5 крапель фенолфталеїну до слабо-рожевого забарвлення. Кількість 0,01 н. розчину NaOH , витраченого на титрування 50 мл витяжки, характеризує загальну обмінну кислотність у масі ґрунту, що припадає на об'єм фільтрату.

Обмінну кислотність (x), в мг-екв на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$x = \frac{a \cdot 0.01 \cdot 100}{m},$$

де a – кількість точно 0,01 н. розчину NaOH , витраченого на титрування витяжки, мл; m – розрахункова маса ґрунту, г; 0,01 – нормальність лугу для перерахунку результатів аналізу, мг-екв (1 мл нормального розчину містить 1 мг-екв); 100 – для перерахунку на 100 г ґрунту.

Якщо для титрування беруть 50 мл витяжки, то формула матиме вигляд:

$$x = a \cdot 0,05.$$

Визначення обмінної кислотності, зумовленої іонами водню H^+ .

Хід аналізу. 50 мл витяжки переносять у колбу (для ґрунтів легкого гранулометричного складу беруть 100 мл витяжки), кип'ятять протягом 5 хв для видалення CO_2 і доливають 3 мл 3,5%-го розчину фториду натрію для зв'язування алюмінію. Після охолодження витяжку титрують 0,01 н. розчином NaOH у присутності 3–5 крапель фенолфталеїну до слабо-рожевого або до синього забарвлення з бромтимоловим синім. При цьому розчину лугу витрачається менше, ніж при визначенні загальної обмінної кислотності. Якщо проводять аналіз ґрунту, який не містить рухомого алюмінію, то результати першого і другого титрувань мають бути однаковими.

Кількість лугу, витраченого на титрування 50 (100) мл витяжки, відповідає вмісту в ній іонів водню без алюмінію.

Обмінну кислотність, зумовлену іонами водню H^+ (X_1 в міліграм-еквівалентах на 100 г ґрунту), визначають за формулою для обчислення загальної обмінної кислотності.

Визначення вмісту алюмінію в ґрунті. Вміст алюмінію (A), в мг-екв на 100 г ґрунту, визначають за формулою:

$$A = X - X_1,$$

де X – загальна обмінна кислотність, зумовлена іонами водню й алюмінію, мг-екв на 100 г ґрунту; X_1 – обмінна кислотність, зумовлена тільки іонами водню, мг-екв на 100 г ґрунту.

Вміст алюмінію виражають також в міліграмах на 100 г ґрунту; вміст алюмінію в міліграмах на 100 г ґрунту визначають за формулою:

$$A = (X - X_1) \cdot 9,$$

де 9 – еквівалентна маса алюмінію, г.

Вміст алюмінію в дерново-підзолистих ґрунтах коливається від 0,9 до 21 мг на 100 г ґрунту. Рухомість алюмінію залежить від кислотності. Найвища його рухомість при рН сольової витяжки, що дорівнює 4,5–5.

Найбільш чутливі до алюмінію такі культури: цукрові й столові буряки, конюшина, люцерна, озима пшениця, жито. Ріст і розвиток їх пригнічуються при вмісті рухомого алюмінію 1–2 мг на 100 г ґрунту. При кількості його більш, як 2 мг на 100 г ґрунту конюшина і люцерна випадають. Малочутливі до алюмінію люпин, кукурудза, просо, гречка, картопля, середньочутливі – горох, льон, соняшник, просо, ячмінь.

Визначення обмінних катіонів кальцію і магнію трилонометричним методом

У верхніх горизонтах ґрунтів міститься від 0,7 до 9,28% СаО. Розподіл кальцію по ґрунтовому профілю залежить від вмісту карбонатів у ґрунотворній породі. У некарбонатних ґрунтах вміст кальцію в верхніх горизонтах більший, ніж у нижніх, що пояснюється його біологічним нагромадженням; в карбонатних ґрунтах, навпаки, кальцію більше в нижніх горизонтах, ніж у верхніх, що пояснюється великим вмістом його в материнських породах.

Магнію в верхніх горизонтах ґрунтів міститься від 0,5 до 2,3% MgO. У некарбонатних ґрунтах магнію менше, ніж у карбонатних, в яких він нагромаджується у вигляді магнезиту MgCO_3 або доломіту $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

Значна кількість кальцію і магнію входить у ГВК і в процесі живлення рослин може обмінюватися на інші катіони, наприклад водню.

Суть методу. Метод полягає в витісненні обмінних кальцію і магнію з ГВК 1 н. розчином NaCl. У витяжці, яка не потребує спеціальної підготовки, кальцій і магній визначають за допомогою трилону Б. Він має властивість давати стійкі комплексні сполуки з іонами двовалентних металів, в тому числі з кальцієм і магнієм.

За кількістю трилону Б, витраченого на зв'язування кальцію і магнію, обчислюють вміст їх у витяжці. Титрування розчину трилоном Б проводять у присутності індикатора хромогену чорного, який у точці еквівалентності змінює забарвлення від вишнево-червоного до голубого.

Для того, щоб уникнути шкідливої дії іонів марганцю при визначенні кальцію і магнію, додають солянокислий розчин гідроксиламіну. Він перешкоджає утворенню оксиду марганцю (IV), який заважає при титруванні. При визначенні кальцію і магнію заважають також іони міді та інших важких металів. Для зв'язування їх у витяжку кидають кілька кристаликів діетилдитіокарбамату натрію.

При визначенні тільки кальцію використовують індикатор мурексидамонійну сіль одноосновної пурпурової кислоти. З іонами кальцію аніон пурпурової кислоти в лужному середовищі утворює комплекс, забарвлений у червоний колір. Цей комплекс менш стійкий, ніж сполуки кальцію з трилоном Б, і при титруванні руйнується, при цьому в точці еквівалентності забарвлення різко змінюється від червоного до бузкового.

Вміст магнію визначають за різницею між сумою вмісту кальцію й магнію і вмістом кальцію.

Реактиви 1 н. розчин хлориду натрію (58,5 г NaCl розчиняють у мірній колбі на 1 л і доводять водою до риски), аміачний буфер (70 г NH_4Cl розчиняють у невеликій кількості води в мірній колбі на 1 л, потім доливають 570 мл 25%-го розчину NH_4OH і об'єм доводять до риски водою), діетилдитіокарбамат, індикатори – хромоген чорний і мурексид (у ступці розтирають 5 г індикатора з 95 г NaCl або KCl до однорідного забарвлення суміші), 5%-й водний розчин солянокислого гідроксиламіну ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), 0,5 н. розчин карбонату натрію, 0,05 н. розчин трилону Б (9,3 г трилону Б розчиняють в 1 л дистильованої води).

Хід аналізу. Добування витяжки. 2,5 г ґрунту вміщують у склянку місткістю 200–250 мл і промивають (декантацією) 1 н. розчином NaCl ($\text{pH} = 6,5$) в мірну колбу на 250 мл до від'ємної реакції на кальцій. Об'єм у колбі доводять водою до риски і перемішують. У витяжці кальцій і магній визначають за допомогою трилону Б.

Визначення суми обмінного кальцію і магнію. Піпеткою беруть 50 мл витяжки, переносять в конічну колбу місткістю 250 мл і розбавляють водою приблизно до 100 мл.

Розчин нагрівають до 60–70°C і додають для створення лужної реакції 5 мл аміачного буферного розчину, кілька кристаликів діетилдитіокарбамату натрію, 1–2 мл 5%-го розчину солянокислого гідроксиламіну, 10–15 мг (на кінчику шпателя) індикатора хромогену чорного. Потім титрують 0,05 н. розчином трилону Б при енергійному перемішуванні розчину до переходу забарвлення від вишнево-червоного через фіолетово-синє до голубого в точці еквівалентності. При додаванні надлишку трилону Б забарвлення не змінюється. Тому титрування рекомендується проводити в присутності заздалегідь відтитрованої проби для того, щоб знати початок зміни забарвлення витяжки.

Суму кальцію і магнію (S), в мг-екв на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$S = \frac{a \cdot 0,05 \cdot K \cdot 100}{m},$$

де a – кількість трилону Б, витраченого на титрування, мл; 0,05 – нормальність трилону Б; K – поправка до титру трилону Б; 100 – для перерахунку результатів аналізу на 100 г ґрунту; m – розрахункова маса ґрунту, г.

Визначення обмінного кальцію. 50 мл витяжки переносять у конічну колбу на 250 мл і розбавляють водою приблизно до 100 мл. Додають 2 мл 0,5 н. розчину Na_2CO_3 для того, щоб запобігти одночасному випаданню в осад і кальцію, і магнію. При цьому кальцій випадає в осад у вигляді CaCO_3 , який під час титрування трилоном Б розчиняється. Завдяки цьому виключається можливість випадання одночасно в осад кальцію разом з $\text{Mg}(\text{OH})_2$ і забезпечується повнота визначення кальцію в присутності магнію. Потім додають 2 мл 2 н. розчину NaOH , кілька кристаликів діетилдитіокарбамату натрію, 1–2 мл 50%-го розчину солянокислого гідроксиламіну, 10–15 мг (на кінчику шпателя) індикатора мурексиду і титрують при енергійному перемішуванні 0,05 н. розчином трилону Б до переходу яскраво-пурпурового забарвлення до бузкового. При додаванні надлишку трилону Б забарвлення не змінюється, тому титрування краще проводити з "свідком". Вміст кальцію (Ca), в мг-екв на 100 г ґрунту, розраховують за формулою:

$$\text{Ca} = \frac{a \cdot 0,05 \cdot K \cdot 100}{m},$$

де a – кількість трилону Б, витраченого на титрування кальцію, мл; 0,05 – нормальність розчину трилону Б; K – поправка до титру трилону Б; 100 – для перерахунку результатів аналізу на 100 г ґрунту; m – розрахункова маса ґрунту, г.

Визначення обмінного магнію. Вміст магнію в міліграм-еквівалентах на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{Mg} = S - \text{Ca},$$

де S – сума кальцію і магнію, мг-екв на 100 г ґрунту; Ca – вміст кальцію, мг-екв на 100 г ґрунту.

Визначення вмісту рухомого алюмінію

Суть методу. Метод ґрунтується на утворенні забарвленого комплексу алюмінію з хромазуолом і колориметруванні розчину. Вплив заліза усувають відновленням його до двовалентного стану аскорбіновою кислотою. Для створення слабкокислої реакції ($\text{pH} = 5,8$), оптимальної для виникнення забарвлення, використовують ацетатний буфер.

В методиці визначення вмісту рухомого алюмінію використані матеріали ГОСТу 26485.

Реактиви. 0,02%-й розчин аскорбінової кислоти (0,2 г реактиву розчиняють у 1 л дистильованої води; розчин готують у день проведення аналізу); запасний забарвлюючий розчин (326 г CH_3COONa розчиняють приблизно у 800 мл дистильованої води, додають 5 мл льодяної оцтової кислоти, в отриманій буферній суміші розчиняють 1 г хромазуролу і доливають розчин дистильованою водою до 1 л; після відстоювання протягом 1 доби розчин фільтрують; зберігають у посудині з темного скла протягом 1 міс.); робочий забарвлюючий розчин (змішують запасний забарвлюючий розчин і дистильовану воду у співвідношенні 8 : 92; реактив готують у день виконання аналізу); вихідний зразковий розчин (0,450 г металічного алюмінію зважують з точністю до 0,001 г, вміщують у мірну колбу на 500 мл, доливають 10 мл HCl (1:1) і після закінчення бурхливого виділення бульбашок водню нагрівають на водяній бані до повного розчинення алюмінію; розчин охолоджують і доводять дистильованою водою до риски; отриманий розчин містить 0,1 мг-екв/мл алюмінію); робоча шкала зразкових розчинів (робочий зразковий розчин готують розбавлянням вихідного в 10 разів 1 н. розчином KCl ; цей розчин містить 0,01 мг-екв/мл алюмінію, відповідає 2,5 мг-екв/мл алюмінію на 100 г ґрунту; у мірні колби на 100 мл відмірюють робочий зразковий розчин в об'ємах, зазначених у табл. 3.5; розчин доливають до 100 мл 1 н. розчином KCl); з отриманих зразкових розчинів беруть аліквоти забарвлюють їх так само, як і аналізовані ґрунтові витяжки; калібрувальний графік будують, відкладаючи на осі абсцис вміст алюмінію, а на осі ординат – оптичну густину розчинів.

Таблиця 3.5

Об'єми робочого зразкового розчину для приготування розчинів порівняння

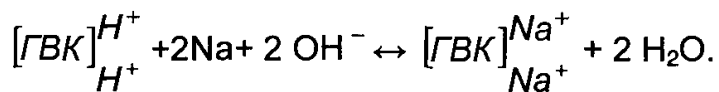
Показник	Номер колби								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Об'єм зразкового розчину, мл	0	2	4	6	8	12	16	20	24
Вміст Al, мг-екв/100 г ґрунту	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60

Хід аналізу. До 1 мл 1 н. витяжки KCl доливають 25 мл 0,02%-го розчину аскорбінової кислоти, перемішують, додають 25 мл робочого забарвлюючого розчину, знову перемішують. Фотоколориметрування проводять у кюветі з товщиною світлопоглинаючого шару 1 см при жовто-зеленому світлофільтрі (545 нм) не раніш, ніж через 10 хв і не пізніш, ніж через 30 хв після забарвлення. Оптичну густину вимірюють відносно "нульового" розчину зразкової шкали. Вміст рухомого алюмінію в аналізованому ґрунті знаходять за калібрувальним графіком.

**Визначення гідролітичної кислотності
за методом Каппена**

Суть методу. Гідролітичною називають кислотність, зумовлену взаємодією ґрунту з розчином гідролітично лужної солі CH_3COONa . Як сіль сильної основи і слабкої кислоти CH_3COONa у водних розчинах гідролізує з утворенням іонів OH^- . Реакція відбувається до утворення слабкодисоційованої сполуки – оцтової кислоти. Водень ГВК реагує з іонами OH^- , утворюючи воду, а натрій заміщає водень. Це призводить до

зміщення рівноваги гідролізу вправо й утворення додаткової кількості оцтової кислоти, яка еквівалентна кількості натрію, витраченому на витіснення водню:



Кількість оцтової кислоти, що утворилася, визначають після титрування лугом. Слід зазначити, що в умовах лужного середовища в розчин переходять не тільки іони водню обмінної кислотності, а й іони водню, міцніше зв'язані з колоїдним комплексом ґрунту. Тому гідролітична кислотність – це сума актуальної й потенціальної кислотності. Експериментально встановлено, що при одноразовій обробці ґрунту CH_3COONa іони водню витісняються не повністю. Величина гідролітичної кислотності в 1,75 раза більша.

Результати визначення використовують при обчисленні величини ємності вбирання кислих ґрунтів, для встановлення норм вапна при вапнуванні, при визначенні ефективного використання фосфоритного борошна.

В методиці визначення гідролітичної кислотності використані матеріали ГОСТу 26212.

Реактиви. 1 н. розчин ацетату натрію (136 г CH_3COONa х $3\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у мірній літровій колбі і водою доводять до риски, перемішують і перевіряють рН. Добутий реактив (беруть пробу 20 мл) від однієї краплі фенолфталеїну має давати слабо-рожеве забарвлення, що відповідає рН=8,2. Якщо реактив не забарвлюється, до нього доливають 1 н. розчин NaOH доти, поки від однієї краплі фенолфталеїну не з'явиться слабо-рожеве забарвлення. Якщо приготовлений розчин забарвлюється в інтенсивно рожевий колір, то до нього додають 10%-й розчин CH_3COOH , поки інтенсивно-рожеве забарвлення не перейде в слабо-рожеве. рН вихідного розчину доводять до величини 8,2 тому, що саме ця величина рН відповідає зміні забарвлення фенолфталеїну. рН 1 н. розчину CH_3COONa теоретично дорівнює 9,5. Приготовлений реактив можна зберігати не більш як 3 доби), 1%-й розчин фенолфталеїну, 0,1 н. розчин гідроксиду натрію.

Хід аналізу. 40 г ґрунту переносять у колбу місткістю 250–300 мл, приливають 100 мл 1 н. розчину CH_3COONa . Вміст колби збовтують 1 год і розчин фільтрують крізь сухий складчастий фільтр (біла стрічка).

Перед фільтруванням вміст колби збовтують і переносять на фільтр якомога більшу частину ґрунту. Перші каламутні порції фільтрату відкидають. Якщо фільтрат і далі залишається каламутним, то його фільтрують знову крізь той самий фільтр.

Піпеткою беруть 50 мл фільтрату і переносять у колбу на 200 мл; додають 2–3 краплі фенолфталеїну і титрують 0,1 н. розчином їдкого натру до слабо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1 хв. Якщо фільтрат жовтий, то титрування здійснюють у присутності "свідка" – заздалегідь відтитрованої проби.

Величину гідролітичної кислотності (Н), в мг-екв на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

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

де a – кількість точно 0,1 н. розчину NaOH , витраченого на титрування, мл; 1,75 – поправочний коефіцієнт на неповноту витіснення іонів водню при одноразовій обробці ґрунту CH_3COONa ; 100 – для перерахунку на 100 г ґрунту; 10 – для перерахунку кількості

11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 10

1. *Journal of Management Studies*, 1997, 34, 1, 1-14.

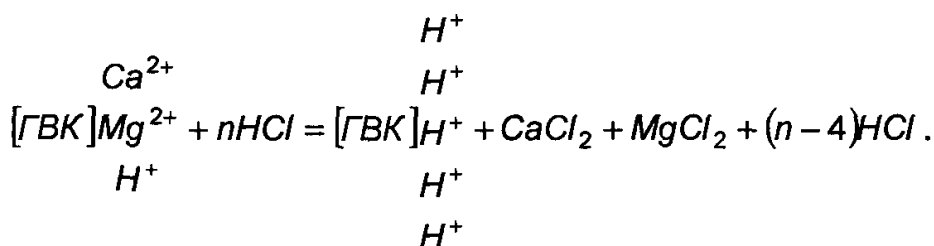
Прилади і реактиви. рН-метр, мішалка для перемішування ґрунту з розчином, 1 н. розчин ацетату натрію, буферні розчини для настроювання рН-метра (готують із фіксаналів).

Настроюють рН-метр щодня перед роботою за трьома буферними розчинами з рН, що дорівнюють 4,01; 6,86; 9,18. Під час роботи налаштування приладу періодично контролюють за буферним розчином з рН = 6,86. Величину рН вимірюють скляними

11. 12. 13. 14. 15.

1. *Journal of the American Medical Association*, 1997; 278: 1039-1044.

11



При одноразовій обробці ґрунту кислотою в розчин переходять не всі ввібрані основи, до того ж частина кислоти витрачається на побічні реакції, тому на кислих підзолистих і дерново-підзолистих ґрунтах результати цього методу дають завищені ре-

1. *Journal of the American Medical Association*, 1997; 277: 1039-1043.

1. *Journal of the American Medical Association*, 1997; 277: 1039-1043.

Розрахунок гідролітичної кислотності

рН	рН (соті частки)									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
	гідролітична кислотність, мг-екв на 100 г ґрунту									
6,0	17,30	16,90	16,60	16,20	15,80	15,50	15,20	14,90	14,50	14,20
6,1	13,90	13,60	13,30	13,10	12,80	12,50	12,20	12,00	11,70	11,50
6,2	11,20	11,00	10,80	10,50	10,30	10,10	9,84	9,64	9,44	9,23
6,3	9,04	8,83	8,65	8,45	8,28	8,11	7,92	7,76	7,59	7,41
6,4	7,28	7,11	6,97	6,81	6,69	6,53	6,38	6,25	6,11	5,98
6,5	5,85	5,73	5,61	5,48	5,37	5,25	5,14	5,03	4,92	4,82
6,6	4,71	4,61	4,52	4,42	4,32	4,23	4,14	4,05	3,96	3,82
6,7	3,79	3,71	3,63	3,56	3,48	3,40	3,33	3,26	3,19	3,13
6,8	3,05	2,99	2,92	2,86	2,80	2,74	2,68	2,62	2,57	2,52
6,9	2,46	2,41	2,35	2,31	2,25	2,21	2,16	2,11	2,07	2,02
7,0	1,98	1,94	1,90	1,86	1,82	1,78	1,74	1,70	1,67	1,63
7,1	1,60	1,56	1,53	1,50	1,46	1,43	1,40	1,37	1,34	1,31
7,2	1,28	1,26	1,23	1,20	1,18	1,15	1,13	1,10	1,08	1,06
7,3	1,03	1,01	0,99	0,97	0,95	0,93	0,91	0,89	0,87	0,85
7,4	0,83	0,81	0,80	0,78	0,76	0,75	0,73	0,72	0,70	0,68
7,5	0,67	0,66	0,64	0,63	0,61	0,60	0,59	0,58	0,56	0,55
7,6	0,54	0,53	0,52	0,51	0,49	0,48	0,47	0,46	0,45	0,44
7,7	0,43	0,43	0,42	0,41	0,40	0,39	0,38	0,37	0,37	0,36
7,8	0,35	0,34	0,33	0,33	0,32	0,31	0,31	0,30	0,29	0,29
7,9	0,28	0,28	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23
8,0	<0,23	<0,23	–	–	–	–	–	–	–	–

Хід аналізу. 20 г (для підзолистих ґрунтів) або 10 г (для чорноземних) ґрунту переносять у колбу місткістю 250 мл і приливають 100 мл 0,1 н. розчину соляної кислоти. Вміст колби збовтують протягом 1 год і залишають відстоюватися на 24 год. Потім фільтрують крізь сухий складчастий фільтр, переносячи якомога більшу кількість ґрунту на фільтр. Перші каламутні порції фільтрату відкидають. 50 мл прозорого фільтрату переносять у колбу на 200 мл. Для видалення CO₂ фільтрат кип'ятять на електричній плитці 3–5 хв. Гарячий розчин титрують у присутності двох крапель фенолфталеїну 0,1 н. розчином їдкого натру до появи слабо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1 хв.

Титрування іноді ускладнюється тим, що випадає осад оксидів заліза й алюмінію, які переходять у розчин в результаті руйнуючої дії соляної кислоти на алюмосилікатну частину ГВК. У цьому випадку осаду дають осісти на дно і перевіряють забарвлення прозорої рідини над осадом.

Суму ввібраних основ (S), в мг-екв на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$S = \frac{aT_1 - bT_2 \cdot 100 \cdot 0,1}{m},$$

де *a* – кількість 0,1 н. розчину HCl, яку брали для витіснення основ, мл; *T*₁ – поправка до титру цієї кислоти; *b* – кількість 0,1 н. розчину NaOH, витраченого на титрування надлишку HCl, мл; *T*₂ – поправка до титру NaOH; 100 – коефіцієнт для перерахунку на

100 г ґрунту; 0,1 – коефіцієнт для перерахунку в міліграм-еквіваленти; m – розрахована маса ґрунту, г.

Визначення ступеня насичення ґрунту основами

Ступінь насичення ґрунту основами – це відношення суми поглинутих основ до ємності поглинання катіонів ґрунтом, виражене в процентах. Ступінь насичення основами визначають для характеристики кислих ґрунтів.

Для встановлення ступеня насичення ґрунту основами визначають суму поглинутих основ і гідролітичну кислотність. Сума цих величин характеризує загальну ємність поглинання. Ступінь насичення ґрунту основами (V), в процентах, обчислюють за формулою:

$$V = \frac{S \cdot 100}{S + H_2},$$

де S – сума поглинутих основ, мг-екв на 100 г ґрунту; H_2 – гідролітична кислотність, мг-екв на 100 г ґрунту; 100 – для перерахунку в проценти.

Показники ступеня насичення ґрунту основами використовують при визначенні потреби у вапнуванні кислих ґрунтів. При однаковій величині гідролітичної кислотності потреба у вапнуванні більша для ґрунтів з меншим ступенем насичення основами.

За ступенем насичення основами можна визначити, яку частку ємності поглинання становлять іони водню (ступінь ненасичення основами).

Приклад. Якщо ступінь насичення основами становить 75%, то ненасичення основами дорівнює $(100 - 75)$ 25%.

Визначення вбирної здатності ґрунту

Обмінно-вбирна здатність ґрунту – це здатність його утримувати на поверхні своїх часточок іони, які можуть еквівалентно обмінюватися. Вона характеризується ємністю поглинання катіонів ґрунтом, що є сумою обмінних катіонів.

Носіями обмінно-вбирної здатності ґрунту є його колоїди, як органічні, так і мінеральні. До органічних колоїдів належать в основному гумусові речовини, до мінеральних – глини. До складу перегною входять карбоксильні групи і фенольні гідроксили, які здатні обмінювати іони водню на інші катіони. Мінеральна колоїдна фракція ґрунтів, до яких належать часточки з діаметром менш як 2 мк, включають три групи глинистих мінералів: каолініту, монтморилоніту і гідрослюд. Глинистим мінералам властиве заміщення в кристалічній решітці одних іонів на інші. Гумус здатний обмінно поглинати приблизно в 10 разів більше катіонів, ніж однакова маса колоїдів мінералів глини.

Ємність поглинання залежить від хімічного складу і властивостей високодисперсних сполук, які входять до ГВК; вона в основному змінюється разом із зміною ступеня дисперсності і вмісту гумусу в ґрунтах, а також із зміною реакції середовища. При збільшенні лужності ємність поглинання збільшується, а при збільшенні кислотності – зменшується.

Потенціал-визначаючими іонами у глинистих мінералів є іони OH^- і лише частково іони H^+ , що зумовлює від'ємний знак їхнього заряду. Гумус також має від'ємний заряд. Тому і ґрунт в цілому заряджений від'ємно, що зумовлює здатність його до обмінного поглинання катіонів.

Обмінно-вбирна здатність ґрунту має велике значення для живлення рослин і застосування добрив. Обмінно-поглинуті ґрунтом іони Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ є важливим

резервом поживних речовин для рослин. Такі іони не вимиваються з ґрунту водою, не втрачаються тоді, коли поле не зайнято сільськогосподарськими культурами. Проте іони порівняно легко мобілізуються рослинами внаслідок переведення обмінно-поглинутих іонів з твердої фази в розчин. Обмінні реакції між розчином і твердою фазою ґрунту відбуваються завдяки наявності в ньому розчинених солей та електролітів. Катіони розчину обмінюються в еквівалентному відношенні на катіони, поглинуті ґрунтом.

Перетворення в ґрунті добрив, зокрема азотних і калійних, значною мірою залежить від процесів обмінного поглинання ґрунту. Різні ґрунти відрізняються не тільки ємністю поглинання, а й складом поглинутих катіонів, що значно впливає на фізичні й хімічні властивості ґрунту, на умови росту сільськогосподарських культур та дію добрив. Від увібраних ґрунтом катіонів значною мірою залежить склад ґрунтового розчину.

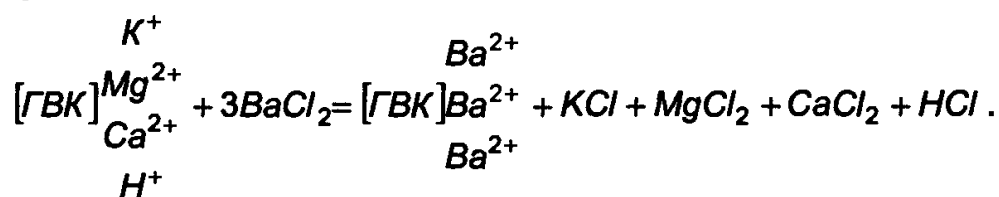
У більшості ґрунтів серед обмінно-поглинутих катіонів переважають іони Ca^{2+} , друге місце займають іони Mg^{2+} , в деяких ґрунтах у вбирному стані в значній кількості містяться іони H^+ , а також іони Al^{3+} . Проте в ґрунтах знаходиться менше увібраних іонів Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Величина ємності поглинання коливається залежно від типу ґрунту, наприклад від 5–10 мг-екв (підзолисті), 10–20 (сірі лісові), 20–30 (чорноземи глибокі), до 30–40 мг-екв на 100 г ґрунту (чорноземи звичайні).

Методи визначення ємності поглинання ґрунту здебільшого ґрунтуються на принципі заміщення всіх обмінних катіонів на один катіон з наступним витісненням його в розчин іншим катіоном. Про ємність поглинання ґрунту роблять висновок за кількістю витісненого катіона або за зміною концентрації катіона, яким заміщують поглинуті катіони.

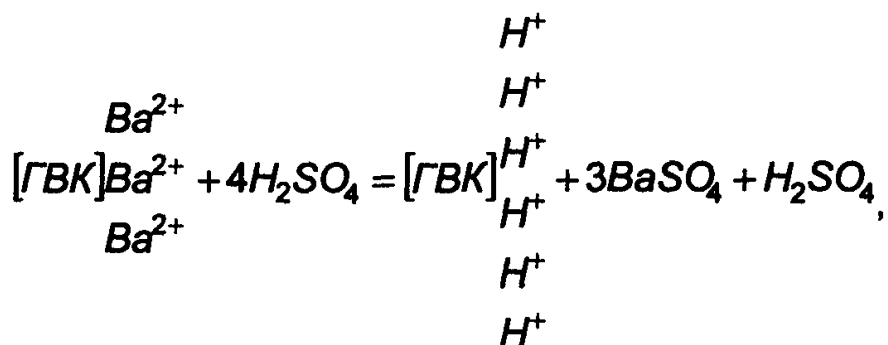
Визначення ємності поглинання ґрунтів за методом Бобко–Аскіназі–Альошина в модифікації ЦІНАО

Цей метод розроблено для визначення ємності поглинання в некарбонатних і карбонатних ґрунтах.

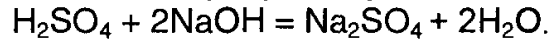
Суть методу. Метод ґрунтується на витісненні поглинутих ґрунтом катіонів розчином хлориду барію:



Потім ґрунт обробляють титрованим розчином H_2SO_4 , що призводить до насичення його іонами водню H^+ ; барій при цьому зв'язується в сульфат барію:



а залишок невитраченої кислоти відтитровують лугом:



За кількістю лугу, витраченого на титрування, знаходять кількість сірчаної кислоти, витраченої на витіснення барію з ГВК, і визначають ємність поглинання ґрунту.

Реактиви. 1 н. розчин хлориду барію, забуферений до pH = 6,5 (6,1 г BaCl₂ · 2H₂O і 6,8 г (CH₃COO)₂Ba розчиняють у дистильованій воді; pH розчину доводять до pH = 6,5

(1:250, 1:60), фенолфталеїн.

Аналіз некарбонатних ґрунтів. Хід аналізу. Пробу досліджуваного ґрунту масою 2,5 г зважують з похибкою до 0,05 г і вміщують у хімічний стакан місткістю 50 мл. До ґрунту приливають 25–30 мл забуференого розчину BaCl₂ і ретельно перемішують. Потім суспензію ґрунту скляною паличкою кількісно переносять на фільтр. За допомогою промивалки залишки ґрунту зі стакана ретельно змивають на фільтр забуференим розчином BaCl₂. Далі насичення ґрунту барієм здійснюють приливанням до ґрунту на фільтрі по 10–15 мл забуференого розчину BaCl₂. Кожну наступну порцію розчину приливають після того, як повністю відфільтрується попередня. Насичення ґрунту барієм продовжують доти, поки pH фільтрату не дорівнюватиме вихідному значенню (pH = 6,5). Значення pH вимірюють pH-метром із скляним електродом.

Для повного витіснення катіонів із взятої для аналізу маси ґрунту і насичення його барієм потрібно приблизно таку кількість розчину: для легких ґрунтів – 150–200 мл, середньо- і важкосуглинкових – 200–250 мл.

Після закінчення насичення барієм ґрунт на фільтрі промивають один раз дистильованою водою і залишають на ніч. Підсушений фільтр з ґрунтом переносять у хімічний стакан місткістю 250–300 мл, приливають 100 мл 0,05 н. розчину H₂SO₄, збовтують протягом 5 хв і відфільтровують. Відбирають 20 мл фільтрату в хімічний стакан місткістю 100 мл і титрують 0,1 н. розчином NaOH до появи слабо-рожевого забарвлення з двома краплями фенолфталеїну. Окремо проводять контрольне титрування: 20 мл 0,05 н. розчину H₂SO₄ переносять піпеткою або з бюретки в стакан місткістю 100 мл і титрують 0,1 н. розчином NaOH з двома краплями фенолфталеїну до появи слабо-рожевого забарвлення.

Аналіз карбонатних, загіпсованих і засолених ґрунтів. Хід аналізу. Для того щоб визначити ємність поглинання карбонатних, загіпсованих і засолених ґрунтів, попередньо видаляють з них карбонати, гіпс та інші солі. Для цього пробу ґрунту масою 2,5 г вміщують у хімічний стакан місткістю 50 мл і обробляють (декантацією) розчином HCl (1:250). Щоразу до ґрунту приливають невеликі порції кислоти. Після відстоювання рідину зливають на фільтр. Ґрунт обробляють соляною кислотою доти, поки не з'явиться характерна реакція на іони кальцію.

Якщо ґрунт містить гіпс або багато карбонатів, то його спочатку обробляють 2–3 рази розчином HCl (1:60) до припинення виділення бульбашок CO₂. Далі ґрунт продовжують обробляти розчином соляної кислоти (1:250) поки не буде реакції на іони кальцію.

Для проведення реакції на іони кальцію беруть 50 мл фільтрату останніх порцій, нейтралізують його 0,1 н. розчином NaOH, приливають кілька мілілітрів насиченого розчину оксалату амонію, кип'ятять 2–3 хв і відстоюють протягом 20 хв. Відсутність осаду оксалату кальцію свідчить про те, що в розчині немає іонів кальцію.

Після цього ґрунт повністю переносять на фільтр, насичують барієм і продовжують аналізувати так само, як і некарбонатний ґрунт.

Ємність поглинання досліджуваного ґрунту (ϵ), в міліграм-еквівалентах на 100 г ґрунту, визначають за формулою:

$$\epsilon = \frac{(a - b)H \cdot 100 \cdot 100}{V \cdot m},$$

де a – об'єм 0,1 н. розчину NaOH, витрачений на контрольне титрування 20 мл 0,05 н. розчину H_2SO_4 , мл; b – об'єм 0,1 н. розчину NaOH, витрачений на титрування 20 мл фільтрату (після взаємодії 0,05 н. H_2SO_4 з ґрунтом, насиченим барієм), мл; H – нормальність розчину NaOH, мг-екв/мл; 100 – об'єм 0,05 н. розчину H_2SO_4 , взятий для витіснення поглинутого ґрунтом барію, мл; 100 – для перерахунку результатів аналізу на 100 г ґрунту; m – маса наважки ґрунту, г; V – об'єм фільтрату, взятий для титрування, мл.

Атомно-абсорбційне визначення обмінного кальцію і обмінного (рухомого) магнію методом ЦІНАО

Даний метод використовується при проведенні ґрунтового, агрохімічного, меліоративного обстеження угідь, при контролі за станом ґрунтів і проведенні дослідних робіт. Метод не розповсюджується на аналіз зразків карбонатних, загіпсованих і засолених горизонтів ґрунтів.

Сумарна відносна помилка становить:

– при визначенні кальцію: 17% для кількості еквівалентів кальцію до 1,0 ммоль в 100 г ґрунту; 9% – від 1,0 до 5,0 ммоль в 100 г ґрунту; 7,5% – більше 5,0 ммоль в 100 г ґрунту;

– при визначенні магнію: 20% для кількості еквівалентів магнію до 0,2 ммоль в 100 г ґрунту; 10% – від 0,2 до 2,0 ммоль в 100 г ґрунту; 7,5% – більше 2,0 ммоль в 100 г ґрунту.

В методиці атомно-абсорбційного визначення обмінного кальцію і магнію використані матеріали ГОСТу 26487.

Суть методу полягає у витісненні обмінного кальцію і обмінного (рухомого) магнію із ґрунту розчином хлористого калію і наступному вимірюванні поглинання світла вільними атомами елементів, що утворюються в полум'ї при введенні в нього досліджуваного розчину.

З метою запобігання впливу супутніх елементів, які в полум'ї утворюють з кальцієм і магнієм важкодисоційовані сполуки до розчинів, що підлягають атомізації, додають надлишок стронцію.

Визначення кальцію проводять по аналітичній лінії 422,7 нм, магнію – 285,2 нм.

Реактиви: запасний розчин стронцію хлористого масової концентрації 20 мг/л (60,8 г 6-водного хлористого стронцію, зваженого з помилкою не більше 0,1 г, розчиняють у 600 мл дистильованої води, приливають 250 мл концентрованої соляної кислоти, дистильованою водою доводять об'єм розчину до 1 л і ретельно перемішують. Розчин зберігають у посудині з притертою пробкою не більше 1 року), робочий розчин стронцію (1 об'єм запасного розчину хлористого стронцію змішують із 8 об'ємами дистильованої води. Розчин готують у день проведення аналізу), 0,6 н. розчин кальцію вуглекислого (30,02 г вуглекислого кальцію, висушеного до постійної маси при температурі 100–105°C, зважують з похибкою не більше 0,01 г, переносять у мірну колбу на 1 л, приливають 120 мл 25%-го розчину соляної кислоти і після повного розчинення наважки приливають 500 мл дистильованої води. До розчину додають 75 г хлористого калію, зваженого з похибкою не більше 0,1 г. Дистильованою водою об'єм доводять до риски і ретельно перемішують. Розчин зберігають у посудині з притертою пробкою не

більше 1 року), 0,15 н. розчин кальцію вуглекислого (250 мл 0,6 н. розчину вуглекислого кальцію переносять у колбу на 1 л і 1 н. розчином KCl об'єм доводять до rischi. Розчин зберігають в посудині з притертою пробкою не більше 3 місяців), 0,2 н. розчин магнію хлористого (9,524 г хлористого магнію, висушеного до постійної маси при температурі 500°C, зваженого з похибкою не більше 0,001 г, переносять у мірну колбу на 1 л, приливають 80 мл 25%-го розчину HCl і після повного розчинення наважки приливають 500 мл дистильованої води. Додають у розчин 75 г хлористого калію, зваженого з похибкою не більше 0,1 г, і дистильованою водою доводять об'єм до rischi. Розчин зберігають у посудині з притертою пробкою не більше 1 року. Допускається приготування розчину кальцію (0,6 н.) і магнію (0,2 н.) в одній мірній колбі на 1 л. Маса хлористого калію, що додається до розчину, при цьому повинна становити 75 г), 0,05 н розчин кальцію хлористого (2,775 г кальцію хлористого, висушеного до постійної маси при температурі 105°C, зважують з похибкою не більше 0,001 г і переносять у мірну колбу на 1 л. Приливають 10 мл 25%-го розчину HCl і після розчинення наважки доводять об'єм розчину до rischi дистильованою водою. Приготовлений розчин ретельно перемішують. Розчин зберігають у посудині з притертою пробкою не більше 1 року. У випадку помутніння, утворення осаду розчин замінюють свіжо-приготованим), 0,05 н. розчин магнію хлористого (250 мл 0,2 н розчину MgCl₂ переносять у колбу на 1 л і 1 н. розчином KCl доводять об'єм до rischi. Розчин зберігають у посудині з притертою пробкою не більше 3 місяців. Допускається приготування 0,15 н. розчину кальцію і 0,05 н. розчину магнію в одній мірній колбі на 1 л), 1 н. розчин калію хлористого (74,5 г хлористого калію розчиняють у 1 л дистильованої безаміної води. При забрудненні хлористого калію амонійними солями розчин кип'ятять із KOH, потім сіль перекристалізують. Розчин не повинен забарвлюватися при додаванні фенолфталеїну і реактиву Несслера).

Розчин порівняння №1 для аналізу проб ґрунтових горизонтів, ненасичених основами, а також легких за гранулометричним складом: в мірні колби на 250 мл переносять указані в табл. 3.7 об'єми розчинів кальцію (0,15 н.) і магнію (0,05 н.). Об'єми розчинів в колбах доводять до rischi 1 н. розчином KCl і ретельно перемішують.

Таблиця 3.7

**Об'єми робочого зразкового розчину
для приготування розчинів порівняння**

Характеристика розчину	Номер розчину порівняння							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Об'єм розчинів кальцію (0,15 н.) і магнію (0,05 н.), мл	0	2	4	8	12	16	20	24
Концентрація кальцію в розчині порівняння, ммоль/л	0	1,2	2,4	4,8	7,2	9,6	12,0	14,4
В перерахунку на 100 г ґрунту, ммоль	0	0,3	0,6	1,2	1,8	2,4	3,0	3,6
Концентрація магнію в розчині порівняння, ммоль/л	0	0,4	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0	4,8
В перерахунку на 100 г ґрунту, ммоль	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2

Розчин порівняння №2 для аналізу проб ґрунтових горизонтів насичених основами: в мірні колби на 250 мл відбирають вказані в табл. 3.8 об'єми розчинів кальцію (0,6 н.) і магнію (0,2 н.). Об'єми розчинів в колбах доводять до rischi розчином 1 н. KCl.

Хід аналізу. Наважку ґрунту масою 30 г, зважену на технічних терезах з помилкою не більше 0,1 г, переносять у конічну колбу на 200–250 мл і циліндром приливають 75 мл 1н. розчину KCl. Перемішують протягом 1 год або відстоюють 18 год.

Визначення кальцію і магнію з використанням газової суміші пропан-бутан-повітря. При аналізі проб ґрунтових горизонтів, ненасичених основами, в хімічний стакан відбирають по 5 мл фільтрату і розчинів порівняння №1, приливають по 50 мл робочого розчину стронцію.

При аналізі проб ґрунтових горизонтів, насичених основами, в хімічний стакан піпеткою відбирають по 2 мл фільтрату і розчину порівняння №2 і приливають по 50 мл робочого розчину стронцію.

Одержані розчини вводять у полум'я і вимірюють поглинання світла по аналітичній лінії 422,7 нм при визначенні кальцію і 285,2 нм – при визначенні магнію. При визначенні магнію верхня частина горілки встановлюється під кутом 30° до променя від лампи з пустотілим катодом.

Таблиця 3.8

**Об'єми робочого зразкового розчину
для приготування розчинів порівняння**

Характеристика розчину	Номер розчину порівняння							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Об'єм розчинів кальцію (0,6 н.) і магнію (0,2 н.), мл	0	5	10	20	30	40	50	60
Концентрація кальцію в розчині порівняння, ммоль/л	0	12	24	48	72	96	120	144
В перерахунку на 100 г ґрунту, ммоль	0	3	6	12	18	24	30	36
Концентрація магнію в розчині порівняння, ммоль/л	0	4	8	16	24	32	40	48
В перерахунку на 100 г ґрунту, ммоль	0	1	2	4	6	8	10	12

Визначення кальцію і магнію з використанням газової суміші ацетилен-повітря. При аналізі проб ґрунтових горизонтів, ненасичених основами, в хімічний стакан відбирають по 1 мл фільтрату і розчинів порівняння №1, приливають по 50 мл робочого розчину стронцію.

При аналізі проб ґрунтових горизонтів, насичених основами, в хімічний стакан піпеткою відбирають по 0,2 мл фільтрату і розчину порівняння №2 і приливають по 50 мл робочого розчину стронцію. Допускається пропорційна зміна об'ємів проб аналізованих фільтратів, розчинів порівняння і робочого розчину хлористого стронцію з помилкою дозування не більше 1%.

Обробка результатів. За результатами фотометрування розчинів порівняння будують калібрувальний графік. На осі абсцис відкладають концентрацію кальцію чи магнію в розчинах порівняння в перерахунку в мілімолі в 100 г ґрунту, на осі ординат – відповідні їм показники атомно-абсорбційного фотометра.

Кількість еквівалентів кальцію чи магнію в досліджуваному ґрунті знаходять за калібрувальним графіком і віднімають від нього результат нульового дослідження. Якщо результат визначення виходить за межі калібрувального графіку, визначення повторюють, попередньо розбавивши фільтрат 1 н. розчином KCl. Результат знайдений за графіком збільшують у стільки разів, у скільки був розбавлений фільтрат.

При проведенні масових аналізів замість побудови калібрувального графіку допускається градування шкали приладу по розчинах порівняння в день проведення аналізу.

Визначення потреби в гіпсуванні ґрунтів

При визначенні потреби в гіпсуванні необхідно

– *знати*:

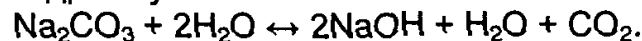
1. Вплив підвищеної кількості натрію у вбирному комплексі на реакцію ґрунту, водно-фізичні та біологічні властивості.
2. Шкідливість дії соди та хлоридно-сульфатного засолення на сільськогосподарські культури.
3. Відсоток натрію і магнію від загальної ємності поглинання необхідно замінити при гіпсуванні ґрунту.
4. Ґрунти, які необхідно гіпсувати.
5. Комплекс заходів для підвищення родючості солонців та солонцюватих ґрунтів.
6. Суть методу визначення вмісту обмінного натрію в ґрунті.

– *уміти*:

1. Підготувати ґрунт, реактиви, посуд і прилад до роботи.
2. Приготувати шкалу зразкових розчинів.
3. Побудувати калібрувальний графік.
4. Провести розрахунки.
5. Визначити ступінь солонцюватості ґрунту.
6. Розрахувати норму гіпсу та підібрати необхідні матеріали для гіпсування.

Основними факторами, що спричиняють низьку родючість солонцюватих ґрунтів, є підвищена лужність, зумовлена великою кількістю натрію у вбирному комплексі, і погані фізичні властивості ґрунтів.

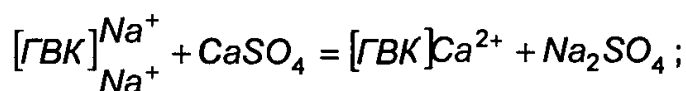
Внаслідок обмінної реакції між поглинутим натрієм і гідрокарбонатом кальцію або вугільною кислотою в ґрунтовому розчині солонцюватих ґрунтів утворюються солі натрію (NaHCO_3 і Na_2CO_3). Через те лужність солонцюватих ґрунтів зумовлена наявністю в них соди та продукту її гідролізу:



Під дією натрію відбувається пептизація мінеральних та органічних колоїдів, внаслідок чого ґрунтові агрегати руйнуються. Солонцюваті ґрунти характеризуються високою в'язкістю у вологому стані, підвищеною щільністю, водонепроникністю і непроникністю для повітря в сухому стані.

Гіпсування – це засіб хімічної меліорації солонцюватих ґрунтів, який полягає у внесенні в ґрунт гіпсу. На слабкосолонцюватих ґрунтах усі сільськогосподарські культури ростуть та розвиваються нормально і такі ґрунти не гіпсують, проте середньо- і дуже солонцюваті ґрунти та солонці обов'язково треба гіпсувати.

Під дією гіпсу поглинутий натрій ГВК витісняється і заміщається кальцієм з утворенням розчинної нейтральної солі – Na_2SO_4 . Одночасно розкладається і сода, що міститься в ґрунтовому розчині:



Сульфат натрію може вимиватися з ґрунту атмосферними опадами або поливними водами. При внесенні в ґрунт гіпсу в поєднанні з іншими заходами (внесенням органічних добрив, меліоративною оранкою, зрошуванням) з ґрунту видаляється надлишок натрію, зменшується його лужність, поліпшується структура, вимиваються шкідливі солі тощо. Ефективність гіпсування залежить від тонини помелу гіпсу, ступеня пере-

мішування його з ґрунтом, вологості ґрунту, реакції ґрунтового розчину, глибини залягання солонцевого горизонту та ґрунтових вод, вирощуваної культури тощо.

Для того щоб визначити потребу в гіпсуванні солонцюватих ґрунтів та норм меліорантів, проводять аналіз їх на вміст обмінного натрію і встановлюють ступінь солонцюватості.

Визначення обмінного натрію в ґрунті

Основні запаси натрію в ґрунті представлені різними силікатними важкорозчинними мінералами; найбільш поширений з них натрієвий шпат – альбіт $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. До розчинних сполук натрію належить гідросилікат натрію NaHSiO_3 , який під впливом вугільної кислоти ґрунту перетворюється в Na_2CO_3 , а при наявності в ґрунтовому розчині хлору – в NaCl . Частина натрію, адсорбована ґрунтом, входить до складу поглинутих основ.

Суть методу полягає у вилученні натрію з ґрунту 1 н. розчином $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ при співвідношенні ґрунту до розчину 1:20. У ґрунтовій витяжці натрій визначають за допомогою полуменевого фотометра.

Прилади і реактиви. Полуменевий фотометр, 1 н. розчин ацетату амонію (77 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм до 1 л; рН розчину має бути 6,8–7. В разі потреби рН розчину доводять до вказаного значення 10%-м розчином CH_3COOH або 10%-м розчином NH_4OH), вихідний зразковий розчин (зважують 2,542 г NaCl і розчиняють у невеликій кількості 1 н. розчину $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ в мірній колбі на 1 л. Цим самим розчином доводять об'єм до риски. У 1 мл такого розчину міститься 1 мг натрію).

Хід аналізу. 5 г ґрунту вміщують у колбу на 200 мл, приливають 100 мл 1 н. розчину $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ і збовтують протягом 1 год. Замість збовтування протягом 1 год можна 18–20 год настоювати суспензію після попереднього 3-х хв перемішування ґрунту з розчином. Потім суспензію відфільтровують і в ній визначають натрій на полуменовому фотометрі. Одночасно визначають натрій у водній витяжці.

Для побудови калібрувального графіка приготровляють шкалу зразкових розчинів. У десять мірних колб на 500 мл наливають 0,5, 1,2, 4, 8, 10, 20, 30, 40 і 50 мл вихідного зразкового розчину і доводять об'єм до риски розчином $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Такі зразкові розчини відповідно містять 1, 2, 4, 8, 16, 20, 40, 60, 80 і 100 мг натрію в 1 л.

Вміст натрію в міліграмах на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{Na} = \frac{a \cdot V \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

де a – кількість натрію, знайдена за калібрувальним графіком, міліграм на 1 л розчину; V – об'єм витяжки ґрунту, мл; m – розрахункова маса ґрунту, г; 100 – для перерахунку на 100 г ґрунту; 1000 – для перерахунку кількості натрію в міліграмах в 1 мл розчину.

Вміст обмінного натрію знаходять за різницею між кількістю його у витяжці ацетату амонію та у водній витяжці.

Для перерахунку в міліграм-еквіваленти вміст натрію в міліграмах на 100 г ґрунту ділять на еквівалентну масу натрію (23).

Приклад. Вміст натрію в ґрунті становить 7 мг на 100 г ґрунту, або $7 : 23 = 0,3$ мг-екв на 100 г ґрунту.

Норму гіпсу для гіпсування солонцюватих ґрунтів визначають за кількістю поглинутого натрію, яка становить різницю між загальним його вмістом і допустимою кількіс-

тю (неактивною частиною) натрію, що не позначається негативно на властивостях ґрунту. Вона становить 5–10% загальної ємності поглинання.

Для солонцюватих ґрунтів хлоридно-сульфатного типу засолення за межу допустимої кількості натрію приймають 5% ємності поглинання (0,05 Є).

Вміст обмінного натрію найбільший у каштанових ґрунтах і сіроземах (від 0,7 до 3 мг-екв на 100 г ґрунту). Значна кількість його і в південних, а іноді і в звичайних чорноземах (до 1 мг-екв на 100 г ґрунту). У підзолистих і опідзолених ґрунтах поглинутого натрію немає або вміст його дуже низький.

Визначення ступеня солонцюватості ґрунтів

Ступінь солонцюватості ґрунтів – це насиченість ґрунту натрієм або кількість обмінного натрію, виражена в процентах до ємності поглинання ґрунту. Ступінь солонцюватості ґрунту (X), в процентах, обчислюють за формулою:

$$X = \frac{a \cdot 100}{\epsilon},$$

де a – кількість обмінного натрію, мг-екв на 100 г ґрунту; ϵ – ємність поглинання, мг-екв на 100 г ґрунту.

За ступенем солонцюватості і придатності для вирощування сільськогосподарських культур солонцюваті ґрунти (за Г.М. Самбуром) поділяють на кілька груп: слабкосолонцюваті (вміст ввібраного натрію менш як 5% ємності поглинання), середньосолонцюваті (вміст натрію становить 5–10% ємності поглинання), дуже солонцюваті (вміст натрію дорівнює 10–15% ємності поглинання), солонці (вміст увібраного натрію більш як 15–20% ємності поглинання).

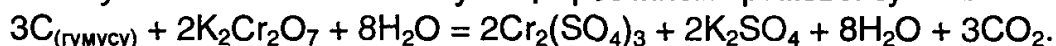
За Антиповим-Каратаєвим, при вмісті поглинутого натрію в ґрунті не більше як 3–5% ємності поглинання, ґрунти вважають несолонцюватими. Якщо вміст поглинутого натрію становить 5–10% ємності поглинання, то ґрунти називають слабкосолонцюватими, 10–20% – солонцюватими і більш як 20% – солонцями.

ОЦІНКА АГРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ҐРУНТУ

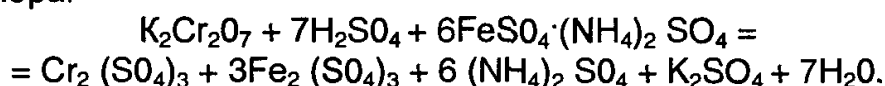
Визначення вмісту гумусу за методом Тюріна в модифікації Сімакова

Гумусом ґрунту називають складний динамічний комплекс органічних сполук, які утворюються при розкладанні і гуміфікації органічних решток у ґрунті. Гумусові речовини ґрунту – це не індивідуальні хімічні сполуки, а гетерогенні системи органічних речовин різного складу, властивостей і будови.

Суть методу полягає в окисненні вуглецю розчином хромової суміші:



Вміст вуглецю визначають за кількістю хромової суміші, витраченої на окислення. Надлишок дихромату калію, який не витратився на окислення гумусу, відтитровують розчином солі Мора:



За вмістом вуглецю визначають кількість гумусу в ґрунті.

Реактиви та матеріали. 0,4 н. розчин дихромату калію (40 г $K_2Cr_2O_7$ попередньо розтертого в ступці, розчиняють у 600–800 мл дистильованої води, фільтрують у мірну колбу на 1 л, доливають водою до риски, після чого переносять у термостійку колбу місткістю на 3–4 л, де змішують з 1 л концентрованої H_2SO_4 (густина $1,84 \text{ г/см}^3$). Щоб не допустити при змішуванні сильного розігрівання рідини, H_2SO_4 слід приливати до водного розчину $K_2Cr_2O_7$ невеликими порціями, обережно перемішуючи. Суміш охолоджують, ретельно перемішують і переливають для зберігання в склянку з пришліфованою пробкою), 0,1 н. розчин солі Мора (40 г солі Мора розчиняють в 1 л води, в яку попередньо вливають 20 мл концентрованої H_2SO_4 (густина $1,84 \text{ г/см}^3$). Титр розчину солі встановлюють щоразу перед аналізом. Для цього в конічну колбу на 100 мл приливають 1 мл H_2SO_4 (густина $1,84 \text{ г/см}^3$), потім приливають 10 мл розчину солі Мора. Вміст колби розбавляють дистильованою водою до об'єму 30–40 мл і відразу ж, у гарячому стані, титрують 0,1 н. розчином $KMnO_4$ до появи слабо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1 хв), 0,1 н. розчин перманганату калію (приготовляють із фіксаналу), прожарена пемза або пісок (застосовують для рівномірного кипіння суміші при холостому визначенні, готують розтиранням у ступці з наступним просіюванням крізь сито з отворами 1 мм і прожарюванням у муфелі протягом 1–1,5 год), фенілантранілова кислота (0,2 г фенілантранілової кислоти розчиняють у 100 мл 0,2%-го розчину Na_2CO_3 . Для кращого змочування порошку фенілантранілової кислоти наважку її попередньо розтирають склянкою паличкою з невеликою кількістю 0,2%-го розчину соди до сметаноподібного стану, після цього добавляють решту розчину соди і ретельно перемішують).

Хід аналізу. Підготовка ґрунту до аналізу. Із взятого в полі зразку ґрунту, який доведено до повітряно-сухого стану, беруть пробу приблизно 50 г. Ретельно відбирають корінці й органічні рештки рослинного і тваринного походження. Роздавляють грудочки ґрунту дерев'яною паличкою з гумовим наконечником і просіюють спочатку крізь сито з отворами 1 мм, а потім – 0,25 мм. Основна маса корінців, які не відібрали візуально спочатку, залишається на ситах. У фракції, просіяній крізь сито 0,25 мм, корінці вже не відбирають. Часточки ґрунту, більші за 0,25 мм, розсипають на аркушиках кальки і за допомогою пінцета або каучукової палички знову відбирають повністю корінці. Після цього ґрунт розтирають у фарфоровій ступці, пропускають крізь сито з отворами 0,25 мм. Ретельно перемішують обидві фракції і використовують їх для аналізу. Перед тим як брати наважку, розмелений і підготовлений ґрунт розміщують тонким шаром на рівній поверхні кальки. Потім не менш як у п'яти різних місцях відбирають пробу для аналізу, зважують її на торсійних або аналітичних терезах.

Взяття наважки. Наважку ґрунту відважують на торсійних або аналітичних терезах. Величина її залежить від вмісту гумусу, який визначають приблизно, типу ґрунту і глибини відбору зразка.

І.В. Тюрін рекомендує брати наважку ґрунту при вмісті гумусу 7–10% – 0,1 г, при 4–7 – 0,2, при 2–4 – 0,3, менше як 2% – 0,5. Якщо аналізують піщані ґрунти з малим вмістом гумусу, то наважку збільшують до 1 г.

Виконання аналізу. Наважку ґрунту обережно висипають на дно конічної колби місткістю 100 мл. У колбу з ґрунтом із бюретки приливають 10 мл 0,4 н. розчину дихромату калію і обережно коловими рухами перемішують, щоб ґрунт не прилип до стінок. Колбу закривають маленькою лійкою, яка служить зворотним холодильником, ставлять на попередньо нагріту електроплитку із закритою спіраллю. У міру нагрівання із рідини виділяються маленькі бульбашки CO_2 , які при закипанні рідини (це спостерігається через 3–5 хв) збільшуються. Відмічають початок кипіння. Воно має бути рівно-

мірним і помірним. Не можна допускати, щоб суміш бурхливо кипіла і виділялися пари через лійку. При сильному і тривалому кипінні збільшується концентрація H_2SO_4 , що призводить до розкладання хромової кислоти, а звідси – і до неправильних результатів аналізу. Кип'ятять точно 5 хв. Потім колбу знімають, охолоджують, змивають невеликою кількістю дистильованої води лійку з внутрішнього і зовнішнього боків, а також шийку колби. Додавають кілька крапель 0,2%-го розчину фенілантранілової кислоти і титрують 1 н. розчином солі Мора до переходу забарвлення через фіолетове в темно-зелене. Якщо в процесі кипіння розчин хромової суміші зеленіє, то аналіз повторюють; при цьому зменшують наважку ґрунту або збільшують кількість хромової суміші, яку беруть для окислення.

Паралельно проводять контрольний дослід. Усі операції виконують точно так, як описано вище, тільки замість наважки ґрунту в колбу на кінчику шпателя додають порошок пемзи або піску, попередньо прожарених у муфелі.

Вміст вуглецю C , в процентах, обчислюють за формулою:

$$C = \frac{(a - b)T \cdot 0,0003 \cdot 100}{m},$$

де a – кількість 0,1 н. розчину солі Мора, витрачена на титрування контрольного досліду, мл; b – кількість 0,3 н. розчину солі Мора, витрачена на титрування досліджуваного зразка, мл; T – поправка до титру солі Мора; 0,0003 – кількість вуглецю, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину солі Мора, г; m – маса наважки ґрунту, г.

Для того щоб визначити вміст гумусу, показники вмісту вуглецю множать на коефіцієнт 1,724, оскільки експериментально встановлено, що 1 г вуглецю відповідає 1,724 г гумусу.

Групування ґрунтів за вмістом гумусу наведено в табл.3.9.

Таблиця 3.9

Групування ґрунтів за вмістом гумусу (за методом Тюріна)

Група	Вміст гумусу	Показник, %
1	Дуже низький	<1,1
2	Низький	1,1–2,0
3	Середній	2,1–3,0
4	Підвищений	3,1–4,0
5	Високий	4,1–5,0
6	Дуже високий	>5,0

Визначення вмісту гумусу за методом Тюріна з використанням фотоколориметричного методу

Суть методу полягає в окисненні гумусу ґрунту розчином дихромату калію в сірчаній кислоті при нагріванні в термостаті з наступним визначенням тривалентного хрому, який утворився, за допомогою фотоелектроколориметра.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, 0,4 н. розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в концентрованій H_2SO_4 , 0,2 н. розчин солі Мора (80 г солі $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 700 мл 1 н. розчину H_2SO_4 . Розчин фільтрують у мірну колбу на 1 л, доводять до риски водою, перемішують. Приготовлений розчин зберігають у темному посуді. Нормальність розчину солі Мора перевіряють через кожних 3 доби 0,1 н. розчином перманганату калію, приготовленим з фіксаналу. Щоб визначити нормальність, у конічну колбу місткістю

250 мл із бюретки наливають 10 мл розчину солі Мора, додають 1 мл концентрованої H_2SO_4 , 50 мл дистильованої води і титрують 0,1 н. розчином перманганату калію до появи блідо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1 хв. Нормальність розчину солі Мора (H_1) обчислюють за формулою:

$$H_1 = \frac{H_2 \cdot B_2}{B_1},$$

де B_1 – об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування, мл; B_2 – об'єм розчину $KMnO_4$, витрачений на титрування, мл; H_2 – нормальність розчину $KMnO_4$.

Для захисту розчину солі Мора від кисню повітря використовують склянку Тищенко з лужним розчином пірогалолу. Лужний розчин пірогалолу приготують так: 12 г пірогалолу розчиняють у 50 мл дистильованої води; 180 г їдкого калі розчиняють у 300 мл дистильованої води. Потім обидва розчини змішують.

Хід аналізу. Взяття наважки. Пробу ґрунту, відібрану й підготовлену для аналізу гумусу, як описано вище, зважують на аналітичних терезах з похибкою не більш як 0,001 г. Маса наважки ґрунту залежить від приблизно встановленого вмісту гумусу. Так, для ґрунтів із вмістом гумусу 10–15% маса наважки становить 0,5 г; 7–10 – 0,1; 4–7 – 0,2; 2–4 – 0,3; 1–2% – 0,4.

Виконання аналізу. Масу наважки вміщують у пробірку, встановлену в штатив. Наливають 10 мл хромової суміші і скляною паличкою перемішують вміст. Одночасно в десять порожніх пробірок наливають по 10 мл хромової суміші для приготування робочої шкали зразкових розчинів. Штатив з пробірками, в тому числі із пробірками для робочої шкали, занурюють у кип'ячу водяну баню на 1 год. Час відлічують від моменту закипання води після занурення пробірок. Глибина занурення пробірок повинна бути такою, щоб рівень хромової суміші в пробірках був не менш як на 3 см нижче від рівня води в бані. Вміст пробірок, що перебувають в бані, кілька разів перемішують скляними паличками. Потім штативи з пробірками виймають з гарячої бані й занурюють у водяну баню з холодною водою. Після охолодження в пробірки приливають по 40 мл води, виймають скляні палички і ретельно перемішують суспензію барботацією повітря, нагнітаючи його в розчин гумовою грушею крізь скляну трубку. Потім залишають стояти до наступного дня для осідання часточок ґрунту і повного освітлення розчину. Якщо через добу розчини залишаються каламутними, то їх залишають стояти ще на одну добу. Щоб виготовити шкалу зразкових розчинів, на наступний день після нагрівання на водяній бані в пробірки з чистою хромовою сумішшю приливають розчин солі Мора та дистильовану воду в кількостях, наведених в табл. 3.10.

Таблиця 3.10

**Об'єми зразкового розчину для приготування
розчинів порівняння**

Номер пробірки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Об'єм солі Мора, мл	0	1	3	5	7	9	11	13	15
Об'єм дистильованої води, мл	40	39	37	35	33	31	29	27	25

Досліджувані розчини і розчини шкали фотометрують при світлофільтрі з довжиною хвилі 590 нм. Допускається використовувати оранжевий або червоний світлофільтр. Розчин у кювету фотоелектроколориметру переливають обережно, щоб не порушити часточки ґрунту, які осіли на дно.

Потім будують калібрувальний графік, відкладаючи по горизонталі кількість мілілітрів солі Мора, а по вертикалі – оптичну густину.

Вміст гумусу (X), в процентах, обчислюють за формулою:

$$X = \frac{a \cdot H \cdot 0,003 \cdot 1,724 \cdot 100}{m} = \frac{a \cdot H \cdot 0,52}{m},$$

де a – об'єм солі Мора, що відповідає певному об'єму шкали зразкових розчинів, мл; H – нормальність солі Мора, мг-екв/мл; m – маса наважки ґрунту, г; 0,003 – коефіцієнт для перерахунку міліграм-еквівалентів у грами вуглецю; 1,724 – коефіцієнт для перерахунку вуглецю на гумус; 100 – для перерахунку в проценти.

Визначення вмісту гумусу в чорноземних ґрунтах за методом С.Г. Самохвалова, В.Г. Прижукової, М.М. Арсеньєва, Ю.Г. Сазонова

Суть методу ґрунтується на залежності між інтенсивністю відбиття інфрачервоних (ІЧ) променів у ближній області спектра від зразка і його хімічним складом.

Для визначення вмісту гумусу використовують хвилі довжиною 2206–1304 А (I пара) і 2110–3370 А (II пара) нонаметрів. Калібрування приладу проводять, використовуючи 16–26 зразків, у яких попередньо визначено вміст гумусу за методом Тюріна. Калібрування приладу і визначення вмісту гумусу проводять у зразках ґрунтів одного генетичного типу, які сформувались на одних і тих самих ґрунтотворчих породах.

Прилади. Інфрачервоний аналізатор “Инфрарид-61”.

Хід аналізу. Підготовка зразка до аналізу. Повітряно-сухий зразок подрібнюють, просівають крізь сито з отворами 1–2 мм. Коріння і рослинні рештки видаляють. Досліджуваний зразок поміщають у кювету без ущільнення.

Визначення вмісту гумусу інфрачервоним аналізатором “Инфрарид-61”.
Підготовка приладу. Спочатку знайомляться з роботою приладу згідно з інструкцією. Після вмикання у мережу й одержання інформації від приладу “Готов к работе” його переводять у режим введення інформації. Для перевірки і введення параметрів надають клавішу “Тест”, визначають робочий канал і вид машинного перетворення спектра. Вводять дванадцять значень довжин хвиль. При меншій кількості значень хвиль їх замінюють нулями.

Калібрування приладу. Калібрування проводять для одержання рівняння регресії між вмістом гумусу і виміряним відбиттям ІЧ променів від зразка ґрунту. Прилад прогрівають 10 хв. У режимі “Ввод” вводять номер каналу, який будуть калібрувати, вид математичного перетворення, довжини хвиль. Прилад переводять у початкове положення за допомогою клавіш “Взр” і “Вид”. У режимі “Анализ” натискають клавішу “Тест” і завантажують кювету приладу. Зразку присвоюють номер (“П – : 00.00”), набирають цифру 1 і натискають клавішу “Вхд”. При цьому прилад “просить” вказати кількість компонентів (“%”). Якщо цей показник при градуванні приладу не використовують, то натискають клавішу “Вхд”.

Прилад пропонує ввести кількість оптичних параметрів, для яких розраховуватимуть різницю оптичної густини (“С:”). Послідовно набирають на цифровій клавіатурі “1, 2” (кількість цифр, яка відповідає кількості пар довжин хвиль) і натискуванням клавіші “Вхд” вводять це число у прилад.

Якщо з'явилося повідомлення “Анализ”, то натисканням клавіші “Вхд” підтверджують сигнал. Виймають пробоприймач. Прилад переходить у режим внутрішнього калібрування (“Стд. Кал”). У пробоприймач кладуть зразок і після звукового сигналу і

повідомлення “Проба” його досилають у прилад. Повідомлення “Спектр” вказує на сканування зразка. Поява звукового сигналу і повідомлення “Дисплей” дає можливість видрукувувати результати сканування (“Принт”). При відмові від друкування результатів аналізу натискають клавішу “След”, витягнувши пробоприймач, прилад переводять у режим внутрішнього калібрування і проводять наступне вимірювання. Вимірявши останній зразок, розраховують коефіцієнт регресії. Для цього, не висуваючи пробоприймач, натискають клавіші “Взр” і “Вид”.

Введення результатів хімічного аналізу і розрахунок коефіцієнтів регресії. У режимі “Калибр” цифровими клавішами “1” набирають програму лінійної регресії і натискають клавішу “Вхд”. Після повідомлення “Кал 1” натискають клавішу “Загр”, а після повідомлення “Настрой” – клавішу “Вхд”. Прилад повідомляє, що оптичні параметри введені в пам’ять ЕОМ, яка кількість зразків виміряна і яку кількість оптичних параметрів вибрано.

Натисканням, клавіші “Вхд” прилад підготовлюють для введення показників вмісту гумусу, в%, у першому зразку (“Проба 01”), а натисканням клавіші “Вхд” підтверджують введення інформації про перший зразок. Якщо надійшло повідомлення “%-00.00”, то цифровою клавіатурою набирають вміст (% гумусу) і показник вводять у прилад натисканням клавіші “Вхд”. Натиснувши клавішу “След”, вводять вміст гумусу, в%, у другому зразку (“Проба 02”) аналогічно першій.

Після натискання клавіші “Вхд” під час розрахунків на дисплеї з’являється повідомлення “Лин. рег.”. Прилад на дисплеї показує “Принт” і може друкувати результати аналізу.

Прилад друкує “Коеф. лин. рег.”, символ кожного коефіцієнта регресії (K) і його значення, “Степень, калибр”, “Станд. ошибка”, “Коеф. кор” (P-). Після “-Кал.% разн.” друкується порядковий номер, вміст гумусу, визначений приладом, величина різниці між вмістом гумусу, розрахованим приладом, і результатами хімічного аналізу. Якщо різниця перевищує за дві стандартні похибки, то поряд з номером зразка друкується зірочка.

Після друкування результати розрахованих коефіцієнтів регресії можна скоригувати. При появі на дисплеї “Удал ≠ – ?” набирають номер зразка, який необхідно видалити, і натискають клавішу “Вхд”. Прилад виконає регресійний аналіз без видаленого зразка. Для підвищення коефіцієнта кореляції видаляти більше трьох зразків не рекомендується. Оцінка калібрування проводиться за коефіцієнтом кореляції (він не повинен бути меншим за 0,8), ступенем калібрування, стандартною похибкою калібрування (не більшою за 0,5). Розраховані значення коефіцієнтів регресії ($K_0 - K = 1-4$) вводять у канал у режимі “Ввод” натисканням клавіші “Вид”.

Підготовка приладу до вимірювань і їх проведення. У режимі “Ввод” перевіряють величини довжин хвиль і коефіцієнти регресії, канал, на якому проводитимуть вимірювання, клавішами “Взр” і “Вид” переводять прилад у режим “Анализ”.

Стан каналу перевіряють натисканням клавіші “Тест”. На дисплеї висвітлиться “П+1.000”. Зразку присвоюється порядковий номер 1. Натиснувши клавішу “Вхд”, вводять номер зразка у пам’ять приладу. Прилад “просить” вказати кількість показників, які визначатимуть (“%”). Набирають цифру “1” і вводять у прилад, натискаючи клавішу “Вхд”. На дисплеї висвітлиться “С:”, тобто прилад запитує про необхідність друкування оптичних параметрів. Якщо необхідності у друкуванні немає, то надавлюють клавішу “Вхд”. При появі цифр, наприклад “С : 1, 2, 3, 4”, їх витирають, натискаючи клавіші “Чисто” і “Вхд”.

Повідомлення "Анализ" вказує на готовність приладу до вимірювання. Для цього висувають пробоприймач і підтверджують готовність приладу до вимірювання, натискаючи клавішу "Вхд". Прилад здійснює внутрішнє калібрування ("Стд. Кал"). Після звукового сигналу і повідомлення "Проба" пробоприймач вставляють у прилад, з'являється повідомлення "Спектр". Прилад сканує спектр, ЕОМ розраховує вміст гумусу, в %, подає звуковий сигнал і повідомлення "Дисплей?". При натисканні клавіші "1" цифрової клавіатури на дисплеї висвітлюється вміст гумусу, "Принт" друкує результати вимірювання (дата, номери зразка і каналу, вид математичного перетворення, процент). Для аналізу наступного зразка висувають пробоприймач і вставляють кювету.

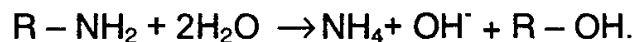
ВИЗНАЧЕННЯ СПОЛУК АЗОТУ В ҐРУНТІ

Вміст загального азоту в ґрунті становить 0,03–0,5%. Запас азоту в ґрунті представлений в основному біологічно стійкими органічними (65–80%), а також лабільними сполуками в невеликій кількості (6–9%). Азотовмісні органічні сполуки представлені гумусом, амінокислотами, продуктами конденсації їх та іншими органічними речовинами. Ґрунти, багатші на органічну речовину, наприклад чорноземи, мають і вищий вміст азоту. Азот органічних сполук стає доступним для рослин лише після мінералізації їх.

Азоторганічні сполуки (аміди, амінокислоти та ін.), які швидко розкладаються і переходять у мінеральні, вважають легкогідролізованими. Легкогідролізований азот становить 1–5% загального його вмісту. До мінеральних сполук азоту належить амонійний азот, азот нітратів, нітритів і фіксований амоній. Із мінеральних сполук азоту в ґрунті переважає амонійний азот (NH_4^+), менше в ньому нітратного (NO_3^-) і нітритного (NO_2^-). Частина амонію в ґрунті (1–10% загального азоту) необмінно зв'язана (фіксований азот), входить у міжпакетні простори кристалічної решітки глинистих мінералів і недоступна для рослин. Рослини засвоюють азот рухомих мінеральних сполук – солей амонію та азотної кислоти. Кількість рухомих мінеральних сполук азоту в ґрунті дуже незначна (близько 1% загального азоту).

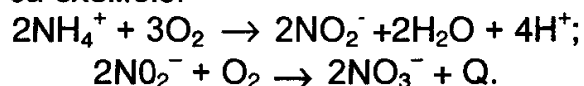
Достатнє забезпечення рослин азотом залежить від мінералізації азотовмісних органічних речовин. Розкладання органічних речовин відбувається під впливом мікроорганізмів за схемою: білки, гумінові речовини → амінокислоти, аміді → амоній → нітрити → нітрати.

Мінералізація органічних сполук до амонію під впливом мікроорганізмів називається процесом амоніфікації. Вона відбувається в аеробних й анаеробних умовах завдяки життєдіяльності бактерій, актиноміцетів, цвільових грибів, синьо-зелених водоростей:



Більша частина амонію поглинається ґрунтовими колоїдами і перебуває в обмінному стані. Незначна його кількість при взаємодії з органічними кислотами, які виділяються при розкладанні органічної речовини ґрунту, утворює розчинні солі і знаходиться в ґрунтовому розчині. За сприятливих умов (вологості – 60% капілярної вологості ґрунту; реакції ґрунту, близькій до нейтральної; температурі 26–28°C) амоній підлягає процесу нітрифікації, внаслідок чого він окислюється до утворення азотної кислоти.

Процес відбувається за схемою:



Потім азотна кислота нейтралізується основами ґрунту з утворенням нітратів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ тощо. При підкисленні ґрунту нітрифікація послаблюється, а при температурі ґрунту, нижчій за $5\text{--}10^\circ\text{C}$, нітрифікація майже припиняється. Активність процесу нітрифікації є ознакою культурного стану і до деякої міри характеризує його родючість. Нітратний азот ґрунтом не поглинається, знаходиться в ґрунтовому розчині і тому може вимиватися з орного шару.

Поряд з процесом мінералізації органічних сполук азоту в ґрунті азот використовується мікроорганізмами для побудови білка свого тіла (імобілізація). Після відмирання мікроорганізмів цей азот знову частково мінералізується, а частково закріплюється в гумусі.

Під впливом певних бактерій, грибів та актиноміцетів відбувається процес денітрифікації – відновлення нітратів до газоподібних форм азоту (N_2O і N_2), внаслідок чого втрачається значна кількість азоту з ґрунту.

Перетворення сполук азоту в ґрунті залежить від його реакції, застосування засобів хімізації, погодно-кліматичних умов, агротехніки тощо (табл. 3.11).

Таблиця 3.11

**Динаміка загального, легкогідролізованого і мінерального азоту
в лучно-чорноземному карбонатному ґрунті
(А.П. Лісовал, Н.П. Сорокотяга)**

Варіант досліджу	Загальний азот, %			Легкогідролізований азот, мг на 1000 г ґрунту			Мінеральний азот, мг на 1000 г ґрунту
	ротація сівозміни			ротація сівозміни			IV ротація сівозміни
	II	IIIд	IV	II	III	IV	
Контроль	0,259	0,246	0,239	82,6	79,2	75,3	20,9
Гній	0,265	0,249	0,245	95,8	90,5	87,2	25,7
Гній+NPK	0,275	0,278	0,278	102,4	109,9	112,4	34,8
Гній+1,5NPK	0,283	0,285	0,284	107,7	115,3	118,4	39,7
NPK	0,278	0,272	0,263	99,1	93,3	89,1	28,3

При вивченні азотного фонду ґрунту визначається вміст загального азоту і фракційний склад його сполук. Залежно від потреби і типу ґрунту визначають також вміст фіксованого амонію. Щоб встановити забезпечення рослин азотом, визначають вміст у ґрунті легкогідролізованого азоту і нітрифікаційну здатність ґрунту. При вивченні динаміки мінерального азоту в ґрунті під час вегетації рослин визначають вміст амонійного і нітратного азоту.

Вміст загального азоту в ґрунті визначають за методом К'єльдаля або Іодльбауєра, методом інфрачервоної спектроскопії (за допомогою інфрачервоного аналізатора "Neotec 4250"), методом ЦІНАО, колориметричним методом з реактивом Несслера, феноловим методом.

Фракційний склад сполук азоту визначають за методом Шконде і Корольової. Легкогідролізований азот в некарбонатних ґрунтах визначають методом Тюріна і Кононової, в карбонатних – методом Шлавицької, лужногідролізований азот – методом Корнфілда, амонійний азот – колориметричним методом з реактивом Несслера, індофенольним методом; нітратний азот – методом Грандваль-Ляжу, за допомогою іонселективних електродів.

При вивченні методів аналізу сполук азоту дослідник повинен

– *знати*:

1. Мету дослідження і вибирати методику аналізу азоту в ґрунті.
2. Вміст і склад азоту ґрунту (загальний азот, сполуки легкогідролізованого і лужногідролізованого азоту, органічні і мінеральні сполуки), мінеральний азот (амонійний, нітратний і нітритний).
3. Фракційний склад сполук азоту.
4. Динаміку і трансформацію сполук азоту.

– *уміти*:

1. Виконувати аналіз визначення сполук азоту.
2. Оцінювати результати досліджень та використовувати їх.

Визначення вмісту загального азоту в ґрунті за методом К'ельдаля

Суть методу полягає в мінералізації органічних сполук азоту концентрованою H_2SO_4 при кип'ятінні до виділення аміаку. Сульфат амонію, який утворюється внаслідок взаємодії NH_3 з H_2SO_4 , розкладається лугом до аміаку, який поглинається титрованим розчином сірчаної кислоти.

Схема визначення загального азоту: наважка \rightarrow озолення (H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$, каталізатори) \rightarrow визначення [титриметричним методом (дистиляцією аміаку за допомогою приладу К'ельдаля або Серенєва) або фотометрично (фотометричним методом за допомогою фотоелектроколориметра)] \rightarrow розрахунки (аналіз отриманих результатів, їх використання). При розрахунках враховують вміст азоту в реактивах.

Прилади та реактиви. Прилад К'ельдаля або Серенєва, колба К'ельдаля, концентрована і 0,05 н. розчин сірчаної кислоти, металічний селен або суміш 1 г сульфату калію і 3 г сульфату міді, 50% -й і 0,05 н. розчин їдкого натру, метиловий червоний, реактив Несслера.

Хід аналізу. 3–5 г ґрунту переносять у колбу К'ельдаля, приливають з циліндра 20–25 мл концентрованої H_2SO_4 , одночасно змиваючи кислотою ґрунт із стінок колби на дно. У колбу всипають 0,05–0,1 г металічного селену, вміст перемішують і ставлять для спалювання у витяжну шафу. Колбу повільно нагрівають до кипіння. Нагріту до кипіння колбу доцільно залишити на ніч. Замість селену можна використовувати суміш 1 г K_2SO_4 і 3 г CuSO_4 . Колбу К'ельдаля закривають лійкою або насадкою К'ельдаля і кип'ятять до знебарвлення розчину.

Після цього готують прилад К'ельдаля для дистиляції. У приймальну колбу вливають 50 мл 0,05 н. розчину H_2SO_4 , кілька крапель метилового червоного і занурюють кінець трубки холодильника в розчин. З колби К'ельдаля розчин кількісно переносять у відгінну колбу, обережно з циліндра по стінці приливають 80–100 мл 50%-го розчину NaOH . Верхня частина шийки колби не повинна змочуватися лугом. Розчин у колбі має бути лужним.

Зміна забарвлення і поява бурого осаду вказують на те, що розчин лужний. Внаслідок реакції між досліджуванним розчином і концентрованим розчином їдкого натру виділяється аміак. Щоб запобігти втратам азоту у вигляді аміаку, відгінну колбу після приливання розчину NaOH негайно приєднують до краплевловлювача.

Далі проводять дистиляцію аміаку. Вважають, що протягом перших 15 хв кипіння розчину з відгінної колби дистилюється 75–85% всього аміаку. Дистилюючи аміак, сте-

жать за тим, щоб у холодильник не засмоктувався розчин. Якщо розчин почав засмоктуватися, то слід посилити нагрівання. Через 15 хв дистилювання виймають трубку холодильника з розчину.

Після дистилювання 2/3 об'єму рідини перевіряють повноту дистиляції аміаку за допомогою реактиву Несслера. Для цього в одну пробірку з трубки холодильника (після її ополіскування водою) набирають 1–2 мл дистиляту і додають 2–3 краплі реактиву Несслера. У другу пробірку наливають таку саму кількість дистильованої води і реактиву Несслера. Обидві пробірки візуально порівнюють між собою. Відсутність жовтого забарвлення вказує на кінець дистилювання аміаку. Ополіскують трубку холодильника дистильованою водою у приймальну колбу і залишок H_2SO_4 відтитровують 0,05 н. розчином NaOH . Перед титруванням розчин рекомендується прокип'ятити для видалення CO_2 .

Для визначення азоту в реактивах проводять контрольний дослід в аналогічних умовах і з тією самою кількістю реактивів, але без досліджуваного ґрунту. Вміст загального азоту (N) в ґрунті, в процентах, обчислюють за формулою:

$$N = \frac{[V - V_1] \cdot 0,007 \cdot 100}{m},$$

де V – об'єм точно 0,05 н. розчину H_2SO_4 , взятої для поглинання аміаку, мл; V_1 – об'єм точно 0,05 н. розчину NaOH , витраченого на титрування залишку H_2SO_4 в досліджуваній пробі, мл; 0,007 – кількість азоту, що відповідає 1 мл точно 0,05 н. розчину H_2SO_4 , г; 100 – для перерахунку в проценти; m – маса наважки ґрунту, г.

Якщо для зв'язування аміаку у приймальній колбі використовували 2%-й розчин борної кислоти, то вміст загального азоту у ґрунті розраховують за формулою:

$$N = \frac{V \cdot 0,007 \cdot 100}{m},$$

де V – об'єм 0,05 н. розчину H_2SO_4 , витраченого на титрування борату амонію, мл.

При використанні приладу Серенєва вміст колби К'ельдаля після озолення наважки кількісно переносять у мірну колбу на 100–200 мл, доводять дистильованою водою до риски і перемішують. Для дистиляції аміаку беруть аліквоту розчину.

Визначення вмісту загального азоту в ґрунті за допомогою інфрачервоного аналізатора "Neotec 4250"

Суть методу полягає у використанні залежності інтенсивності дифузного відбиття в ближній області ІЧС від досліджуваного матеріалу і вмістом азоту в ґрунті.

Дослідження проводять шляхом сканування однорідної поверхні досліджуваного зразка променями ближньої області ІЧС і вимірювання дифузного відбиття. Вимірюють оптичну характеристику частоти зв'язків (згинання і розгинання) сполук азоту і інтегрують оптичні параметри за результатами хімічного аналізу, які вводять у прилад під час калібрування.

Для кількісного визначення залежності оптичних властивостей досліджуваного зразка і його хімічним складом проводять калібрування приладу за зразками з відомим вмістом загального азоту, визначеного стандартним хімічним методом.

Калібрування приладу і визначення вмісту азоту проводять у зразках ґрунтів одного генетичного типу, які сформувались на одних і тих самих ґрунтоутворюючих породах.

Робота на приладі. Після ознайомлення з інструкцією про експлуатацію приладу роботу на ньому проводять у діалоговому режимі. Після 1–1,5 год прогрівання прила-

ду, перевіряють його готовність до роботи за допомогою сканування еталонного зразка. Результати сканування виводяться на дисплей. Аналізують результати сканування еталону, оцінюють їх достовірність і приймають рішення про готовність приладу до калібрування.

Калібрування приладу. Для калібрування відбирають 30–50 зразків ґрунту, які характеризуються значним діапазоном вмісту загального азоту і вологи. У висушених до повітряно-сухого стану і просіяному через сито до 1 мм зразках заздалегідь визначають загальний азот стандартним хімічним методом.

Відібраний для калібрування зразок переносять у кювету, вирівнюють поверхню, накривають кришкою. Ущільнення зразкового ґрунту і еталону повинно бути однакове. Трамбування або пресування ґрунту в кюветі не допускається. Залишки ґрунту видаляють пилососом або щіточкою. Кювету встановлюють у пробоприймач і починають сканування за програмою.

Під час сканування кювета автоматично обертається, завдяки чому досягається точніше вимірювання. Послідовно сканують зразки ґрунту, відібрані для калібрування приладу, вводять дані хімічного аналізу вмісту азоту в стандартних зразках ґрунту. Після математичної оцінки результатів хімічного аналізу і сканування зразків ґрунту закінчують калібрування приладу і він готовий для визначення загального азоту в досліджуваних зразках.

Підготовка досліджуваних зразків для аналізу і їх аналіз. Висушений до повітряно-сухого стану і просіяний крізь сито з отворами 1 мм ґрунт переносять у кювету. Після наповнення кювети досліджуваним зразком ґрунту вирівнюють поверхню, накривають кришкою. Ущільнення ґрунту в досліджуваному зразку і стандартному повинно бути однакове. Трамбування або пресування зразка в кюветі не допускається. Залишки зразка видаляють пилососом або щіточкою. Кювету встановлюють у пробоприймач.

Аналіз досліджуваного зразка. У діалоговому режимі з приладом проводять сканування досліджуваного ґрунту. Результати визначення загального азоту виводяться на дисплей.

Визначення вмісту загального азоту в ґрунті за методом Іодльбауера

Суть методу. Цим методом рекомендується визначати азот у ґрунті, який містить значний запас нітратів. Метод К'ельдаля при визначенні загального азоту в ґрунтах з великим вмістом нітратів дає занижені результати тому, що нітрати повністю не відновлюються до аміаку сірчаною кислотою. Застосування в методі Іодльбауера фенолсірчаної кислоти ліквідує цей недолік.

Аналіз проводять аналогічно методу К'ельдаля, але замість концентрованої сірчаної кислоти використовують фенолсірчану (розчиняють при нагріванні 40 г фенолу в 1 л H_2SO_4 густиною 1,83–1,84 г/см³ і суміш залишають стояти на 2 год при кімнатній температурі). У колбу всипають 1–2 г цинкового пилу. У присутності цинку нітрати і нітри при озоленні з фенолсірчаною кислотою відновлюються до аміаку. Озолення проводять у колбах К'ельдаля. Кількісно загальний азот визначають шляхом дистиляції аміаку.

Стандартні мікрометоди визначення загального азоту мають два варіанти визначення: титриметричний і фотометричний (метод ЦІНАО).

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, суміш каталізаторів (150 г безводного сульфату калію, 0,25 г металічного селену, 10 г сульфату міді перемішують,

розтирають), сірчана кислота з селеном (1 г селену розчиняють у 200 мл концентрованої H_2SO_4).

1. Титриметричний метод. Хід аналізу. 2,0 г ґрунту з вмістом більше 2% гумусу або 4,0 г – менше 2% гумусу переносять у колбу К'ельдаля, всипають 4,5 г суміші каталізаторів, приливають дозатором 10 мл концентрованої H_2SO_4 , вміст перемішують і ставлять у колбонагрівач для озолення у витяжну шафу. Колбу К'ельдаля закривають лійкою або насадкою К'ельдаля і кип'ятять до знебарвлювання розчину.

Після цього готують прилад К'ельдаля для дистиляції аміаку. У приймальну колбу вливають 20 мл 2%-го розчину борної кислоти, 3 краплі змішаного індикатора і занурюють кінець трубки холодильника в розчин. Озолений розчин з колби К'ельдаля кількісно за допомогою води переносять у відгінну колбу, обережно з циліндра по стінці приливають 80 мл 40%-го розчину NaOH . Верхня частина шийки колби не повинна змочуватись лугом. Розчин у колбі повинен бути лужним.

Зміна забарвлення і поява бурого осаду вказують на те, що розчин лужний. Внаслідок реакції між досліджуваним розчином і концентрованим розчином їдкого натру виділяється аміак. Щоб запобігти втратам азоту у вигляді аміаку, відгінну колбу після приливання розчину NaOH негайно приєднують до краплевловлювача.

Далі проводять дистиляцію аміаку. Вважають що протягом перших 15 хв кипіння розчину з відгінної колби дистилується 75–85% всього аміаку. Дистилуючи аміак, стежать за тим, щоб у холодильник не засмоктувався розчин з приймальної колби. Якщо розчин почав засмоктуватися, то слід посилити нагрівання. Через 15 хв дистилювання виймають трубку холодильника з розчину.

Після дистилювання 2/3 об'єму рідини перевіряють повноту дистиляції аміаку за допомогою реактиву Несслера. Відсутність жовтого забарвлення у обох пробірках вказує на кінець дистилювання аміаку. Ополіскують трубку холодильника дистильованою водою у приймальну колбу. Бороть амонію у приймальній колбі титрують титрованим розчином сірчаної кислоти до зміни зеленого забарвлення на червоно-фіолетове. Розрахунок вмісту азоту наведений у методиці "Визначення вмісту загального азоту в ґрунті за методом К'ельдаля". Паралельно проводиться визначення на можливий вміст азоту в реактивах.

2. Фотометричний метод "індофенольної зелені" визначення загального азоту (метод ЦІНАО). *Хід аналізу.* 0,200 г переносять у термостійку пробірку для озолення, приливають 2 мл 30%-го розчину H_2O_2 , через 2 хв приливають 3 мл концентрованої H_2SO_4 з селеном. Перемішують і ставлять для озолення ґрунту в прилад під витяжною шафою і повільно нагрівають до 400°C . Розчин кип'ятять до знебарвлення. Знебарвлений розчин фотометрують.

Приготування шкали зразкових розчинів, фотометрування і розрахунок дивись у "Визначення вмісту обмінного амонію".

Колориметричний метод визначення загального азоту з реактивом Несслера

Суть методу. В основу методу покладено взаємодію іону амонію із лужним розчином ртутно-йодистого калію з утворенням нерозчинного меркурамонію.

Метод дуже чутливий. Гранична концентрація, не повинна перевищувати 0,15 мг азоту в 100 мл розчину. Визначенню азоту заважають катіони металів. Для усунення цього у витяжку перед додаванням реактиву Несслера вносять комплексоутворюючий реактив.

Прилади та реактиви: апарат К'ельдаля, ФЕК, комплексоутворюючий реактив (змішати 500 мл 40%-го розчину сегнетової солі, 500 мл 10%-го розчину ЕДТА (трилон Б) і 50 мл 40%-го розчину NaOH); стандартний розчин азоту із концентрацією 0,1 мг азоту в 1 мл розчину (0,3820 г NH_4Cl або 0,4720 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ переносять у мірну колбу на 1 л, розчиняють в невеликій кількості безаміачної води і доводять до риски, ретельно перемішують). Робочий еталонний розчин отримують розведенням запасного розчину в 10 разів і використовують для приготування зразкових розчинів для побудови калібрувального графіка.

Хід аналізу. 1–3 г ґрунту (в залежності від вмісту гумусу) озолують за методом К'ельдаля.

Після закінчення озолення ґрунту вміст колби кількісно переносять за допомогою дистильованої води в мірну колбу на 200–250 мл. Доводять вміст колби водою до риски, перемішують і залишають на декілька год до повного осадження (краще на ніч). Беруть аліквоту (1–10 мл) в мірну колбу на 100 мл, доводять об'єм до 20–30 мл водою і приливають 10 мл комплексоутворюючого реактиву.

Нейтралізують розчин 2 н. розчином NaOH по універсальному індикаторному папері. Розчин повинен бути нейтральним або слабколужним. Після додавання лугу в колбу додають 2 мл реактиву Несслера, доводять об'єм розчину до риски дистильованою безаміачною водою, добре перемішують і через 10–15 хв вимірюють оптичну щільність розчину при довжині хвилі 400 нм.

Розраховують загальний азот (%) за формулою:

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

де a – концентрація азоту, знайдена за калібрувальним графіком, мг; H – розрахункова наважка ґрунту, мг.

Феноловий метод визначення загального азоту

Суть методу. В основу методу покладена реакція Бертло, в результаті якої при взаємодії аміаку з фенолом у присутності окислювача гіпохлориту натрію утворюється індофенол, що забарвлює розчин у лужному середовищі у синій колір. Чутливість методу така ж, як при використанні реактиву Несслера.

Прилади та реактиви: ФЕК, комплексоутворюючий реактив (суміш 500 мл 40%-го розчину сегнетової солі, 500 мл 10%-го розчину трилону Б, 50 мл 40%-го розчину NaOH); комбінований реактив (у мірну колбу на 1 л поміщають 18 г NaOH, доливають 250–300 мл води і 20 мл розплавленого фенолу. Розчин охолоджують до кімнатної температури і доливають 280 мг нітропрусиду натрію, який є каталізатором реакції утворення індофенолу. Реактив зберігають у холодильнику в посуді з темного скла); гіпохлорит натрію (150 г хлорного вапна переносять у хімічний стакан об'ємом 1 л, приливають 250 мл дистильованої води і перемішують; 150 г вуглекислого натрію переносять у стакан об'ємом 500 мл і розчиняють у 250 мл дистильованої води. Розчин вуглекислого натрію виливають у розчин хлорного вапна при безперервному розмішуванні. Отриману суміш залишають на добу для відстоювання, потім рідину, яка утворилася над осадом, відфільтровують). Концентрацію активного іону СГ в розчині гіпохлориду натрію встановлюють титруванням. Для цього у колбу чи стакан на 100 мл переносять 1 мл приготованого розчину гіпохлориду натрію, розводять дистильованою водою до 40–50 мл, додають 2 г йодиду калію і 10 мл 1 н. розчину соляної кислоти. Утворений йод титрують 0,1 н. розчином сірководневої кислоти до зникнення ви-

шневого забарвлення (1 мл 0,1 н. розчину сіркуватистокислого натрію відповідає 0,00355 г хлору). Масову частку активного хлору (х, %) в розчині гіпохлориду натрію розраховують за формулою:

$$x = 0,00355 \cdot V \cdot 100,$$

де V – об'єм розчину сіркуватистокислого натрію, який пішов на титрування, мл; робочий розчин гіпохлориту повинен містити 1% активного хлору. Реактив зберігають в холодильнику в темному посуді, термін придатності 1 місяць.

Хід аналізу. Після озолення зразку ґрунту за методом К'ельдаля вміст колби переносять у мірну колбу на 200 мл, доводять водою до риски і залишають до освітлення розчину. Аліквоту прозорої витяжки зі вмістом азоту в межах 0,01–0,15 мг поміщають у мірну колбу на 100 мл, доливають до 20–30 мл водою і додають 10 мл комплексуючого реактиву для зв'язування катіонів металів.

Вносять 1–2 краплі метилроту і нейтралізують розчин 1 н. NaOH до переходу червоного кольору індикатора на жовтий. Після чого із бюретки доливають 5 мл комбінованого реактиву і 1 мл 1%-го гіпохлориту натрію. Колбу ставлять у темне місце на 1 год для утворення забарвлення.

Розчин у колбі доводять до риски водою, ретельно перемішують і визначають його оптичну щільність при довжині хвилі 625 нм.

Визначення вмісту легкогідролізованого азоту в ґрунті за методом Тюріна і Конової

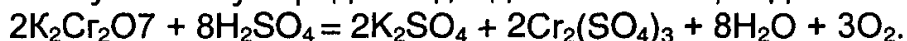
Схема визначення легкогідролізованого азоту: наважка ґрунту → екстрагент (0,5 н. розчин H_2SO_4) → відновлення нітратів і нітритів до аміаку (суміш заліза і цинку) → окислення органічних сполук азоту в аміачну форму ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) → дистиляція аміаку (прилад К'ельдаля або Серенєва) → визначення поглинутого аміаку (титрування) → розрахунки (аналіз даних аналізу, їх використання).

Суть методу. Визначення легкогідролізованого азоту в некарбонатних ґрунтах полягає у вилученні з ґрунту сполук азоту 0,5 н. розчином сірчаної кислоти при кімнатній температурі. У розчин переходять мінеральні сполуки азоту і частина азоту органічних сполук, які входять до складу амінокислот та амідів.

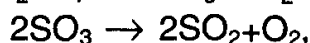
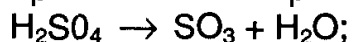
Легкогідролізований азот органічних сполук є джерелом утворення мінеральних сполук азоту, які в найближчий час можуть бути мінералізовані.

Сполуки азоту, які перейшли у витяжку, переводять потім в амонійну форму. Вміст азоту у витяжці визначають дистиляцією аміаку.

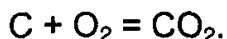
Дихромат калію у кислому середовищі, відновлюючись, виділяє кисень:



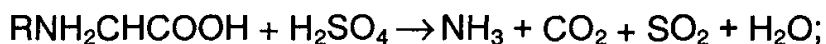
При цьому червоно-оранжевий колір дихромату калію переходить у зелений, характерний для сульфату хрому. Сірчана кислота при нагріванні розкладається:

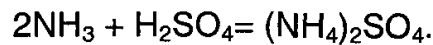


а кисень, який при цьому виділяється, окислює вуглець органічних речовин, що перейшли в розчин:

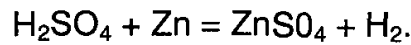
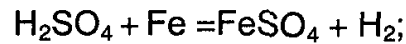


Кислотний оксид SO_3 перетворює азот аміногруп до аміаку, який зв'язується сірчаною кислотою:

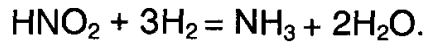
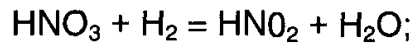




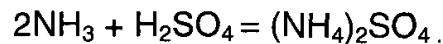
Відновлення нітратів проводять за допомогою суміші металічного заліза і цинку. При взаємодії заліза й цинку з сірчаною кислотою утворюється водень:



Нітрати і нітроти відновлюються до аміаку:

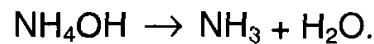
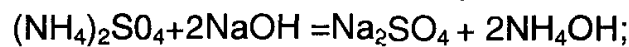


Аміак зв'язується сірчаною кислотою:

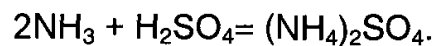


Вміст азоту в розчині визначають за допомогою приладу К'ельдаля або Серенєва.

При доливанні луку у відгінну колбу і нагріванні утворюється аміак:



Його дистилюють у приймальну колбу, де він поглинається титрованим розчином кислоти:



За кількістю кислоти, яка поглинула аміак, визначають вміст азоту.

Прилади та реактиви. Прилад К'ельдаля або Серенєва, концентрована, 0,5 н. і 0,02 н. розчин сірчаної кислоти, суміш цинкового пилу і відновленого заліза (9:1), 20%-й розчин хромової кислоти або 10%-й розчин дихромату калію, конго червоний або метиловий червоний, металічний цинк, 50%-й розчин їдкого натру, титрант (до 1 л 0,05 н. розчину H_2SO_4 додають 12,5 г метилового червоного і доливають 1 л розчину H_3BO_3 (50 г борної кислоти, розчиненої в 1 л води, в якій також розчинено 3,5 мг метилового голубого), 30%-й розчин їдкого натру, в якому розчинено 1,2 г сульфату міді.

Хід аналізу. 20 г ґрунту, з якого попередньо відібрані корінці, переносять у колбу на 200–300 мл і заливають 100 мл 0,5 н. розчину H_2SO_4 . Після збовтування протягом 3 хв розчин залишають для гідролізу на 16–18 год при кімнатній температурі. Потім розчин фільтрують крізь сухий беззольний фільтр; 50 мл фільтрату переносять у конічну колбу на 100–200 мл, в яку додають для відновлення нітратів 0,5 г суміші цинкового пилу і відновленого заліза, і на електричній плитці кип'ятять до повного розчинення суміші цинку і заліза.

Під час нагрівання і кипіння колба має бути весь час закрита лійкою. Після охолодження розчину в колбу приливають 5 мл H_2SO_4 густиною $1,84 \text{ г/см}^3$ і випаровують рідину до появи білих парів (містять SO_2) та її побуріння.

Після охолодження розчину в колбу приливають 2 мл 20%-го розчину хромової кислоти або 2,5 мл 10%-го розчину дихромату калію, закривають лійкою і протягом 10 хв кип'ятять при слабкому нагріванні поки розчин не стане зеленим. Якщо розчин став зеленим відразу після доливання хромової і сірчаної кислот, то аналіз повторюють, зменшивши при цьому наважку ґрунту, або доливають у колбу 1–2 мл хромової кислоти і подвійну кількість сірчаної.

Потім готують прилад Серенєва (рис. 3.2) або К'ельдаля (рис. 3.3) до роботи.

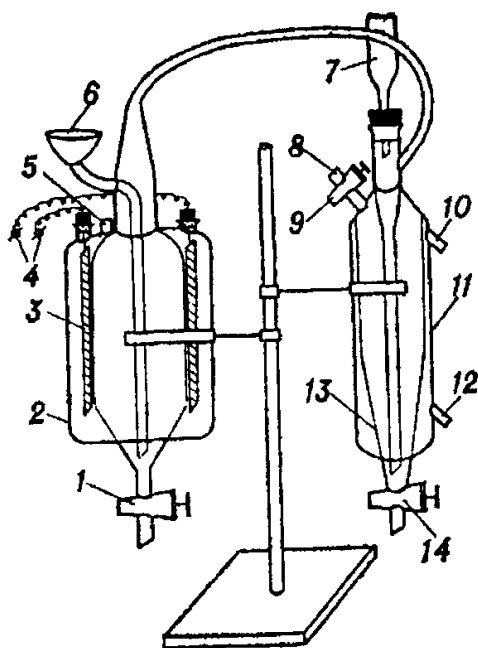
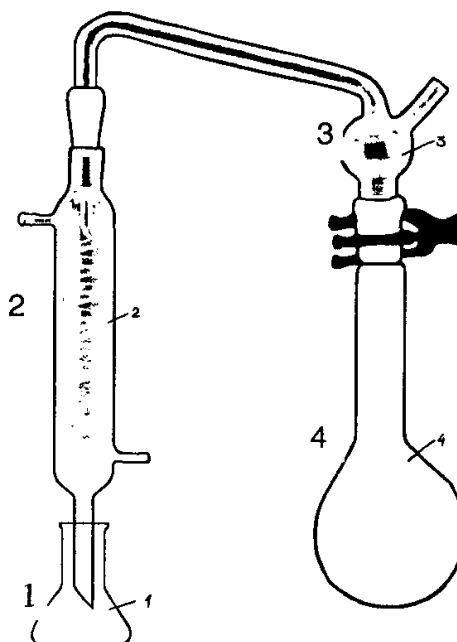


Рис. 3.2. Прилад Серенсва:

- 1, 14 – випускні крани; 2 – реакційна колба;
3 – електрод; 4 – ЛАТР; 5 – отвір; 6 – лійка;
7 – бюретка; 8 – патрубок до насоса;
9 – триходовий кран; 10, 12 – патрубки
барботера; 11 – барботер;
13 – кожух барботера

Рис. 3.3. Прилад
К'єльдаля:

- 1 – приймальна колба;
2 – холодильник;
3 – краплевловлювач;
4 – колба К'єльдаля

1. Підготовка приладу К'єльдаля. У приймальну колбу приладу К'єльдаля вливають 20 мл 0,02 н. розчину H_2SO_4 , 5 крапель конго червоного або 3 краплі метилового червоного й опускають трубку холодильника в розчин. Індикатор вказує на залишок кислоти в процесі дистилювання аміаку.

У відгінну колбу кількісно переносять озолений розчин, опускають гранулу цинку, за допомогою автоматичної піпетки обережно приливають 20 мл 50%-го розчину їдкого натру. При цьому верхня частина шийки колби не повинна змочуватися лугом. Реакція розчину має бути лужною. Зміна забарвлення і поява бурого осаду вказують на те, що розчин лужний. Внаслідок реакції між розчином і концентрованим їдким натром виділяється аміак. Щоб запобігти втратам азоту у вигляді аміаку, відгінну колбу після приливання їдкого натру негайно приєднують до краплевловлювача. Потім проводять дистиляцію аміаку. Вважають, що протягом 15 хв кипіння розчину з відгінної колби дистилюється 75–85% всього аміаку. Дистилюючи аміак, стежать за тим, щоб у холодильник не засмоктався розчин. Через 15–20 хв після початку дистилювання виймають з розчину приймальну трубку холодильника. Дистилювання триває 30–60 хв.

Після дистилювання 2/3 об'єму рідини перевіряють повноту дистиляції аміаку за допомогою реактиву Несслера. Для цього в одну пробірку з трубки холодильника (після його ополіскування водою) набирають 1–2 мл дистиляту і додають 1–2 краплі реактиву Несслера. У другу пробірку наливають таку саму кількість дистильованої води і реактиву Несслера. Обидві пробірки візуально порівнюють між собою. Відсутність жовтого забарвлення свідчить про кінець дистилювання аміаку.

Після закінчення дистиляції кінець трубки ополіскують дистильованою водою у приймальну колбу і титрують 0,02 н. розчином NaOH. Визначають кількість 0,02 н. роз-

чину H_2SO_4 , витраченого на зв'язування аміаку. Перед титруванням рекомендується розчин прокип'ятити для видалення вугільної кислоти.

Для визначення вмісту азоту в реактивах проводять контрольний дослід в аналогічних умовах і при тій самій кількості реактивів, але без досліджуваного ґрунту.

Вміст легкогідролізованого азоту (N), в міліграмах на 100 г ґрунту, розраховують за формулою:

$$N = \frac{[V - V_1] \cdot 0,28 \cdot 100}{m},$$

де V – об'єм точно 0,02 н. розчину H_2SO_4 , взятого для поглинання аміаку, мл; V_1 – об'єм точно 0,02 н. розчину NaOH , витраченого на титрування залишку H_2SO_4 в досліджуваному розчині, мл; 0,28 – кількість азоту, що відповідає 1 мл 0,02 н. розчину H_2SO_4 , мг; 100 – для перерахунку міліграмів на 100 г; m – розрахункова маса ґрунту, г.

При наявності азоту в реактивах від вмісту його у витяжці ґрунту віднімають вміст азоту в реактивах.

Оформлення результатів визначення вмісту легкогідролізованого азоту в ґрунті проводять у вигляді таблиці (табл. 3.12).

Таблиця 3.12

Результати визначення вмісту легкогідролізованого азоту в ґрунті

№п/п	Назва ґрунту, горизонт, глибина відбору, см	Наважка, г	Екстрагент, мл 0,5 н. розчину H_2SO_4	Загальний об'єм суспензії, мл	Взято розчину для дистиляції, мл	Розрахункова наважка, мг	Об'єм 0,05 н. розчину H_2SO_4 , взятої для поглинання аміаку (V), мл	Об'єм 0,05 н. розчину NaOH , витраченого на титрування (V_1), мл	Вміст легкогідролізованого азоту, мг/1000 г ґрунту	Забезпечення культур
1.										
2.										

2. Підготовка приладу Серенсва до роботи. Після зовнішнього огляду (цілісність приладу, заземлення, вертикальне кріплення електродів) у кожух реакційної колби наливають до $\frac{3}{4}$ об'єму 1%-го розчину лимонної кислоти, титрантом заповнюють, змащують випускні крани і перевіряють їх герметичність, промивають реакційну колбу і барботер дистильованою водою. Підключають водяне охолодження і регулюють потік води у кожусі барботера. Підключають прилад до вакуумного або водоструминного насоса.

Включають трансформатор з плавним регулятором напруги і за його допомогою встановлюють напругу 200–220 В. Напругу 200–220 В підтримують до початку кипіння електроліту. В реакційній колбі після закипання електроліту за допомогою трансформатора знижують напругу до такого рівня (приблизно до 110 В), який забезпечує слабе кипіння електроліту під час дистиляції аміаку.

Після заповнення реакційної колби розчинами включають вакуумний або водоструминний насос і, переводячи триходовий кран у положення "вакуум", створюють спрямований слабкий потік повітря від реакційної колби до барботера. Після закінчення дистиляції аміаку відключають трансформатор, водоструминний насос, прилад промивають водою.

Хід аналізу. Наливають з бюретки в барботер 1–2 мл титранту. Аліквотну частину гідролізату вливають у реакційну колбу і змивають невеликою кількістю води. Потім поступово вливають 30%-й розчин їдкого натру до забарвлення реакційної суміші в голубий або бурий колір. Зміна забарвлення свідчить про лужну реакцію розчину.

Аміак з реакційної колби під дією напрямленого потоку повітря і нагрівання дистиллюють у барботер, в якому аміак поступово зв'язується титрантом. Увесь процес титрування триває біля 5 хв. У міру зміни забарвлення у барботері по краплям додають титрант. Титрування розчину у барботері проводять у міру знебарвлення до стійкого переходу забарвлення від 1–2 крапель титранту.

Після закінчення титрування, якщо забарвлення не змінюється протягом 15–20 с, триходовий кран переводять у положення “атмосферний тиск”. Випускають через випускні отвори реакційну суміш з барботера і реакційної колби. Потім промивають водою реакційну колбу і барботер, заповнюють бюретку титрантом.

Знаючи наважку ґрунту, яка приймала участь в аналізі, і кількість поглинутого титрантом аміаку визначають вміст легкогідролізованого азоту.

Забезпеченість рослин легкогідролізованим азотом подано в табл. 3.13.

Таблиця 3.13

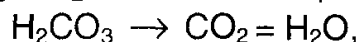
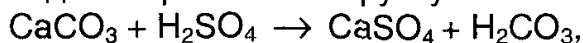
**Забезпеченість рослин легкогідролізованим азотом, мг N на 100 г ґрунту,
(за методом Тюріна і Конової)**

Забезпеченість рослин	pH < 5			pH = 5...6			pH > 6		
	зернові	корене- плоди	овочі	зернові	корене- плоди	овочі	зернові	корене- плоди	овочі
Дуже низька	4	5	7	3	4	6	3	4	5
Низька	5	7	10	4	6	8	4	5	7
Середня	5–7	7–10	10–14	4–6	6–10	8–12	4–5	5–7	7–10
Висока	7	10	14	6	8	12	5	7	10

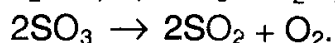
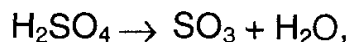
Визначення вмісту легкогідролізованого азоту в карбонатних ґрунтах за методом Шлавицької

Суть методу полягає в тому, що при визначенні азоту в ґрунтах, які містять більш як 2% CO₂, спочатку проводять нейтралізацію карбонатів з таким розрахунком, щоб вилучення легкогідролізованого азоту відбувалося за рахунок 0,5 н. розчину H₂SO₄. Після нейтралізації карбонатів у розчин переходять мінеральні сполуки азоту і частина азоту органічних сполук, які входять до складу амінокислот і амідів. Різні форми азоту переходять в аміачну, вміст якої визначають дистилюванням аміаку.

Сірчана кислота взаємодіє з карбонатами ґрунту:



і при нагріванні також розкладається:

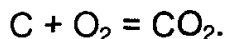


Окислення органічних сполук і перетворення азоту аміногруп в аміак відбувається за рахунок HClO₄ і SO₃.

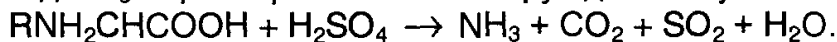
Хлорна кислота є сильним окислювачем:



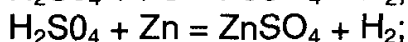
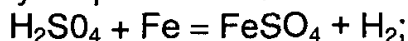
а кисень, який при цьому виділяється, окислює вуглець органічних речовин, що перейшли у розчин:



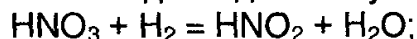
Кислотний оксид SO_3 перетворює азот аміногруп до аміаку:



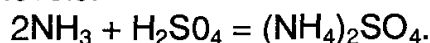
При взаємодії заліза й цинку з сірчаною кислотою виділяється водень:



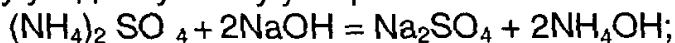
Нітрати і нітроти відновлюються воднем до аміаку:



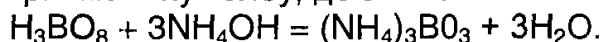
який зв'язується сірчаною кислотою:



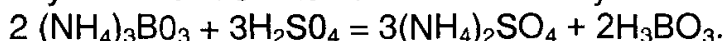
При доливанні луку у відгінну колбу утворюється аміак:



Аміак дистилюють у приймальну колбу, де він поглинається борною кислотою:



Титруванням борату амонію визначають вміст поглинутого аміаку:



Прилади та реактиви. Прилад К'ельдаля або Серенєва, склянка Сокслета, змішаний індикатор (100 мл 0,03%-го розчину метилового червоного в 70%-му розчині етилового спирту змішують з 15 мл 0,1%-го водного розчину метилового голубого), концентрована, 2 н. і 0,5 н. розчини сірчаної кислоти, суміш заліза й цинку (1:9), 42%-й розчин хлорної кислоти, гранули цинку, 50%-й розчин їдкого натру, реактив Несслера.

Хід аналізу. 20 г ґрунту, з якого попередньо відібрали корінці, поміщають в склянку Сокслета або колбу на 200 мл (градуировану на об'єм, що дорівнює 200 мл розчину разом з 20 г ґрунту), приливають 2 н. розчин H_2SO_4 з розрахунку: $W = 6,1 \cdot a$, де a – процентний вміст CO_2 в ґрунті, 6,1 – сталий коефіцієнт.

Після того як газ перестав бурхливо виділятися, об'єм у склянці доводять до риски 0,5 н. розчином H_2SO_4 . Енергійно збовтують протягом 4–5 хв і залишають стояти на 6 год, періодично збовтуючи 1–2 хв. Через 6 год склянку з розчином ще раз збовтують, закривають пробкою і знову залишають стояти на 18–20 год.

Потім фільтрують, відбирають 30–40 мл фільтрату в конічну колбу з термостійкого скла або у колбу К'ельдаля і додають 0,5 г відновлюючої суміші заліза та цинку (1:9). Рідину нагрівають до кипіння і повного розчинення суміші металів, після чого розчин випарюють до об'єму 8–10 мл. Після охолодження приливають 5 мл H_2SO_4 густиною $1,84 \text{ г/см}^3$ і не більш як 3 краплі 42%-го розчину HClO_4 . Колбу закривають лійкою або насадкою К'ельдаля. Озолення проводять до повного знебарвлення. Замість хлорної кислоти можна застосовувати селен або його солі.

Для дистиляції аміаку готують прилад К'ельдаля або Серенєва. У приймальну колбу приладу К'ельдаля вливають 10–15 мл 4%-го розчину H_3BO_3 . Приймальну трубку від холодильника занурюють у розчин H_3BO_3 .

У відгінну колбу після озолення кількісно переносять знебарвлений розчин, кидають кусочок цинку і обережно з мірного циліндра по стінці приливають 20 мл 50%-го розчину їдкого натру. При цьому слід стежити, щоб верхня частина шийки колби не

змочувалася лугом. Розчин повинен мати лужну реакцію. Приймальна трубка від холодильника повинна бути занурена у розчин H_3BO_3 .

Зміна забарвлення і поява бурого осаду вказують на те, що розчин у відгінній колбі лужний. Внаслідок реакції між розчином і концентрованим їдким натром виділяється аміак. Щоб запобігти втратам азоту у вигляді аміаку, відгінну колбу після приливання їдкого натру негайно приєднують до краплевловлювача і проводять дистиляцію аміаку. Вважають, що протягом 15 хв кипіння розчину з відгінної колби дистилується 75–85% всього аміаку. Дистилуючи аміак, стежать за тим, щоб у холодильник не засмокувався розчин. Якщо розчин починає засмоктуватися, треба посилити нагрівання. Через 15 хв після початку дистилування виймають з розчину приймальну трубку холодильника. Дистилування триває 30–40 хв.

Після дистилування 2/3 рідини перевіряють повноту відгонки аміаку за допомогою реактиву Несслера. Для цього в одну пробірку з трубки холодильника (після його ополіскування водою) набирають 1–2 мл дистиляту і додають 1–2 краплі реактиву Несслера. У другу пробірку наливають таку саму кількість дистильованої води і реактиву Несслера. Обидві пробірки візуально порівнюють між собою. Відсутність забарвлення свідчить про кінець дистилування аміаку.

Борат амонію титрують 0,02 н. розчином H_2SO_4 в присутності змішаного індикатора. Одночасно з визначенням вмісту легкогідролізованого азоту в розчині проводять контрольний дослід для встановлення кількості азоту в реактивах в аналогічних умовах. Вміст легкогідролізованого азоту (N), в міліграмах на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$N = \frac{V \cdot T \cdot 0,28 \cdot 1000}{m},$$

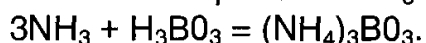
де V – об'єм 0,02 н. розчину H_2SO_4 витрачений на титрування борату амонію, мл; T – поправка на титр 0,02 н. розчину H_2SO_4 ; 0,28 – кількість азоту, що відповідає 1 мл 0,02 н. розчину H_2SO_4 , мг; 1000 – для перерахунку в грами; m – розрахункова маса ґрунту, г.

При наявності азоту в реактивах від вмісту його у витяжці ґрунту віднімають вміст в реактивах.

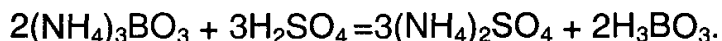
Визначення вмісту лужногідролізованого азоту в ґрунті за методом Корнфілда

Кількість азоту, визначеного за методом Корнфілда, характеризує ступінь окультуреності ґрунтів, а також ступінь забезпеченості азотом, оскільки вміст його показує тісну кореляційну залежність між азотом, який вилучається, і вмістом гумусу, загальним вмістом азоту та нітрифікаційною здатністю в основних типах ґрунтів.

Суть методу полягає у тому, що наважку ґрунту гідролізують 1 н. розчином NaOH у термостаті при 28°C у чашці Конвея з пришліфованою кришкою. Це умовно імітуватиме процес окислення і розчинення кореневою системою рослин і ризосферною мікрофлорою. При цьому азот обмінного амонію, вільного і ввібраного аміаку, амідів, частково моноамінокислот, аміносахара (глюкозоаміни, галактозоаміни) та деяких інших сполук виділяється з ґрунту у вигляді NH_3 , який завдяки дифузії потрапляє у внутрішнє відділення чашки і поглинається розчином H_3BO_3 :



Після закінчення гідролізу аміак кількісно визначають титруванням 0,02 н. розчином H_2SO_4 :



За кількістю сірчаної кислоти, витраченої на титрування, визначають вміст азоту в розчині.

Метод Корнфілда не враховує нітратів, які є в ґрунті. Тому на сильногумусованих ґрунтах, в яких може бути значна кількість нітратів, цей метод дає менш високу кореляцію з урожаєм рослин.

Прилади та реактиви. Чашки Конвея, 0,02 н. розчин сірчаної кислоти (приготовляють з фіксоналу), 2%-й розчин борної кислоти (20 г борної кислоти розчиняють в 1 л води), комбінований індикатор Гроака (1 об'єм 0,4%-го спиртового розчину метилового червоного змішують з 1 об'ємом 0,2%-го спиртового розчину метилового голубого. Приготовлений індикатор зберігають у темній склянці), 1 н. розчин їдкого натру.

Хід аналізу. 2 г ґрунту вміщують у периферійну частину чашки Конвея. У внутрішню частину наливають 2 мл 2%-го розчину H_3BO_3 і додають 2 краплі індикатора Гроака. Потім у зовнішню частину чашки приливають 5 мл 1 н. розчину NaOH , не допускаючи змочування ґрунту. Для цього чашку слід тримати злегка нахиленою до перегородки. Не змінюючи положення, чашку накривають кришкою. Обережними коловими рухами чашки протягом 1 хв ґрунт змішують з розчином NaOH . Потім чашку ставлять у термостат при 28°C на 48 год. Після цього її виймають, знімають кришку і відтитровують аміак, який поглинувся борною кислотою. Титрують з мікробюретки 0,02 н. розчином H_2SO_4 до переходу зеленого забарвлення у фіолетово-червоне.

Для поправки на можливе забруднення реактивів проводять контрольний дослід. Все роблять так, як описано раніше, тільки без наважки ґрунту. Величину азоту, добути при контрольному визначенні, віднімають із даних аналізу.

Вміст азоту (N), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$N = \frac{V \cdot 0,28 \cdot 1000}{m},$$

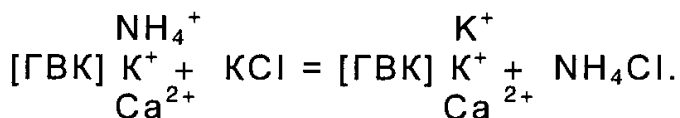
де V – кількість точно 0,02 н. розчину H_2SO_4 , витраченої на титрування зв'язаного аміаку, мл; 0,28 – кількість азоту, яка відповідає 1 мл 0,02 н. розчину H_2SO_4 , мг; 1000 – для перерахунку на 1000 г ґрунту; m – маса наважки ґрунту, г.

При визначенні азоту за методом Корнфілда з ґрунту його вилучається в 4 рази більше порівняно з показниками нітрифікаційної здатності і в 1,5–2 рази більше, ніж за методом Тюріна і Кононової. Кількість лужногідролізованого азоту за методом Корнфілда становить для більшості ґрунтів 4–6%, а інколи 8–10 загального азоту. Звичайно відносити всю цю кількість до засвоюваного рослинами азоту не можна. Рослини використовують лише частину азоту, яка вилучається, а решта – становить потенціальний запас і може бути використана ними найближчим часом.

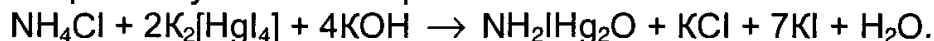
На основі зіставлення даних урожайності в польових умовах з результатами визначення легкогідролізованого азоту за методом Корнфілда запропоновано орієнтовні індекси забезпеченості рослин азотом, в міліграмах на 1000 г ґрунту: до 80 – висока потреба в азотних добривах; 80–160 – середня; 160–200 – низька; понад 200 – потреби в азотних добривах немає.

Визначення вмісту амонійного азоту в ґрунті за допомогою реактиву Несслера

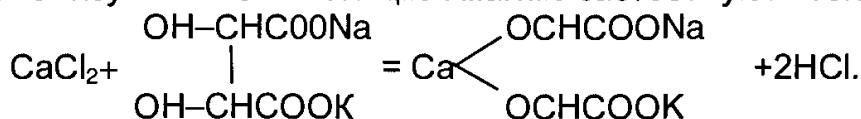
Суть методу полягає у витісненні з ґрунту обмінного амонію розчином нейтральної солі:



Амоній утворює з реактивом Несслера комплексну сполуку – йодид меркурамонію, який забарвлює розчин у жовтий колір:



Для зв'язування іонів кальцію і магнію застосовують сегнетову сіль:



Інтенсивність забарвлення розчину в певних концентраціях прямо пропорційна вмісту амонію в розчині. Фотометруючи розчин, визначають вміст азоту амонію.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, 50%-й розчин сегнетової солі (50 г $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у воді і об'єм доводять до 100 мл), реактив Несслера (20 г KI розчиняють у 30 мл води, додають 35 г HgI_2 і в фарфоровій ступці товкачем розтирають до повного розчинення. Приливають 870 мл 15%-го розчину KOH, перемішують, дають відстоятися і декантують прозорий розчин. Розчин зберігають у темній склянці), зразковий розчин хлориду амонію (0,7405 г NH_4Cl розчиняють у воді в мірній колбі на 1 л. Об'єм доводять до риски водою. 10 мл розчину переносять у мірну колбу на 500 мл і розбавляють водою до риски; 1 мл розчину містить 0,0039 мг азоту або 0,005 мг NH_4), 1 н. розчин хлориду калію з pH = 5,6...6.

Для приготування реактивів і витяжки використовують воду, яка не містить аміаку.

Хід аналізу. 30 г ґрунту переносять у колбу місткістю 200 мл, наливають 75 мл 1 н. розчину KCl, перемішують 1 хв і залишають стояти на 18–20 год. Суспензію фільтрують, відкидаючи перші каламутні порції фільтрату.

У мірну колбу на 50 або 100 мл приливають 15–40 мл фільтрату, доливають 2 мл 50%-го розчину сегнетової солі (або 4 мл 25%-го) і збовтують. Розчин розбавляють до 45 або 95 мл, у колбу вливають 2 мл реактиву Несслера, збовтують і доводять водою до риски. Розчин фотометрують через 15 хв. Фотометрування закінчують через 30 хв. Якщо розчин має інтенсивне забарвлення, то для фотометрування беруть меншу кількість досліджуваного розчину.

Щоб встановити наявність амонійного азоту в реактивах, вдаються до контрольного досліду в аналогічних умовах, але без амонію. Цей розчин використовують як розчин порівняння.

Для визначення вмісту амонійного азоту будують калібрувальний графік. У десять мірних колб на 50 або 100 мл приливають відповідно 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30 мл зразкового розчину, 2 мл 50%-го або 4 мл 25%-го розчину сегнетової солі, розбавляють водою до 45 або 95 мл. У кожену колбу приливають по 2 мл реактиву Несслера, збовтують і об'єм доводять до риски. Через 15 хв розчин фотометрують відносно розчину порівняння, застосовуючи світлофільтр довжиною хвилі 400–440 нм.

Знаючи вміст азоту в розчині і оптичну густину зразкового розчину, будують калібрувальний графік.

Вміст амонію (NH_4), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{NH}_4 = \frac{a \cdot 1000}{m},$$

де a – кількість амонію, знайдена за калібрувальним графіком; мг; m – розрахункова маса ґрунту, г; 1000 – для перерахунку на 1 кг.

Після розрахунку амонійного азоту в ґрунті проводимо оформлення результатів аналізу у вигляді таблиці (табл. 3.14).

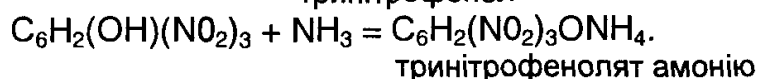
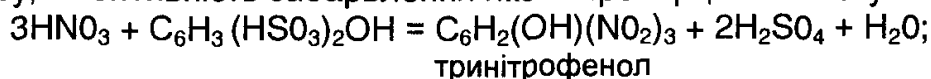
Таблиця 3.14

**Результати визначення вмісту амонійного азоту в ґрунті
за допомогою реактиву Несслера**

№п/п	Назва ґрунту, горизонт, глибина відбору, см	Наважка, г	Екстрагент, мл 1 н. розчин KCl	Загальний об'єм суспензії, мл	Взято для визначення, мл	Загальний об'єм (V_1), мл	Розрахункова наважка, мг	Загальний об'єм зразкового розчи- ну (V_2), мл	Оптична густина розчину, А	Показник за графіком, м	Вміст NH_4 , мг/1000 г ґрунту	Забезпечення культур

**Визначення вмісту нітратного азоту в ґрунті
з дисульфогофеноловою кислотою за методом Грандваль-Ляжу**

Суть методу полягає у тому, що нітрати з дисульфогофеноловою кислотою утворюють тринітрофенол, який у лужному середовищі утворює тринітрофенолят амонію жовтого кольору, інтенсивність забарвлення якого пропорційна вмісту азоту:



Фотометруючи розчин, визначають вміст нітратів у ґрунті. Нітрати з ґрунту вилучають водою при співвідношенні ґрунту до води 1:5.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, дисульфогофенолова кислота (3 г фенолу змішують з 20,1 мл H_2SO_4 густиною 1,84 г/см³ у колбі з паровідвідною трубкою, яка є холодильником. Розчин нагрівають на киплячій водяній бані протягом 6 год, періодично помішуючи), зразковий розчин на нітрати (0,3612 г KNO_3 кількісно переносять у мірну колбу на 1 л і доводять водою до риски. 50 мл розчину переносять у мірну колбу на 500 мл і доводять водою до риски. 1 мл розчину містить 0,0026 мг азоту або 0,01 мг NO_3), алюмокалієвий галун, 20%-ний розчин їдкого натру.

Хід аналізу. 20 г сухого ґрунту переносять у колбу місткістю 250 мл, всипають для осадження колоїдів невелику кількість (10–15 мг) алюмокалієвого галуну, приливають 100 мл води і збовтують 3 хв. Розчин фільтрують, відкидаючи перші порції фільтрату.

У фарфорову чашку для випарювання переносять 25–50 мл фільтрату і випарюють на водяній бані. Після висушування осаду в чашку приливають з бюретки 1 мл дисульфогофенолової кислоти. За допомогою скляної палички з оплавленим кінцем змочують дисульфогофеноловою кислотою сухий осад на всій внутрішній поверхні чашки. Поверхню чашки протягом 10 хв періодично обробляють дисульфогофеноловою кислотою, яку раніше прилито в чашку.

У чашку приливають 10–20 мл води і перемішують. Розчин нейтралізують 20%-м розчином NaOH або 12,5%-м розчином аміаку. При наявності нітратів у лужному середовищі вміст чашки забарвлюється в стійкий жовтий колір. Залежно від інтенсивності забарвлення розчин з чашки кількісно переносять у мірну колбу на 50 або 100 мл. Об'єм розчину доводять водою до риски і фотометрують. Використовують світло-фільтр 400–440 нм.

Фотометрування закінчують протягом 30 хв. Одночасно виготовляють шкалу зразкових розчинів. Для цього в фарфорові чашки приливають 2, 4, 8, 10, 15, 20 мл зразкового розчину. Далі виконують ті самі операції, що й з досліджуваними зразками.

Знаючи вміст нітратів у зразковому розчині та оптичну густину, будують калібрувальний графік.

Вміст нітратів (NO_3^-), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{NO}_3^- = \frac{a \cdot 1000}{m},$$

де a – кількість нітратів, знайдена за калібрувальним графіком, мг;

m – розрахункова маса ґрунту, г; 1000 – для перерахунку на 1 кг.

Визначення вмісту нітратів у ґрунті за допомогою іонселективних електродів

Суть методу полягає у визначенні концентрації іонів NO_3^- в усіх типах ґрунтів (за винятком засолених) за допомогою іонселективного електрода у водній і сольовій суспензіях (1%-й розчин алюмокалієвого галуноу або 0,05%-го розчину H_2SO_4 у суспензіях при співвідношенні ґрунту до розчину 1:2,5). Нітратний іонселективний електрод характеризується лінійною залежністю у діапазоні $0,5 < \text{pNO}_3 < 4$ з похилом 54–56 мВ на одиницю pNO_3 .

Прилади та реактиви. Іономір ЭВ-74, іонселективний нітратний електрод ЭМ- NO_3 -01, хлорсрібний електрод порівняння ЭВЛ-1В3, насичений розчин KCl (255 г KCl зважують з похибкою 0,1 г, розчиняють у мірній колбі на 1 л і об'єм доводять водою до риски), розчин $1 \cdot 10^{-1}$ М KNO_3 (10,11 г перекристалізованого KNO_3 , висушеного при 100–105°C до сталої маси, розчиняють у мірній колбі 1 л і доводять об'єм водою до риски. З цього розчину поступовим десятиразовим розбавленням дистильованою водою готують стандартні розчини KNO_3 з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ М, $1 \cdot 10^{-3}$ М, $1 \cdot 10^{-4}$ М, які використовують для калібрування приладу і побудови калібрувального графіка).

Іонселективний електрод готують до роботи згідно з інструкцією, звертаючи увагу на його заповнення розчинами $1 \cdot 10^{-1}$ М KNO_3 і $1 \cdot 10^{-1}$ М KCl. Електрод витримують добу в розчині $1 \cdot 10^{-1}$ М KNO_3 і $5 \cdot 10^{-3}$ М KCl. В інтервалах між дослідженнями електрод зберігають у розчині $1 \cdot 10^{-3}$ М KNO_3 . Електрод порівняння готують до роботи згідно з інструкцією, причому він повинен бути на 2/3 занурений у насичений розчин KCl, в якому його витримують 2 доби. Цей електрод в інтервалах між роботою зберігають у дистильованій воді. Під час роботи відкривають пробку, яка є в електроді.

Перед початком роботи нітратний і хлорсрібний електроди занурюють на 10 хв у 10^{-4} М розчин KNO_3 , потім споліскують дистильованою водою, обсушують фільтрувальним папером і використовують для калібрування приладу і визначення нітратів.

Калібрування приладу. Налаштовування іономіра ЭВ-74 у режимі рХ (pNO_3) проводять, використовуючи розчини концентрацій $1 \cdot 10^{-1}$ М і $1 \cdot 10^{-4}$ М KNO_3 . Перемикач термокомпенсації приладу повинен бути у положенні "Ручн", а ручки "Температура раствора" і "рХ" – переведені у крайнє ліве положення.

Електроди вставляють у вимірювальну склянку, у якій міститься $1 \cdot 10^{-2}$ М розчин KNO_3 . Клавішу "t" відключають, натискають клавішу "рХ" і ручкою "Калибровка" встановлюють стрілку приладу на позначку "4" на середній шкалі ($\text{pNO}_3 = 4$). Електроди споліскують дистильованою водою і занурюють їх у розчин з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ М KNO_3 ($\text{pNO}_3 = 2$). Стрілку приладу ручкою "Крутизна" встановлюють на позначку "2". Якщо діапазону регулювання ручкою "Крутизна" на вистачає, то використовують ручку "Температура розчину". Продовжують налаштувати прилад, використовуючи розчини з концентраціями $1 \cdot 10^{-4}$ М і $1 \cdot 10^{-2}$ М KNO_3 . Остаточну перевірку налаштування приладу проводять за допомогою розчину $1 \cdot 10^{-3}$ М KNO_3 (pNO_3). Відхилення від контрольного значення не повинно перевищувати $\pm 0,05 \text{pX}$.

Перед кожним новим налаштуванням приладу електроди 3–4 хв витримують у дистильованій воді або розчині $1 \cdot 10^{-4}$ М KNO_3 , споліскують і обсушують фільтрувальним папером.

Хід аналізу. 20 г ґрунту або 10 г торф'янистого ґрунту переносять у колбу, приливають відповідно 50 або 100 мл 1%-го розчину алюмокалієвого галуноу і збовтують 3–5 хв. У фільтраті або суспензії визначають кількість нітратів шляхом вимірювання pNO_3 . Для цього у мірний стакан переносять досліджуваний зразок, опускають електроди і записують покази в pNO_3 .

Вміст нітратів у ґрунті, в мг/кг, знаходять за величиною pNO_3 (табл. 3.15, 3.16) або за формулою:

$$\text{N} - \text{NO}_3 = \text{ant log } (4,54 - \text{pNO}_3).$$

Таблиця 3.15

**Розрахунок вмісту азоту нітратів або амонію
(мг/100 г при співвідношенні ґрунту до розчину 1:10)**

pNO_3 (pNH_4)	мг/ 100 г	pNO_3 (pNH_4)	мг/ 100 г	pNO_3 (pNH_4)	мг/100 г	pNO_3 (pNH_4)	мг/ 100 г	pNO_3 (pNH_4)	мг/100 г	pNO_3 (pNH_4)	мг/ 100 г	pNO_3 (pNH_4)	мг/ 100 г	pNO_3 (pNH_4)	мг/ 100 г	pNO_3 (pNH_4)	мг/ 100 г
2,0	141,3	2,23	83,2	2,46	49,1	2,69	28,9	2,92	17,0	3,15	10,0	3,38	5,9	3,61	3,5	3,84	2,0
2,01	138,0	2,24	81,3	2,47	48,0	2,70	28,2	2,93	16,6	3,16	9,8	3,39	5,7	3,62	3,4	3,85	2,0
2,02	134,9	2,25	79,4	2,48	46,9	2,71	27,6	2,94	16,2	3,17	9,5	3,40	5,6	3,63	3,3	3,86	1,9
2,03	131,8	2,26	77,6	2,49	45,8	2,72	27,0	2,95	15,8	3,18	9,3	3,41	5,5	3,64	3,2	3,87	1,9
2,04	128,8	2,27	75,9	2,50	44,8	2,73	26,4	2,96	15,5	3,19	9,1	3,42	5,4	3,65	3,2	3,88	1,9
2,05	125,9	2,28	74,1	2,51	43,7	2,74	25,8	2,97	15,1	3,20	8,9	3,43	5,2	3,66	3,1	3,89	1,8
2,06	123,0	2,29	72,4	2,52	42,8	2,75	25,2	2,98	14,8	3,21	8,7	3,44	5,1	3,67	3,0	3,90	1,8
2,07	120,2	2,30	70,8	2,53	41,8	2,76	24,6	2,99	14,4	3,22	8,5	3,45	5,0	3,68	2,9	3,91	1,7
2,08	117,5	2,31	69,2	2,54	40,8	2,77	24,0	3,00	14,1	3,23	8,3	3,46	4,9	3,69	2,9	3,92	1,7
2,09	114,8	2,32	67,6	2,55	39,9	2,78	23,5	3,01	13,8	3,24	8,1	3,47	4,8	3,70	2,8	3,93	1,7
2,10	112,2	2,33	66,1	2,56	39,0	2,79	23,0	3,02	13,5	3,25	7,9	3,48	4,7	3,71	2,7	3,94	1,6
2,11	109,6	2,34	64,6	2,57	38,1	2,80	22,4	3,03	13,2	3,26	7,8	3,49	4,6	3,72	2,7	3,95	1,6
2,12	107,2	2,35	63,1	2,58	37,2	2,81	21,9	3,04	12,9	3,27	7,6	3,50	4,5	3,73	2,6	3,96	1,5
2,13	104,7	2,36	61,7	2,59	36,4	2,82	21,4	3,05	12,6	3,28	7,4	3,51	4,4	3,74	2,6	3,97	1,5
2,14	102,3	2,37	60,3	2,60	35,6	2,83	20,9	3,06	12,3	3,29	7,2	3,52	4,3	3,75	2,5	3,98	1,5
2,15	100,0	2,38	58,9	2,61	34,7	2,84	20,4	3,07	12,0	3,30	7,1	3,53	4,2	3,76	2,4	3,99	1,4
2,16	97,7	2,39	57,5	2,62	34,0	2,85	19,9	3,08	11,7	3,31	6,9	3,54	4,1	3,77	2,4	4,00	1,4
2,17	95,5	2,40	56,3	2,63	33,2	2,86	19,5	3,09	11,5	3,32	6,8	3,55	4,0	3,78	2,3		
2,17	95,5	2,40	56,3	2,63	33,2	2,86	19,5	3,09	11,5	3,32	6,8	3,55	4,0	3,78	2,3		
2,18	93,3	2,41	54,5	2,64	32,4	2,87	19,1	3,10	11,2	3,33	6,6	3,56	3,9	3,79	2,3		
2,19	91,2	2,52	53,7	2,65	31,7	2,88	18,6	3,11	11,0	3,31	6,5	3,57	3,8	3,80	2,2		
2,20	89,1	2,43	52,5	2,66	31,0	2,89	18,2	3,12	10,7	3,35	6,3	3,58	3,7	3,81	2,2		
2,21	87,1	2,44	51,3	2,67	30,3	2,90	17,8	3,13	10,5	3,36	6,2	3,59	3,6	3,82	2,1		
2,22	85,1	2,45	50,1	2,68	29,6	2,91	17,4	3,14	10,2	3,37	6,0	3,60	3,5	3,83	2,1		

Таблиця 3.16

**Розрахунок вмісту азоту нітратів
(мг/кг ґрунту при співвідношенні ґрунту до розчину 1:2,5)**

pNO_3	N-NO_3 мг/кг	pNO_3	N-NO_3 мг/кг	pNO_3	N-NO_3 мг/кг	pNO_3	N-NO_3 мг/кг	pNO_3	N-NO_3 мг/кг	pNO_3	N-NO_3 мг/кг
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2,55	97,7	2,86	47,9	3,16	24,0	3,45	12,3	3,76	6,0	4,07	3,0
2,56	95,5	2,87	46,8	3,17	23,4	3,46	12,0	3,77	5,9	4,08	2,9
2,57	93,3	2,88	45,7	3,18	22,9	3,47	11,8	3,78	5,8	4,09	2,8
2,58	91,2	2,89	44,7	3,19	22,4	3,48	11,5	3,79	5,6	4,10	2,8
2,59	89,1	2,90	43,6	3,20	21,9	3,49	11,2	3,80	5,5	4,11	2,7
2,60	87,1	2,91	42,7	3,21	21,4	3,50	11,0	3,81	5,4	4,12	2,6
2,61	85,1	2,92	41,7	3,22	20,9	3,51	10,7	3,82	5,2	4,13	2,6
2,62	83,2	2,93	40,7	3,23	20,4	3,52	10,5	3,83	5,1	4,14	2,5
2,63	81,3	2,94	39,8	3,21	20,0	3,5°	10,°	3,84	5,0	4,15	2,5
2,64	79,4	2,95	38,9	3,25	19,5	3,54	10,0	3,85	4,9	4,16	2,4
2,65	77,6	2,96	38,0	3,26	19,1	3,55	9,8	3,86	4,8	4,17	2,3
9,66	75,9	2,97	37,2	3,27	18,6	3,56	9,6	3,87	4,7	4 18	2,3
2,67	74,1	2,98	36,3	3,28	18,2	3,57	9,3	3,88	4,6	4 19	2,2
2,68	72,4	2,99	35,5	3,29	17,6	3,58	9,1	3,89	4,5	4,20	2,2
2,69	70,8	3,00	34,7	3,30	17,4	3,59	8,9	3,90	4,4	4,21	2,1
2,70	69,2	3,01	33,9	3,31	17,0	3,60	8,7	3,91	4,3	4,22	2,1
2,71	67,6	3,02	33,1	3,32	16,6	3,61	8,5	3,92	4,2	4,23	2,0
2,72	66,1	3,03	32,4	3,33	16,2	3,62	8,3	3,93	4,1	4,24	2,0
2,73	64,6	3,04	31,6	3,34	15,9	3,63	8,1	3,94	4,0	4,25	1,9
2,74	63,1	3,05	30,9	3,35	15,5	3,64	7,9	3,95	3,9	4,26	1,9
2,75	61,7	3,06	30,2	3,36	15,1	3,65	7,8	3,96	3,8	4,27	1,9
2,76	60,3	3,07	29,5	3,37	14,8	3,66	7,6	3,97	3,7	4,28	1,8
2,77	58,9	3,08	28,8	3,38	14,5	3,67	7,4	3,98	3,6	4,29	1,8
2,78	57,5	3,09	28,2	—	—	3,68	7,2	3,99	3,5	4,30	1,7
2,79	56,2	3,10	27,5	—	—	3,69	7,1	4,00	3,5	—	—
2,80	55,0	3,11	26,9	3,39	14,1	3,70	6,9	4,01	3,4	—	—
2,81	53,7	—	—	3,40	13,8	3,71	6,8	4,02	3,3	—	—
2,82	52,5	3,12	26,3	3,41	13,5	3,72	6,6	4,03	3,2	—	—
2,83	51,3	3,13	25,7	3,42	13,2	3,73	6,5	4,04	3,2	—	—
2,81	50,1	3,14	25,1	3,43	12,9	3,74	6,3	4,05	3,1	—	—
2,85	49,0	3,15	24,6	3,44	12,6	3,75	6,2	4,06	3,0	—	—

**Визначення нітритів у водній витяжці з альфанафтиламином
і сульфаніловою кислотою**

Суть методу полягає у визначенні нітритів у водній витяжці, які з альфанафтиламином і сульфаніловою кислотою у кислому середовищі утворюють азосполуку рожево-червоного кольору.

Прилади і реактиви. Фотоелектроколориметр, реактив Грісса (розчин "А" – 0,5 г сульфанілової кислоти розчиняють у 150 мл 10%-го розчину оцтової кислоти; розчин "Б" – 0,1% розчин α -нафтиламіну в оцтовій кислоті: 0,1 г альфанафтиламіну розчиняють при нагріванні в 20 мл дистильованої води, фільтрують і змішують із 150 мл 12%-го

розчину оцтової кислоти. Перед використанням одну частину розчину "А" змішують із рівною за об'ємом частиною розчину "Б". Розчини "А" і "Б" зберігають окремо), зразковий розчин NaNO_2 (0,15 г NaNO_2 розчиняють у 1 л, 25 мл добутого розчину переносять у мірну колбу на 500 мл і доводять до риски водою). 1 мл розчину містить 0,005 мг NO_2^- .

Хід аналізу. 10 г ґрунту переносять у колбу на 250 мл, приливають 50 мл води, збовтують 1 год. До 10 мл прозорого і безкольорового фільтрату додають 0,5 мл реактиву Грісса і через 15 хв фотометрують (зелений світлофільтр, довжина хвилі 536 нм).

Одночасно приготровляють шкалу зразкових розчинів. У 10 мірних колб місткістю 25 мл приливають 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0 мл зразкового розчину, в 1 мл якого міститься 0,001 мг NO_2 . Доливають до 10 мл водою, збовтують, додають 0,5 мл реактиву Грісса, збовтують, об'єм доводять водою до риски. Через 15 хв розчин фотометрують. Знаючи оптичну густину і вміст нітритів у розчині, будують калібрувальний графік. Після фотометрування досліджуваних розчинів проводять розрахунки.

Визначення нітрифікаційної здатності ґрунту за методом Кравкова

Суть методу. Нітрифікаційна здатність ґрунту – це здатність ґрунту нагромаджувати нітратний азот за рахунок мобілізації азоту за сприятливих умов (температурі 26–28°C, вологості, що становить 60% капілярної вологоємності, і вільному доступу кисню). Щоб визначити розміри мобілізованого азоту ґрунту, його вміщують у термостат. Процес перетворення азотних сполук у ґрунті під впливом мікроорганізмів за оптимальних умов, створених у термостаті, називається компостуванням. Компостування ґрунту в лабораторних умовах дає змогу швидше, ніж у полі, простежити за інтенсивністю процесу нітрифікації і зробити висновок про потенціальні запаси азоту в ґрунті та вплив його на формування врожаю. Завдяки нітрифікації в ґрунті може нагромаджуватися 100–300 кг азоту на 1 га.

Нітрифікаційну здатність ґрунту визначають за різницею між вмістом нітратного азоту в ґрунті до і після компостування. Вміст нітратів у ґрунті визначають фотометричним методом з дисульфогофеноловою кислотою.

Прилади та реактиви. Термостат, стакани, фотоелектроколориметр, дисульфогофенолова кислота, 10%-й водний розчин аміаку, зразковий розчин KNO_3 , лакмусовий папірець, алюмокалієвий галун.

Хід аналізу. Беруть стакани для компостування. Для кожного стакана готують скляну трубочку, яку вставляють у гірку битого скла на дні стакана (дренаж) для поліпшення аерації ґрунту. Маса стакана, дренажу й скляної трубочки становить тару. Зважують 100 г ґрунту і вміщують його в попередньо зважений стакан разом з скляною трубочкою і дренажем. Потім вологість ґрунту доводять до 60% капілярної вологоємності, яку визначають до цього в лабораторії.

Кількість води, необхідної для доведення вологості ґрунту до 60% капілярної вологоємності, обчислюють так: припустимо, що капілярна вологоємність взятого ґрунту 40% (в перерахунку на сухий ґрунт), тоді 60% капілярної вологоємності становить: $(40 \cdot 60)/100 = 24\%$. Отже, до 100 г ґрунту слід прилити 24 мл води. Якщо вологість взятого ґрунту становить 5,6%, то до 100 г ґрунту треба прилити 18,4 мл (24 мл–5,6 мл).

Необхідну кількість води для доведення вологості досліджуваного ґрунту до 60% капілярної вологоємності можна визначити за межею грудкування ґрунту. Для цього у дві фарфорові чашки вміщують по 100 г ґрунту і по краплях приливають воду з бюретки. ґрунт увесь час перемішують шпателем або скляною паличкою до утворення гру-

дочок, що зберігають певну форму. Кількість води, витраченої для створення такого стану ґрунту, забезпечить його вологоємність, близьку до 60% капілярної вологоємності. Середню кількість води з двох визначень приливають у стакан до ґрунту, який ставлять на компостування в термостат. Ґрунт у термостаті витримують два тижні при 26–28°C. Щодня поверхню ґрунту розпушують і приливають воду з бюретки або піпетки до сталої маси (загальна маса склянки з дренажем, ґрунтом і водою).

Після компостування визначають вміст нітратів у ґрунті. Для цього беруть із стакана масу ґрунту з урахуванням кількості в ній приливої води. Цю кількість води враховують і під час приготування витяжки.

Приклад. Якщо до 100 г ґрунту прилито 18,4 мл води, то на 10 г ґрунту припадатиме 1,84, а на 20 г – 3,68 (3,7) мл води. Тоді для аналізу беруть не 20 г ґрунту, а 23,7 г. Для приготування витяжки в співвідношенні 1:5 до цієї маси ґрунту треба прилити не 100, а 96,3 мл води (100–3,7). Одночасно або напередодні компостування визначають вміст нітратів у досліджуваному ґрунті фотометричним методом Грандваль-Ляжу. Можна також визначити вміст нітратів до і після компостування за допомогою іонселективного електрода.

Нітрифікаційну здатність ґрунту (X), в мг NO_3 або $\text{N}-\text{NO}_3$ на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$X = x_2 - x_1,$$

де x_2 – вміст NO_3 або $\text{N}-\text{NO}_3$ в ґрунті після компостування, мг на 1000 г ґрунту; x_1 – вміст NO_3 або $\text{N}-\text{NO}_3$ в ґрунті до компостування, мг на 1000 г ґрунту.

ЦІНАО рекомендує компостувати ґрунт протягом 7 діб.

Кількість нітратів, що мобілізується в різних ґрунтах за сприятливих умов (температурі й вологості), становить від 10 до 60 і більше міліграмів NO_3 на 1000 г ґрунту. На високоокультурених і торф'яних ґрунтах вона може досягати більш як 80–100 мг.

За даними результатів аналізу можна робити висновок про потребу рослин в азотних добривах. Чим нижча нітрифікаційна здатність ґрунту, тим вища потреба рослин в азотних добривах (табл. 3.17).

Таблиця 3.17

Нітрифікаційна здатність ґрунтів

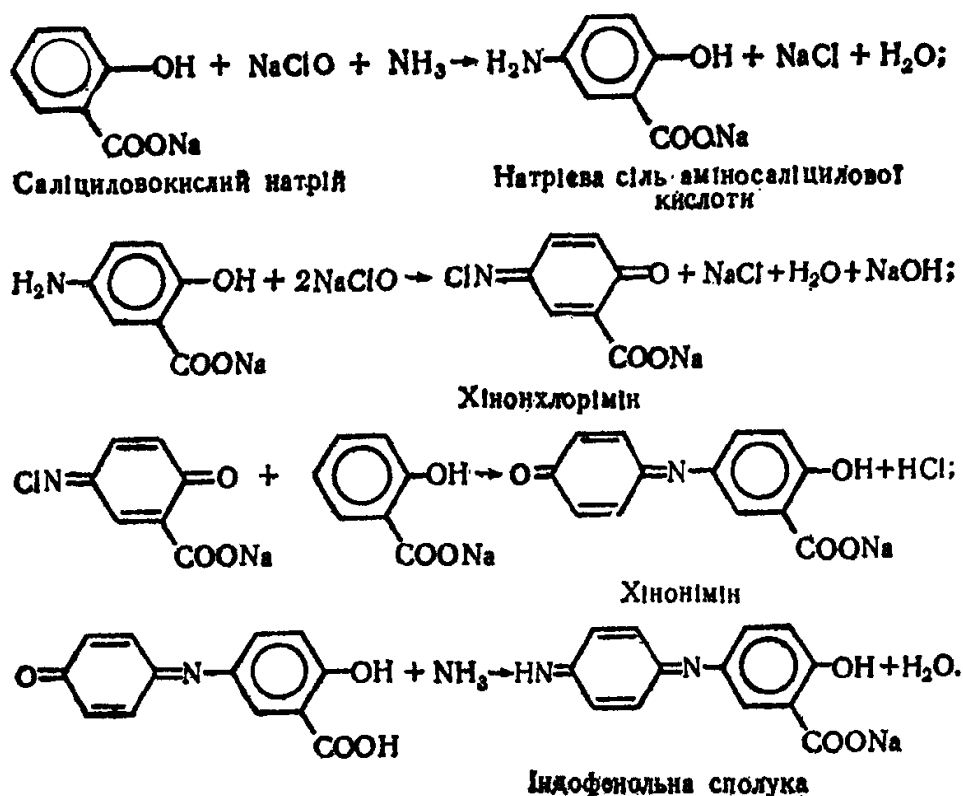
Нітрифікаційна здатність ґрунту	Вміст NO_3 , на 1000 г ґрунту
Дуже низька	<5
Низька	5–8
Середня	8–15
Підвищена	15–30
Висока	30–60
Дуже висока	>60

Визначення вмісту обмінного амонію і нітратів у ґрунті з однієї витяжки

Не рекомендується використовувати цю методику для визначення амонійного азоту у карбонатних і засолених ґрунтах.

Суть методу. Амонійний і нітратний азот в ґрунті визначають у витяжці 1 н. розчину KCl (1 : 25) фотометричним методом.

Амоній з гіпохлоритом і саліцилатом натрію у лужному середовищі в присутності нітропрусиду натрію утворює індофенольну сполуку зеленого кольору:



Нітропрусид використовують як каталізатор індофенольної реакції. Нітрати відносяться до нітритів гідразином у присутності міді як каталізатора і при взаємодії з ароматичними амінами утворюють діазосполуку червоно-рожевого кольору.

Добування витяжки. 30 г ґрунту переносять у склянку і заливають 75 мл 1 н. розчину KCl (рН = 5,6...6), збовтують 1 хв і залишають стояти на 18–20 год. Після збовтування суспензію фільтрують.

Визначення вмісту обмінного амонію. Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, розчин забарвлення (56,7 г саліцилату натрію, 16,7 г сегнетової солі і 26,7 г їдкого лугу розчиняють у 700 мл води, розчин кип'ятять 20 хв для видалення аміаку. Після охолодження розчину в ньому розчиняють 0,4 г нітропрусиду натрію і об'єм доводять водою до 1 л. Вихідний розчин зберігають у темній склянці в холодильнику протягом місяця. Робочий розчин забарвлення в день аналізу приготують так: вихідний розчин забарвлення розбавляють дистильованою водою у співвідношенні 1:8 і розчиняють у розчині трилону Б з розрахунку 2 г солі на 1 л добутого розчину), розчин гіпохлориту натрію (у склянці місткістю 500 мл перемішують 150 г хлорного вапна з 255 мл води. У другій склянці в 255 мл води розчиняють 105 г Na₂CO₃. Обидва розчини при постійному помішуванні зливають. Маса спочатку густішає, а потім стає рідкою. Суспензію залишають на 2 доби для відстоювання, потім рідину над осадом зливають і відфільтровують. Добутий реактив має концентрацію активного хлору близько 6–10%. Реактив зберігають у склянці з темного скла протягом року.). Визначення концентрації активного хлору. Для цього 1 мл прозорого фільтрату в конічній колбі місткістю 100 мл розбавляють водою до 40–50 мл, додають 2 г KI і доливають 10 мл 1 н. розчину HCl. Йод, що утворився, відтитровують 0,1 н. розчином NaHSO₃, приготуваним з фіксана-

лу; 1 мл 0,1 н. розчину NaHSO_3 відповідає 0,00355 г хлору), робочий розчин гіпохлориту натрію (у день аналізу розчин гіпохлориту натрію розбавляють водою до 0,125%-ї концентрації), вихідний розчин хлориду амонію (0,382 г NH_4Cl , зваженого з похибкою не більш як 0,001 г, розчиняють у 1 н. розчині KCl в мірній колбі на 1 л. Після розчинення NH_4Cl об'єм у колбі доводять до риски 1 н. розчином KCl . При цьому в 1 мл розчину міститься 0,1 мг азоту).

Хід аналізу. 2,5 мл витяжки переносять у мірну колбу на 50 мл, доливають 45 мл робочого розчину забарвлення. Об'єм доводять до риски робочим розчином гіпохлориту натрію, перемішують і залишають стояти на 1 год. Фотометрування розчину закінчують протягом 2,5 год. Фотометрують розчин у кюветі з товщиною шару світлопоглинання 10 мм і довжиною хвилі 655 нм.

Одночасно приготровляють шкалу зразкових розчинів. Для цього в мірні колби місткістю 250 мл приливають таку кількість вихідного розчину NH_4Cl :

Номер колби	1	2	3	4	5	6	7
Об'єм вихідного зразкового розчину, мл	5	10	20	30	40	50	60
Вміст азоту амонію (N-NH_4), мг на 1000 г	0,5	1	2	3	4	5	6

Об'єм доводять до риски 1 н. розчином KCl . З кожної колби у мірні колби на 50 мл приливають відповідно по 2,5 мл зразкового розчину, 45 мл робочого розчину забарвлення і 2,5 мл робочого розчину гіпохлориту натрію. Розчин перемішують і залишають стояти на 1 год. Після цього розчин фотометрують.

Контрольний дослід проводять в аналогічних умовах і з тією самою кількістю реактивів, але без розчину солей амонію.

Знаючи вміст амонію й оптичну густину зразкового розчину, будують калібрувальний графік. Вміст азоту амонію (N-NH_4), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$N = \frac{a \cdot 1000}{m},$$

де a – кількість азоту амонію, знайдена за калібрувальним графіком, мг; m – розрахункова маса ґрунту, г; 1000 – для перерахунку на 1000 г.

На осі, абсцис крім концентрації азоту амонію (N-NH_4) у міліграмах, можна відкласти вміст азоту амонію в міліграмах на 1000 г ґрунту згідно з таблицею і виконати розрахунки за допомогою графіка.

Визначення вмісту нітратів. *Прилади та реактиви.* Фотоелектроколориметр, розчин каталізатора (2 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у воді і об'єм доводять водою до 1 л), розчин відновника (27,5 г сульфату гідрозину розчиняють у воді і доводять до риски в мірній колбі місткістю 1 л; 6 мл розчину каталізатора і 200 мл розчину відновника переносять у мірну колбу місткістю 1 л і при перемішуванні доводять водою до риски. Розчин зберігають у склянці з темного скла), розчин забарвлення (до 500 мл води приливають 200 мл H_3PO_4 , перемішують і розчиняють 10 г сульфаніламідів і 2 г N-етил-1-нафтиламінгідрохлориду або N-(1-нафтил-)-етилендіамін дигідрохлориду, перемішують і доводять у мірній колбі на 2 л водою до риски. Розчин зберігають у склянці з темного скла в холодильнику не більш як 1 міс. Робочий розчин забарвлення приготровляють у день проведення аналізу. Розчин розбавляють у 5 раз водою і на кожний літр робочого розчину додають 0,2 г трилону Б), 0,05%-й розчин пірофосфату натрію (5 г пірофосфату натрію розчиняють в 1 л 0,15 н. розчину NaOH), вихідний зразковий розчин на нітрати (0,722 г KNO_3 , зваженого з похибкою не більш як 0,001 г, кількісно пере-

носять у мірну колбу на 1 л і розчиняють в 1 н. розчині KCl і цим розчином доводять об'єм до риски. В 1 мл розчину міститься 0,1 мг азоту нітратів.

Хід аналізу. 5–10 мл фільтрату переносять у мірну колбу на 100 мл, доливають 10 мл 0,5%-го розчину пірофосфату натрію, перемішують, доливають 10 мл робочого розчину відновника і знову перемішують.

Через 10 хв приливають 25 мл робочого розчину забарвлення, перемішують, об'єм доводять 1 н. розчином KCl до риски і залишають стояти протягом 15 хв. Фотометрування проводять через 15–90 хв після забарвлення розчину в кюветі з товщиною шару світлопоглинання 10 мл і довжиною хвилі 545 нм (світло-зелений світлофільтр), якщо використовується N-(1-нафтил)-етилендіамін дигідрохлорид або N-етил-1-нафтиламін гідрохлорид. Зелений світлофільтр (520 нм) застосовують, якщо використовують α -нафтиламін.

Одночасно приготровляють шкалу зразкових розчинів. У мірні колби місткістю 250 мл доливають таку кількість вихідного розчину KNO_3 :

Номер колби	1	2	3	4	5	6	7
Об'єм вихідного розчину, мл	2,5	5,0	7,5	10	15	20	30
Вміст азоту нітратів, мг на 1000 г ґрунту	2,5	5	7,5	10	15	20	30

Об'єм доводять до риски 1 н. розчином KCl. З кожної колби беруть аліквоту (5–10 мл), що дорівнює об'єму витяжки ґрунту, взятої для аналізу в мірну колбу на 100 мл. Приливають 10 мл 0,5 н. розчину пірофосфату натрію і 10 мл робочого розчину відновлення і перемішують. Через 10 хв приливають 25 мл робочого розчину забарвлення, перемішують, доливають об'єм 1 н. розчином KCl до риски і залишають стояти протягом 15 хв. Після цього розчин фотометрують. В аналогічних умовах проводять контрольний дослід, але без азоту нітратів.

Знаючи оптичну густину і вміст азоту нітратів, будують калібрувальний графік, за яким обчислюють вміст азоту нітратів. Вміст азоту нітратів (N-NO_3), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{N-NO}_3 = \frac{a \cdot 1000}{m},$$

де a – кількість азоту нітратів, знайденого за калібрувальним графіком, мг; m – розрахункова маса ґрунту, г; 1000 – для перерахунку на 1 кг.

На осі абсцис крім концентрації азоту нітратів (міліграм N-NO_3 , в 1 мл) відкладають вміст азоту нітратів у міліграмах N-NO_3 на 1000 г ґрунту згідно з таблицею і проводять розрахунки за допомогою графіка.

Визначення фіксованого амонію в ґрунті за методом Могільовкіної

Фіксованим називається амоній, який не вилучається з ґрунту 1 н. розчином KCl. Фіксація іонів амонію зумовлюється входженням їх в міжпакетні простори кристалічної решітки тришарових ґрунтових глинистих мінералів. Фіксований амоній може частково використовуватися рослинами. Доступна та його фракція, яка не є структурним елементом решітки.

Суть методу. Попереднє видалення з ґрунту обмінного амонію і органічних сполук азоту досягається прожарюванням ґрунтового зразку в муфельній печі. Для руйнування мінеральної фракції ґрунту і визначення амонію застосовують метод К'ельдаля.

Реактиви. 4%-й розчин борної кислоти (40 г H_3BO_3 розчиняють у 700 мл гарячої дистильованої води, після охолодження об'єм доводять до 1 л).

Хід аналізу. 8 г повітряно-сухого ґрунту переносять у фарфоровий тигель і ставлять у муфель, відрегульований на температуру 400°C . При вмісті в ґрунті гумусу до 1,5% зразки витримують у муфелі 24 год, 1,5–5% – 48 год, більше 5% – 72 год.

Після озолення зразок кількісно переносять у колбу К'ельдаля місткістю 100 мл, додають 5 г K_2SO_4 і 0,05 г селену. Додають 15 мл концентрованої H_2SO_4 . Проводять озолення 5 год. Аміак дистилують на апараті К'ельдаля в 4%-й розчин борної кислоти.

Визначення фракційного складу сполук азоту за методом Шконде і Корольової

Метод застосовують при вивченні азотного фонду ґрунту для виявлення фракційного складу сполук азоту з різною доступністю їх для рослин.

Суть методу. Сполуки азоту ґрунту поділяють на чотири фракції, одну мінеральну і три органічні: мінеральна – включає азот нітратів, нітритів та обмінного амонію; легкогідролізована – азот амідів, частину амінів і необмінного амонію; важкогідролізована – частину амінів і гумінів, залишок амідів, необмінний амоній; негідролізована – більшу частину амінів, гуміни, меланіни, бітуми, залишок необмінного амонію.

Для вилучення мінеральних сполук азоту застосовують 0,1 н. розчин KCl . Органічні сполуки азоту поділяють за їхньою стійкістю проти гідролізу сірчаною кислотою.

Легкогідролізований азот вилучають при обробці ґрунту 0,5 н. розчином H_2SO_4 при кип'ятінні протягом 3 год. При цьому з ґрунту переходить у витяжку більша частина азоту амідів і амінів, ніж при визначенні легкогідролізованого азоту за методом Тюріна і Кононової, де гідроліз 0,5 н. розчином H_2SO_4 здійснюють без нагрівання.

Вміст мінеральних і органічних сполук азоту визначають за методом К'ельдаля в окремих наважках з наступним розрахунком відповідних фракцій.

Прилади та реактиви. Прилад К'ельдаля або Серенєва, 0,1 н. розчин хлориду калію (7,5 г KCl розчиняють у воді і об'єм доводять водою до 1 л), сплав Деварда, 40%-й розчин їдкого натру, 4%-й розчин борної кислоти (40 г H_3BO_3 розчиняють у воді і об'єм доводять водою до 1 л), металевий цинк у гранулах або порошку або прожарена пемза (пемзу розтирають у ступці, просіюють крізь сито з отворами 1 мм і прожарюють 1–1,5 год. у фарфоровій чашці в муфелі, нагрітому до червоного жару), 0,5 н. і 0,02 н. розчини сірчаної кислоти, індикатор Гроака.

Визначення мінерального азоту. *Хід аналізу.* 10 г ґрунту переносять у колбу, приливають 300 мл 0,1 н. розчину KCl і збовтують протягом 1 год. Витяжку відразу ж фільтрують у відгінну колбу приладу К'ельдаля крізь попередньо промитий від аміаку складчастий фільтр. Ґрунт на фільтрі кілька разів промивають невеликими порціями 0,1 н. гарячого розчину KCl . Повноту промивання від аміаку перевіряють за допомогою реактиву Несслера.

Потім у фільтрат всипають 0,5–1 г тонко розтертого сплаву Деварда (для відновлення нітратів до аміаку) і розтерту прожарену пемзу або кілька гранул цинку для рівномірного кипіння розчину в приймальну колбу приладу К'ельдаля приливають 20 мл 4%-го розчину H_3BO_3 , 2–3 краплі індикатора Гроака і в цей же розчин занурюють кінець трубки холодильника. У відгінну колбу обережно по стінці приливають 20 мл 40%-го розчину NaOH для створення лужної реакції і витіснення аміаку. Після цього прилад швидко закривають пробкою і залишають стояти на ніч.

Потім дистилують аміак, який у приймальній колбі зв'язується з борною кислотою з утворенням борату магнію. Повноту дистиляції аміаку перевіряють за допомогою ре-

актив Несслера. Борат амонію відтитровують 0,02 н. розчином H_2SO_4 у присутності індикатора Гроака до переходу зеленого забарвлення в фіолетове.

Вміст мінерального азоту (N_m) у міліграмах на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$N_m = \frac{a \cdot 0,28 \cdot 100}{m},$$

де a – кількість точно 0,02 н. розчину H_2SO_4 , витраченого на титрування, мл; 0,28 – коефіцієнт для перерахунку кількості мілілітрів витраченої на титрування кислоти на азот, мг (1 мл 0,02 н. розчину H_2SO_4 зв'язує аміак у кількості, що відповідає 0,28 мг азоту); 100 – для перерахунку на 100 г ґрунту; m – розрахункова маса ґрунту, г.

Визначення легкогідролізованого азоту. *Хід аналізу.* 10 г ґрунту переносять в колбу, приливають 50 мл 0,5 н. розчину H_2SO_4 , закривають лійкою, яка є зворотнім холодильником, і ставлять на плитку для гідролізу. Рівень кислоти в колбі позначають рисою. Гідроліз здійснюють при повільному кип'ятінні протягом 3 год. В міру випаровування рідини об'єм у колбі доливають дистильованою водою до риски. Суспензію фільтрують у відгінну колбу місткістю 1 л. Ґрунт на фільтрі промивають невеликими порціями гарячої підкисленої води і слабким розчином H_2SO_4 доти, поки не буде реакції на іони амонію з реактивом Несслера. Загальний об'єм рідини (гідролізату) у відгінній колбі повинен становити близько 700 мл. До складу гідролізату входить мінеральний азот (перша група) та азот органічних сполук, які легко гідролізуються. Для відновлення нітратів у фільтрат насипають 0,5–1 г сплаву Дебарда. Для рівномірного кипіння розчину додають пемзу або кілька гранул цинку.

У приймальну колбу приливають 20 мл 4%-го розчину H_3BO_3 , 2–3 краплі індикатора Гроака і занурюють трубку холодильника в кислоту. До розчину у відгінну колбу обережно приливають 20 мл 40%-го розчину NaOH доти, поки реакція не стане лужною і не витісниться аміак, швидко приєднують її до дистиляційного апарата і залишають на ніч. На наступний день аміак дистилюють, зв'язуючи борною кислотою. Повноту дистиляції перевіряють за допомогою реактиву Несслера. Після закінчення дистиляції дистилят відтитровують 0,02 н. розчином H_2SO_4 у присутності індикатора Гроака до переходу зеленого забарвлення у фіолетове.

Вміст азоту (N_1) в гідролізаті 0,5 н. розчину H_2SO_4 , в міліграмах на 100 г ґрунту, обчислюють за тією самою формулою, що й азот мінеральних сполук.

Вміст легкогідролізованого азоту (N_n) в міліграмах на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$N_n = N_1 - N_m,$$

де N_1 – вміст азоту в гідролізаті 0,5 н. розчину H_2SO_4 , мг на 100 г ґрунту; N_m – вміст мінерального азоту, мг на 100 г ґрунту.

Визначення важкогідролізованого азоту. 10 г ґрунту переносять у колбу місткістю 100 мл, приливають 50 мл 5 н. розчину H_2SO_4 . Рівень кислоти в колбі позначають рисою. Колбу закривають лійкою, ставлять на закриту електроплитку і гідролізують при повільному кип'ятінні протягом 3 год. У міру випаровування рідини об'єм у колбі доливають дистильованою водою до риски.

Після гідролізу суспензію фільтрують у відгінну колбу. Ґрунт на фільтрі промивають гарячою підкисленою водою доти, поки не буде реакції на іони амонію з реактивом Несслера.

Гідролізат розбавляють водою до об'єму приблизно 600 мл, насипають 0,5–1 г сплаву Дебарда і пемзи або цинку. Загальний об'єм розчину в колбі має становити близько 700 мл. Готують приймальну колбу приладу К'ельдаля так, як і при дистиляції

аміаку попередніх фракцій. Потім у відгінну колбу приливають 80 мл 40%-го розчину NaOH, приєднують до апарата, закривають пробкою з краплевловлювачем і залишають на ніч. Дистилують аміак аналогічно визначенню легкогідролізованого азоту.

Вміст азоту (N_2) в гідролізаті 5 н. розчину H_2SO_4 , в міліграмах на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою, що й азот мінеральних сполук. Вміст важкогідролізованого азоту (N_B), в міліграмах на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$N_B = N_2 - N_1,$$

де N_2 – вміст азоту в гідролізаті 5 н. розчину H_2SO_4 , мг/100 г ґрунту;

N_1 – вміст азоту в гідролізаті 0,5 н. розчину H_2SO_4 , мг/100 г ґрунту.

Визначення азоту негідролізованих сполук. Визначення азоту негідролізованих сполук (N_H), в міліграмах на 100 г ґрунту, обчислюють за різницею між вмістом загального азоту ($N_{\text{заг}}$) у ґрунті і вмістом азоту в гідролізаті 5 н. розчину H_2SO_4 (N_2):

$$N_H = N_{\text{заг}} - N_2.$$

Як визначати вміст загального азоту в ґрунті описано вище.

ВИЗНАЧЕННЯ СПЛУК ФОСФОРУ В ҐРУНТІ

Фосфор входить до складу органічних і мінеральних сполук ґрунту. Вміст загального фосфору в ґрунтах становить 0,05–0,15% P_2O_5 . Органічні сполуки фосфору представлені в основному фосфоліпідами, нуклеїновими кислотами та їх похідними, інозитфосфатами, гексозофосфатами, фосфопротеїдами. Фосфор входить до складу гумінових і фульвокислот гумусу. У чорноземних ґрунтах вміст фосфору органічних сполук переважає над мінеральними, а в дерново-підзолистих – навпаки. Фосфорорганічних сполук доступний рослинам після гідролітичного розкладання їх фосфатазами і мікроорганізмами ґрунту. Доступні рослинам інозитгексофосфати і нуклеїнові кислоти. Значна частина фосфору ґрунту перебуває у важкодоступних формах, які стають доступними рослинам внаслідок дії на них корневих виділень і мікроорганізмів. Внесення добрив сприяє нагромадженню в ґрунті органічних і мінеральних сполук фосфору.

У живленні рослин основна роль належить мінеральним сполукам фосфору, які представлені залишками апатиту, фосфориту, солями фосфорних кислот. Мінеральні сполуки фосфору в ґрунті, що перебувають у постійній взаємодії і динамічній рівновазі, можна поділити на три групи: сполуки фосфору, які є в ґрунтовому розчині; осадові або адсорбовані сполуки фосфору на поверхні твердих фаз ґрунту; важкорозчинні фосфати, які є в мінеральному скелеті ґрунту в первинних і вторинних мінералах (ця група є резервом, за рахунок якого можуть поповнюватися запаси фосфатів на поверхні твердих фаз).

У живленні рослин важлива роль належить також сполукам фосфору, які перебувають у ґрунтовому розчині. Основними і найбільш засвоюваними сполуками є солі фосфорної кислоти. Метафосфати і пірофосфати меншою мірою засвоюються рослинами. Рослини найкраще засвоюють дигідрофосфати (NaH_2PO_4 , $NH_4H_2PO_4$), які вважають водорозчинними. Менш доступні для рослин гідрофосфати ($CaHPO_4$), які розчинні в слабких кислотах. Фосфати $[Ca_3(PO_4)_2]$ розчинні у сильних кислотах.

Засвоюваність фосфору рослинами значною мірою залежить від процесів поглинання сполук фосфору. Внаслідок поглинання аніони фосфорної кислоти спочатку адсорбуються обмінно колоїдами ґрунту. У кислому середовищі глинисті мінерали адсорбують фосфат-іони. Аніони карбонатів і органічних кислот, гумату натрію витісняють адсорбовані фосфат-іони. Цим і пояснюється велика доступність адсорбованих фосфат-іонів.

Обмінно-поглинуті фосфат-іони поступово переходять у хімічно осаджені. Внаслідок хімічного осадження дигідрофосфати переходять у гідрофосфати, що зумовлює меншу розчинність і доступність сполук фосфору рослинам. У нейтральних і карбонатних ґрунтах утворюються в значній кількості фосфати кальцію і магнію, у кислих – фосфати заліза та алюмінію. Фосфор фосфату алюмінію більш доступний для рослин, ніж фосфор фосфату заліза. Фосфати кальцію і магнію, що утворилися, спочатку перебувають в аморфному стані, їх фосфор частково доступний рослинам, проте в міру старіння фосфати кальцію і магнію стають менш доступними рослинам.

Залежно від мети і завдань, які стоять перед дослідником, у ґрунті можуть визначати: загальний вміст фосфору, вміст органічних і мінеральних сполук фосфору, вміст і рухомість рухомих сполук фосфору, ступінь рухомості фосфатів, груповий і фракційний склад фосфатів тощо.

Визначення сполук фосфору в ґрунті складається з кількох етапів.

1. Переведення фосфору з твердої фази ґрунту в розчин, внаслідок чого добувають ґрунтові витяжки, які містять ті чи інші сполуки фосфору. Це можна здійснити за допомогою сплавлення наважки ґрунту з содою, розкладанням її плавиковою кислотою, обробкою при нагріванні або на холоді концентрованими і розбавленими мінеральними кислотами, буферними чи сольовими розчинами тощо.

2. Підготовка ґрунтових витяжок до аналізу: знебарвлення, окислення, випарювання, відновлення, осадження та ін.

3. Визначення фосфору в розчинах різними методами: гравіметричним, титриметричним, фотометричним. Найбільш поширеним, зручним і швидким є фотометричний метод визначення сполук фосфору в ґрунтових витяжках.

Для різних ґрунтових відмін характерні певні сполуки фосфору. Залежно від їхнього складу вибирають конкретний метод визначення сполук фосфору.

Враховуючи переважаючі сполуки фосфору у ґрунті і їх доступність рослинам, застосовують різні екстрактори для вилучення рухомих сполук фосфору (0.2 н розчин HCl, розчини оцтової і сірчаної кислот тощо). Тому основною відмінною властивістю методик визначення рухомих сполук фосфору є розчинник, який застосовують для вилучення певних рухомих сполук фосфору з ґрунту. Кількісно визначають фосфор у більшості методик колориметричним методом. Наприклад рухомі сполуки фосфору в дерново-підзолистих і сірих лісових ґрунтах визначають за методом Кірсанова, в чорноземах некарбонатних – за методом Чирікова, в карбонатних ґрунтах – за методами Мачигіна, Олсена, в кислих, нейтральних і карбонатних ґрунтах – за методом Брейя і Куртца.

Фракційний склад мінеральних сполук фосфору визначають за методами Чанга-Джексона, Гінзбург-Лебедєвої, груповий склад – за методом Чирікова.

Для визначення загального вмісту фосфору в ґрунті наважку його озолують сумішшю плавикової й азотної кислот або хлорною кислотою, сумішшю сірчаної і хлорної кислот (за методом Гінзбург та ін.).

У розчинах загальний вміст фосфору визначають гравіметричним або фотометричним методом.

Оптимальний вміст рухомого фосфору в кислих і нейтральних ґрунтах становить 100–150 мг P_2O_5 на 1000 г ґрунту, в карбонатних – 30–35 мг.

При вивченні методів визначення фосфору необхідно

– знати:

1. Мету дослідження, методи визначення загального фосфору, його органічних і мінеральних сполук.

2. Груповий і фракційний склад фосфатів, їх трансформацію, міграцію, доступність для рослин.
3. Вміст і запаси фосфору в шарах і горизонтах ґрунту; рухомі форми фосфору в типах ґрунтів, їх вміст і засвоєння рослинами.
4. Техніку роботи на фотоелектроколориметрі.
5. Розрахунок результатів аналізів.
6. Класифікацію забезпеченості рослин рухомими сполуками фосфору.

– *уміти*:

1. Підібрати методику аналізу.
2. Виконати аналіз; розрахувати результати аналізу, оформити звіт у вигляді таблиці.
3. За даними вмісту фосфатів у ґрунті розрахувати їх запас і встановити забезпеченість рослин, використовувати результати аналізу.

Визначення загального вмісту фосфору в ґрунті

Визначення запасів загального вмісту фосфору має теоретичне й практичне значення для характеристики генетичних типів ґрунтів, обґрунтування його агрохімічних властивостей, балансових розрахунків. Загальний вміст фосфору визначають також у стаціонарних дослідках, де застосовують органічні й мінеральні добрива. За вмістом загального фосфору в ґрунті не можна робити висновок про забезпеченість рослин сполуками фосфору, доступними для рослин, оскільки основна маса їх міститься у важкорозчинних сполуках, які не засвоюються рослинами.

Суть методу полягає в тому, що масу наважки ґрунту озолують концентрованою сірчаною і 30–40%-ю хлорною кислотою (HClO_4) при температурі приблизно 205°C . При цьому всі сполуки фосфору переходять у розчин, іони заліза Fe^{3+} , які також є в розчині, заважають визначенню фосфору, тому його осаджують розчином гексаціано-(II) ферату калію у вигляді “берлінської лазурі”. Після осадження заліза в аліквотній частині розчину фосфор визначають фотометричним методом за методом Деніже. В основу його покладено здатність фосфорної кислоти утворювати з розчином молібдату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в кислому середовищі комплексну сполуку – фосфорномолібденову гетерополікислоту $\text{H}_3\text{P}[\text{Mo}_3\text{O}_{10}]_4$ або $[\text{H}_7\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. При доливанні відновника до розчину фосфорномолібденової гетерополікислоти шестивалентний молібден відновлюється до п'ятивалентного. При цьому утворюється комплексна сполука синього кольору – “молібденова синь”, інтенсивність забарвлення якої пропорційна вмісту фосфорної кислоти в розчині. Схематично склад “молібденової сині” записують так: $(\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Інтенсивність і стійкість забарвлення залежать не тільки від наявності в розчині фосфорної кислоти, а й від співвідношення в розчині кислот (HClO_4 , H_2SO_4), молібдату амонію та відновника.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, 30–40%-й розчин хлорної кислоти, 10%-й розчин гексаціано-(II) ферату калію $[\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, 10%-й розчин сульфату марганцю, розчин молібдату амонію (25 г молібдату амонію розчиняють у 200 мл дистильованої води, попередньо нагрію до 60°C . 280 мл концентрованої H_2SO_4 розбавляють водою до 800 мл. Після охолодження обох розчинів у сірчану кислоту обережно приливають, при безперервному помішуванні, розчин молібдату амонію. Після цього розчин охолоджують знову. Об'єм доводять водою точно до 1 л), 1%-й розчин хлориду олова (II), розчин β -динітрофенолу, 10%-й розчин соляної кислоти, 2 н. розчин сірчаної кислоти, зразковий розчин дигідрофосфату калію.

Озолення ґрунту. Хід аналізу. 0,5–1 г ґрунту вміщують у колбу К'ельдаля або термостійку колбу місткістю 100–150 мл, змочують водою, наливають 10–20 мл концентрованої H_2SO_4 і 1 мл 30–40%-го розчину HClO_4 , кип'ятять на електричній плитці до повного знебарвлення розчину. Лишок хлорної кислоти, яку часто застосовують для прискорення озолення, може сприяти конденсації фосфатів, які не утворюють забарвлених сполук з молібденовим реактивом. Суміш після озолення охолоджують і кількісно переносять у мірну колбу на 250 мл, знову охолоджують, доводять до риски водою і перемішують. Потім розчин фільтрують або дають відстоятися до повного випадання осаду (розчин А). В аліквотній частині цього розчину осаджують залізо.

Осадження заліза за методом Уоррена і П'ю. У мірну колбу на 100 мл наливають 10–20 мл прозорого розчину А, добутого після озолення. Розбавляють водою приблизно до 30 мл і приливають по краплях (при помішуванні) для осадження заліза 6 мл 10%-го розчину $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, потім 5 мл 10%-го розчину MnSO_4 . Після того як розчин постояв кілька хвилин, його відтитровують 10%-м розчином аміаку до різкого переходу голубого забарвлення в бузково-лілове. Величина рН має становити 6,8–6,9, при цьому комплексні сполуки заліза й марганцю знаходяться в осаді. У зв'язку з тим, що при такій реакції осаджуються і сполуки фосфору, то для розчину їх додають 3,5 мл 2 н. розчину H_2SO_4 . Вміст колби доводять водою до риски, перемішують і фільтрують крізь щільний фільтр (синя стрічка). Перші каламутні порції фільтрату відкидають. В аліквоті фільтрату (розчин Б) визначають фосфор (фотометрично).

Фотометричне визначення фосфору за методом Деніже у модифікації Труа-га-Мейера. 5–20 мл прозорого розчину Б після осадження заліза вміщують у мірну колбу на 100 мл, доливають водою до об'єму 80 мл і додають 4 краплі індикатора β-динітрофенолу. Після цього суміш нейтралізують 10%-м розчином NH_4OH до появи жовтого забарвлення, яке зникає після додавання 1–2 крапель 10%-го розчину HCl . Потім додають 4 мл 2,4%-го розчину молібдату амонію, доводять водою майже до риски і знову ретельно перемішують, додають 6 крапель хлориду олова (II), доводять водою до риски і знову перемішують. Через 5–10 хв проводять фотометрування проти розчину порівняння, причому протягом 20–30 хв, оскільки забарвлення з часом змінюється.

Одночасно готують розчин порівняння аналогічно описаному вище, але без фосфору.

Вміст фосфору в ґрунті визначають за допомогою калібрувального графіка. Для цього приготують шкалу зразкових розчинів. У десять пронумерованих мірних колб місткістю 100 мл послідовно приливають таку кількість зразкового розчину KH_2PO_4 , мл : 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 10; 25; 30.

Доливають вміст колб до 80 мл дистильованою водою, додають 4 мл 2,5%-го розчину молібдату амонію, перемішують, додають ще 6 крапель розчину хлориду олова (II), доводять об'єм водою до риски, знову ретельно перемішують і фотометрують проти розчину порівняння. За добутими даними будують калібрувальний графік.

Вміст загального фосфору (P_2O_5), в процентах, обчислюють за формулою:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{a \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

де a – кількість фосфору за калібрувальним графіком, мг/100 мл; m – розрахункова маса ґрунту, г; 100 – для перерахунку в проценти; 1000 – для перерахунку міліграмів у грами.

Визначення загального фосфору органічних і мінеральних сполук

Суть методу полягає у вилученні сполук фосфору концентрованою HCl і 0,5 н. розчином NaOH на холоді і нагріванні. Визначають вміст загального фосфору, фосфору органічних і фосфору мінеральних сполук. Фосфор органічних сполук визначають за різницею між вмістом загального фосфору і фосфору мінеральних сполук.

Хід аналізу. 5 г ґрунту переносять у термостійкі центрифужні пробірки на 50 мл, приливають 20 мл концентрованої HCl і настоюють, збовтують і ставлять на 30 хв у водяну баню, нагріту до 70°C . Після охолодження у пробірку приливають 25 мл води, центрифугують (5–10 хв, швидкість центрифугування 2–3 тис. об./хв) і зливають у мірні колби на 200–250 мл.

До залишку ґрунту у пробірці приливають 30 мл 0,5 н. розчин NaOH , перемішують, настоюють 1 год, центрифугують. Розчин приливають до солянокислої витяжки.

До залишку ґрунту в пробірці приливають 30 мл 0,5 н. розчин NaOH , суспензію збовтують, залишають стояти протягом 16–18 год, центрифугують, розчин приливають до попередніх витяжок. До залишку ґрунту приливають 30 мл 0,5 н. розчину NaOH і пробірки поміщають у нагріту до 90°C водяну баню. У пробірку вставляють повітряний холодильник, нагрівають 4–5 хв. Після охолодження суміш центрифугують. Центрифугат приливають до загального розчину, доливають водою до риски, перемішують (розчин А).

Визначення загального фосфору. Розчин А, який містить осад гумінових кислот, інтенсивно перемішують і відбирають 10 мл суспензії, яку переносять у плоскодонні колби на 50 мл, ставлять на електричну плитку, розчин випаровують досуха. Залишок не повинен пересихати.

До осаду приливають 4 мл 30%-го розчину HClO_4 і суміш нагрівають до знебарвлення. Знебарвлений розчин переносять у мірні колби на 100 мл. Загальний об'єм розчину в колбі не повинен перевищувати 40 мл і після осадження Fe^{3+} за Уорреном і П'ю колориметрично визначають вміст загального фосфору.

Визначення фосфору мінеральних сполук. Розчин А інтенсивно перемішують і 40–60 мл розчину переносять у колби на 100 мл. Для повного знебарвлення розчину, який знаходиться над осадом гумінових кислот додають 0,15–0,5 г очищеного від фосфору активованого вугілля.

Суміш перемішують, залишають стояти 15–20 хв і фільтрують через щільний фільтр. 20–25 мл знебарвленого розчину переносять в мірні колби на 100 мл, приливають таку ж кількість води і після осадження Fe^{3+} колориметрично визначають фосфор мінеральних сполук. За різницею між загальним фосфором і фосфором мінеральних сполук знаходять фосфор органічних сполук.

Визначення вмісту рухомих сполук фосфору в ґрунті за методом Кірсанова

Технологічна схема аналізу ґрунту за методом Кірсанова:

1. Наважка ґрунту (10,0 г) → розчинник (0,2 н. розчин HCl) → збовтування → відстоювання → фільтрування → підготовка до фотометрування (фільтрат, реактив Б, розчин SnCl_2) → фотометрування (визначення оптичної густини) → розрахунок результатів аналізу (показник приладу і калібрувального графіка, розрахунки).

2. Калібрування ФЕК. Одночасно з отриманням суспензії калібрують ФЕК (виготовлення шкали зразкових розчинів) → підготовляють прилад до роботи → фотомет-

рування розчинів шкали зразкових розчинів (показники густини зразкових розчинів) → побудова калібрувального графіка.

3. Оцінка і використання результатів аналізу (визначення достовірності аналітичних даних). Отримані дані використовують: для моніторингу ґрунтів; паспортизації земель; складання агрохімічних картограм, системи і плану використання добрив; оцінки якості і ціни земельної ділянки (поля).

Сполуки фосфору вилучають з ґрунту 0,2 н. розчином HCl у співвідношенні ґрунту до розчину 1:5. У розчин переходять дигідрофосфати, гідрофосфати, частково фосфати кальцію, алюмінію і заліза.

Суть методу полягає в тому, що фосфорна кислота в кислому середовищі з молібдатом амонію утворює безбарвну комплексну сполуку – гетерополікислоту $\text{H}_7[(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. При наявності олова як відновника утворюється комплексна сполука синього кольору $(\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Молібден гетерополікислоти відновлюється легше, ніж молібден молібдату амонію. Кількість кислоти в розчині має бути оптимальною, оскільки в лужному середовищі гетерополікислота руйнується, в сильноокислому – утворюється нестійка сполука.

Молібден відновлюють хлоридом олова (II). Хлорид олова (II) – сильний відновник, здатний відновлювати Mo^{6+} гетерополікислоти до Mo^{5+} . Метод чутливий, проте інтенсивність забарвлення молібденової сині з часом слабшає. В певних концентраціях інтенсивність її пропорційна вмісту фосфору.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, молібденова рідина (20 г перекристалізованого молібдату амонію розчиняють у 200 мл води, нагрітої до 60°C . Змішують 280 мл концентрованої H_2SO_4 густиною $1,83\text{--}1,84 \text{ г/см}^3$ з 500 мл води. Після охолодження розчинів сірчану кислоту вливають у розчин молібдату амонію, постійно помішуючи. Об'єм розчину доводять до 1 л водою (реактив Б), розчин хлориду олова (II) (приготування металічного олова: 0,32 г тонкоподрібненого металічного олова переносять у колбу місткістю 25 мл з рискою, приливають 7 мл концентрованої HCl густиною $1,174\text{--}1,185 \text{ г/см}^3$, закривають клапаном Бунзена і залишають стояти на ніч. На другу добу колбу ставлять у киплячу водяну баню і витримують до повного розчинення олова. Розчин охолоджують і доводять водою до риски).

Приготування з хлориду олова (II): 2,5 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 100 мл 10%-го розчину HCl , нагріваючи на водяній бані. Добутий розчин перед використанням розбавляють водою у чотири рази, зразковий розчин дигідрофосфату калію (0,1917 г KH_2PO_4 розчиняють у 1 л води. 25 мл розчину переносять у мірну колбу на 1 л і об'єм доводять водою до риски. У 1 мл розчину міститься 0,0025 мг P_2O_5), 0,2 н. розчину соляної кислоти.

Хід аналізу. 10 г ґрунту заливають 50 мл 0,2 н. розчину HCl і збовтують 1 хв. Через 15 хв суспензію фільтрують.

Для визначення фосфору відбирають 5 мл фільтрату в мірну колбу на 100 мл, доливають об'єм водою до 85–90 мл. Приливають 4 мл реактиву Б, збовтують, доливають 1 мл розчину хлориду олова (II) і доводять об'єм водою до риски. Через 5 хв розчин фотометрують. Контрольний дослід проводять в аналогічних умовах і з тією самою кількістю реактивів, але без витяжки ґрунту.

Вміст фосфору в ґрунті обчислюють за допомогою калібрувального графіка. Для цього приготровляють шкалу зразкових розчинів. У десять мірних колб на 100 мл приливають 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 25 мл зразкового розчину, об'єм доводять водою до 85–90 мл, збовтують, приливають 4 мл реактиву Б, доливають 1 мл розчину хлориду олова (II) і доводять об'єм водою до риски.

Фотометрують розчин через 5 хв, але не пізніш як через 15 хв проти розчину порівняння при червоному світлофільтрі. Знаючи вміст фосфору й оптичну густину зразкових розчинів, будують калібрувальний графік.

Вміст рухомого фосфору (P_2O_5), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$P_2O_5 = \frac{a \cdot 1000}{m},$$

де a – кількість P_2O_5 , знайдена за калібрувальним графіком, мг; m – розрахункова маса ґрунту, г.

Знаючи вміст рухомого фосфору в ґрунті, визначають забезпеченість ним рослин (табл. 3.18).

Таблиця 3.18

Забезпеченість рослин рухомими сполуками фосфору, мг P_2O_5 на 1000 г ґрунту (за методом Кірсанова)

Забезпеченість рослин	Зернові, зернобобові культури	Коренеплоди, картопля	Овочеві, технічні культури
Дуже низька	<30	<80	<150
Низька	<80	<150	<200
Середня	80–150	150–200	200–300
Висока	>150	>200	>300

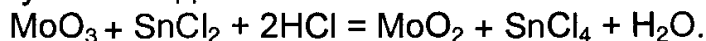
Визначення вмісту рухомих сполук фосфору за методом Труога

За методом Труога рекомендується визначати рухомі сполуки фосфору в маловилугованих і безкарбонатних чорноземах.

Суть методу. Сполуки фосфору з ґрунту вилучають 0,002 н. розчином H_2SO_4 , забуференої сульфатом амонію до $pH = 3$ при співвідношенні ґрунту до кислоти 1 : 200. Забуференість розчину сірчаної кислоти забезпечує постійну її дію на ґрунт. У розчин переходять дигідрофосфати і дифосфати кальцію, сполуки фосфорної кислоти з оксидами алюмінію і заліза.

Метод ґрунтується на відновленні молібдену фосфорно-молібденової гетерополікислоти з утворенням молібденової сині, забарвленої в синій колір, який зумовлює комплексна сполука $(MoO_2 \cdot 4MoO_3)_2 \cdot H_3PO_4 \cdot 4H_2O$.

Олово використовують як відновник:



Гетерополікислота утворюється у кислому середовищі. Тому кількість кислоти у розчині має бути оптимальною, що є основним фактором утворення молібденової сині. Склад забарвленого комплексу залежить також від концентрації молібдату амонію й відновника. При виконанні аналізу слід дотримуватися вказаних у методиці співвідношень.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, розчин молібдату амонію (25 г молібдату амонію розчиняють у 200 мл води, нагрітої до $60^\circ C$ і потім фільтрують. 280 мл концентрованої H_2SO_4 розбавляють водою до 700 мл. Після охолодження в сірчану кислоту, повільно помішуючи її, вливають розчин молібдату амонію. Холодний розчин доводять водою до 1 л), розчин хлориду олова (II), зразковий розчин дигідро-

фосфату калію (0,1917 г перекристалізованого K_2HPO_4 кількісно переносять водою у мірну колбу на 1 л і після розчинення доводять об'єм водою до риски. 50 мл добутого розчину переносять у мірну колбу на 500 мл і доводять об'єм водою до риски. 1 мл розчину містить 0,01 мг P_2O_5), 0,002 н. розчин сірчаної кислоти, який містить в 1 л 3 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 1%-й розчин соди, індикатор β-динітрофенол.

Хід аналізу. 2 г ґрунту переносять у колбу на 750 мл, приливають 400 мл 0,002 н. розчину H_2SO_4 і ставлять збовтувати на 30 хв, потім фільтрують, відкидаючи перші порції фільтрату. 50 мл фільтрату переносять у мірну колбу на 100 мл, нейтралізують 1%-м розчином соди в присутності індикатора β-динітрофенолу до появи жовтого забарвлення. Доливають по краплях слабкий розчин сірчаної кислоти до зникнення жовтого забарвлення. Об'єм доводять водою до 85–90 мл, приливають 4 мл розчину молібдату амонію, збовтують і додають 6 крапель розчину хлориду олова (II). Розчин збовтують, об'єм доводять водою до риски. Через 15 хв розчин фотометрують. Контрольний дослід проводять в аналогічних умовах, але без фосфору.

Вміст фосфору в ґрунті визначають за допомогою калібрувального графіка. Для цього приготровляють шкалу зразкових розчинів. У десять мірних колб на 100 мл приливають 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 25 мл зразкового розчину, об'єм доводять водою до 85–90 мл, приливають 4 мл розчину молібдату амонію, збовтують, додають 6 крапель розчину хлориду олова (II). Розчин знову збовтують і об'єм доводять водою до риски. Фотометрують розчин через 10–15 хв, але не пізніш як через 30 хв проти розчину порівняння, при червоному світлофільтрі.

Знаючи вміст фосфору (P_2O_5) і оптичну густину зразкових розчинів, будують калібрувальний графік.

Вміст фосфору (P_2O_5), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{a \cdot 1000}{m},$$

де a – кількість P_2O_5 , знайдена за калібрувальним графіком, мг; m – розрахункова маса ґрунту, г.

Знаючи вміст рухомих сполук фосфору в ґрунті, визначають забезпеченість рослин фосфором (табл. 3.19).

Таблиця 3.19

**Забезпеченість рослин рухомими сполуками фосфору, мг P_2O_5
на 1000 г ґрунту (за методом Труога)**

Забезпеченість рослин	Зернові, зернобобові культури	Коренеплоди, картопля	Овочеві, технічні культури
Дуже низька	<30	<70	<120
Низька	<70	<120	<180
Середня	70–120	120–180	180–250
Висока	>120	>180	>250

**Визначення вмісту рухомих сполук фосфору
за методом Чирікова**

Суть методу. Метод Чирікова дає змогу проводити груповий аналіз сполук фосфору за розчинністю в некарбонатних ґрунтах, крім кислих субтропічних ґрунтів (червоноземів, жовтоземів, ґрунтів заплавл з великим вмістом заліза (табл. 3.20). Цю мето-

дику застосовують для визначення групового складу фосфатів при внесенні органічних і мінеральних добрив з метою вивчення перетворень сполук фосфору внесених добрив.

Таблиця 3.20

Груповий склад сполук фосфору за методом Чирікова

Група	Розчинник	Сполуки фосфору
I	0,04–0,06 н. розчин H_2CO_3	Дигідрофосфати лужних металів та амонію, гідрофосфати Ca (Mg), частина $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (переважно свіжеосаджені)
II	0,5 н. розчин CH_3COOH	Різноосновні фосфати кальцію (типу ди-, три-, октакальцій фосфатів тощо) частково AlPO_4 , фітин
III	0,5 н. розчин HCl	Високоосновні фосфати кальцію типу апатиту (природно і вторинноутворені), AlPO_4 , FePO_4 Частина фосфорних ефірів і фітати заліза
IV	3 н.розчин NH_4OH	Фосфоінозити, нуклеїнові кислоти, нуклеопротеїди, фосфогумусові комплекси, частина AlPO_4 , FePO_4 , продукти гідролізу фосфорних ефірів
V	Фосфор у залишку ґрунту	Фосфор незвітраних мінералів материнських порід; фосфогумінові комплекси, що важко гідролізуються

За допомогою води, насиченої вуглекислим газом, з ґрунту вилучають фосфати першої групи (дигідрофосфати, гідрофосфати кальцію і магнію, частково фосфати кальцію і магнію). Фосфати другої групи вилучають 0,5 н. розчином CH_3COOH . До другої групи належать різноосновні фосфати кальцію, частково фосфат алюмінію. Фосфорит, апатит, фосфати заліза та алюмінію, частина фосфорних ефірів становлять третю групу фосфатів і їх вилучають з ґрунту 0,5 н. розчином HCl . Четверту групу фосфатів вилучають 3 н. водним розчином аміаку. До цієї групи належать інозити, нуклеїнові кислоти, нуклеопротеїди, фосфогумінові комплекси, частково фосфати алюмінію й заліза, продукти гідролізу фосфорних ефірів. До п'ятої групи фосфатів належить фосфор, який міститься в залишку ґрунту. Крім того, до неї належать фосфати незвітраних мінералів материнських порід, фосфогумінові комплекси, що важко гідролізуються.

Фотометричне визначення вмісту фосфору ґрунтується на тому, що фосфор у кислому середовищі з молібдатом амонію у присутності олова як відновника утворює комплексну сполуку синього кольору: $(\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Для агрохімічної характеристики ґрунтів часто визначають вміст рухомих сполук фосфору, які вилучають 0,5 н. розчином CH_3COOH . Ці сполуки представлені фосфатами першої та другої груп, їх називають ще рухомими фосфатами.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, розбавлена сірчана кислота (150 мл H_2SO_4 густиною $1,84 \text{ г/см}^3$ обережно приливають у мірну літрову колбу, яка містить 700–800 мл води, після охолодження об'єм доводять водою до риски), молібдат амонію (20 г молібдату амонію розчиняють у хімічному стакані з гарячою водою (60°C), кількісно переносять у літрову мірну колбу і об'єм доводять водою до риски), зразковий розчин на фосфор, 0,5 н. розчин оцтової кислоти, розчин хлориду олова (II).

Визначення рухомих фосфатів, вилучених 0,5 н. розчином CH_3COOH . Хід аналізу. 4 г ґрунту переносять у колбу на 250 мл, наливають 100 мл 0,5 н. розчину CH_3COOH і збовтують на ротаторі протягом 1 год, залишають на 18–20 год і фільтрують, відкидаючи перші порції фільтрату; 5–10 мл фільтрату переносять у мірну колбу на 100 мл, приливають 10 мл розбавленої сірчаної кислоти, 10 мл розчину молібдату

амонію. Об'єм доводять водою до 90–95 мл, збовтують, додають 6 крапель хлориду олова (II), знову збовтують, об'єм доводять водою до риски і через 10–15 хв розчин фотометрують проти розчину порівняння при червоному світлофільтрі. Фотометрування закінчують за 30 хв.

Розчин порівняння приготують в аналогічних умовах, але без фосфору. Одночасно приготують шкалу зразкових розчинів. У дев'ять мірних колб місткістю 100 мл приливають 1, 2, 4, 5, 8, 10, 15, 20, 25 мл зразкового розчину, в 1 мл якого міститься 0,002 мг P_2O_5 . У кожену колбу приливають 10 мл розбавленої сірчаної кислоти і 10 мл розчину молібдату амонію. Доливають водою до 90–95 мл, додають 6 крапель хлориду олова (II), збовтують, об'єм доводять водою до риски. Через 10–15 хв розчин фотометрують. Знаючи оптичну густину і вміст фосфору у розчині, будують калібрувальний графік.

Вміст фосфору (P_2O_5) в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$P_2O_5 = \frac{a \cdot 1000}{m},$$

де a – кількість P_2O_5 , знайдена за калібрувальним графіком, мг; m – розрахункова маса ґрунту, г.

Забезпеченість рослин рухомими формами сполуками фосфору наведено в табл. 3.21.

Таблиця 3.21

Забезпеченість рослин рухомими сполуками фосфору, мг P_2O_5 на 1000 г ґрунту (за методом Чирікова)

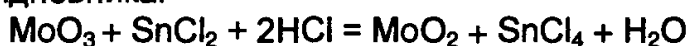
Забезпеченість рослин	Зернові, зернобобові культури	Коренеплоди, картопля	Овочеві культури
Дуже низька	<20	<50	<100
Низька	<50	<100	<150
Середня	50–100	100–150	150–200
Висока	>100	>150	>200

Визначення вмісту рухомих сполук фосфору в карбонатних ґрунтах за методом Мачигіна

Суть методу. Сполуки фосфору вилучають 1%-м розчином карбонату амонію ($pH = 9$). Співвідношення ґрунту і розчину 1 : 20. Карбонат-іони, пригнічуючи активність іонів кальцію в розчині, сприяють переходу у розчин сполук фосфору, зв'язаного з кальцієм, а також фосфатів заліза та алюмінію.

Забарвлені органічними речовинами витяжки перед визначенням фосфору знебарвлюються внаслідок окислення перманганатом калію. Фосфор, який міститься в розчині, при взаємодії з молібдатовим амонієм в присутності відновника утворює комплексну сполуку – молібденову синь.

Вміст фосфору визначають фотометруванням молібденової сині з використанням хлориду олова (II) як відновника:



Синій колір розчину зумовлює комплексна сполука $(\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Результати аналізу значною мірою залежать від температури в лабораторії і рН розчину карбонату амонію.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, розбавлена сірчана кислота (до 600–700 мл води обережно приливають 150 мл концентрованої H_2SO_4 густиною $1,84 \text{ г/см}^3$). Після охолодження об'єм доводять водою до 1 л), молібденова рідина (25 г молібдату амонію розчиняють у 200 мл води, нагрітої до 60°C , 130 мл концентрованої H_2SO_4 густиною $1,84 \text{ г/см}^3$ обережно вливають у 600 мл води, після охолодження розчин молібдату амонію вливають у розчин кислоти, охолоджують, об'єм доводять водою до 1 л); розчин хлориду олова (II) (0,25 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ переносять у пробірку з клапаном Бунзена і розчиняють 10 мл 10%-го розчину HCl при нагріванні на водяній бані), зразковий розчин на фосфор, 1%-й розчин карбонату амонію ($\text{pH}=9$), 0,5 н. розчин перманганату калію, 10%-й розчин глюкози, 10%-й розчин соди, індикатор β-динітрофенол.

Хід аналізу. 5 г ґрунту, зваженого з похибкою не більш як 0,1 г, заливають 100 мл 1%-го розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, закривають пробкою, збовтують протягом 3 хв і відстоюють 18 год. при температурі $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Якщо витяжка забарвлена, її знебарвлюють. Для цього 5–20 мл фільтрату переносять у колбу на 250 мл, приливають 2 мл розбавленої H_2SO_4 і 4 мл 0,5 н. розчину KMnO_4 . Розчин кип'ятять 2 хв від початку кипіння розчину. Залишок перманганату калію знебарвлюють 1 мл 10%-го розчину глюкози при нагріванні. У холодному розчині сірчану кислоту нейтралізують 10%-м розчином соди до появи світло-жовтого забарвлення в присутності 3 краплин індикатора β-динітрофенолу.

Безбарвні витяжки нейтралізують розчином розбавленої сірчаної кислоти, перевіряючи повноту нейтралізації за допомогою лакмусового папірця. Потім розчин збовтують для видалення CO_2 . Нейтралізований розчин кількісно переносять у мірну колбу на 50 мл, приливають 2 мл молібденової рідини, збовтують, додають 3 краплі розчину хлориду олова (II). Об'єм доводять водою до риски, збовтують і залишають стояти на 5 хв. Розчини фотометрують при червоному світлофільтрі. Розчин порівняння приготують в аналогічних умовах і з тією самою кількістю реактивів, але без наявності фосфору.

Вміст фосфору в ґрунті визначають за допомогою калібрувального графіка. Для цього приготують шкалу зразкових розчинів. У вісім мірних колб на 50 мл приливають 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 мл зразкового розчину, додають 3 краплі β-динітрофенолу і титрують 1%-м розчином сірчаної кислоти до появи слабо-жовтого забарвлення, приливають 2 мл молібденової рідини, доливають водою до 90–95 мл, збовтують, додають 3 краплі розчину хлориду олова (II) і об'єм доводять водою до риски. Через 5 хв розчини фотометрують проти розчину порівняння. Знаючи вміст фосфору (P_2O_5) й оптичну густина зразкових розчинів, будують калібрувальний графік.

Вміст фосфору (P_2O_5), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{a \cdot 1000}{m},$$

де a – кількість P_2O_5 , знайдена за калібрувальним графіком, мг; m – розрахункова маса ґрунту, г.

Знаючи вміст рухомих сполук фосфору в ґрунті, визначають забезпеченість рослин фосфором (табл. 3.22).

Таблиця 3.22

**Забезпеченість рослин рухомими сполуками фосфору, мг P_2O_5
на 1000 г ґрунту (за методом Мачигіна)**

Забезпеченість рослин	Зернові культури і бавовник	Коренеплоди	Овочеві культури
Дуже низька	<10	<15	<30
Низька	<15	<30	<45
Середня	15–30	30–45	45–60
Висока	>30	>45	>60

**Визначення вмісту рухомих сполук фосфору
в карбонатних ґрунтах за методом Олсена**

Суть методу. Рухомі сполуки фосфору вилучають з ґрунту 0,5 н. розчином $NaHCO_3$ (рН = 8,5). Кількість фосфору, яка перейшла у витяжку, визначають фотометрично за методом Деніже, використовуючи одну з його модифікацій.

Розчинність фосфатів кальцію залежить від величини рН і активності іонів кальцію. Мінімальна розчинність їх спостерігається при рН від 7 до 7,5. При зміні рН у кислий або лужний бік розчинність фосфатів збільшується.

Гідрокарбонат-іони (HCO_3^-), пригнічуючи активність іонів кальцію в розчині з рН = 8,5, сприяють переходу в розчин фосфору, зв'язаного з іонами кальцію. При цьому розчин $NaHCO_3$ здатний частково екстрагувати з ґрунту навіть фосфор, зв'язаний з алюмінієм і залізом, внаслідок утворення алюмінатів і гідроксидів заліза і переходу в розчин фосфору, зв'язаного з цими іонами.

Метод Олсена має цілий ряд переваг порівняно з методом Мачигіна: гідрокарбонат натрію негігроскопичний і є більш хімічно стійкою сполукою, ніж карбонат амонію; замість 20–24-годинного настоювання розчину з ґрунтом його протягом 30 хв збовтують; громіздкий процес окислення органічних речовин, які перейшли у витяжку, перманганатом калію замінено знебарвленням витяжки, додаванням активованого вугілля, здатного адсорбувати органічні сполуки.

Хід аналізу. 5 г ґрунту переносять у плоскодонну колбу місткістю 200–250 мл, приливають 100 мл 0,5 н. розчину $NaHCO_3$, додають 1–3 г активованого вугілля і збовтують 30 хв, потім фільтрують. Доцільно знебарвлювати не всю витяжку, а лише її частину. Якщо фільтрат не знебарвився, то до нього додають ще порцію вугілля, перемішують, залишають на 10–15 хв і знову фільтрують. Знебарвлення витяжки можна провести окисленням її 0,5 н. розчином $KMnO_4$, як описано в методі Мачигіна.

Залежно від вмісту рухомих фосфатів беруть піпеткою 5–20 мл безбарвного прозорого фільтрату в мірну колбу на 100 мл і обережно нейтралізують при наявності β-динітрофенолу 10%-м розчином HCl . Дають розчину деякий час постояти, час від часу помішуючи, для повного видалення CO_2 .

Далі фосфор визначають фотометрично за методом Деніже в модифікації Труога–Мейєра. У мірну колбу до знебарвленого розчину доливають дистильованою водою до об'єму приблизно 80 мл і 4 мл молібдату амонію. Потім доливають водою майже до риски, перемішують, доливають 6 крапель розчину хлориду олова (II), доводять об'єм дистильованою водою до риски і знову ретельно перемішують. Визначення можна проводити і в мірній колбі на 50 мл, але реактивів додають тоді в два рази менше. Через 5–10 хв розчини фотометрують.

Одночасно приготровляють шкалу зразкових розчинів та розчин порівняння, як це описано вище. Потім будують калібрувальний графік.

Вміст рухомого фосфору (P_2O_5), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$P_2O_5 = \frac{a \cdot 1000}{m},$$

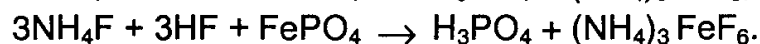
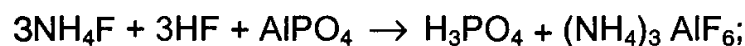
де a – кількість P_2O_5 , знайдена за калібрувальним графіком, мг; m – розрахункова маса ґрунту, г; 1000 – для перерахунку на 1 кг ґрунту.

Забезпеченість рослин фосфором, мг P_2O_5 на 1000 г ґрунту: менш як 25 – низька; 25–50 – середня; 50–90 – підвищена; 90 і більше – висока.

Визначення вмісту рухомих сполук фосфору в ґрунті за методом Брейя і Куртца

Цим методом рекомендується визначати сполуки фосфору в кислих, нейтральних і карбонатних ґрунтах.

Суть методу полягає в екстрагуванні рухомих і обмінних фосфатів ґрунту сумішшю 0,03 н. розчину NH_4F і 0,025 н. розчину HCl . За допомогою розчинів фторидів вилучають з ґрунту найбільш розчинні сполуки фосфору з різних фракцій мінеральних фосфатів ґрунту. Іони F^+ в кислому середовищі утворюють з іонами Fe^{3+} і Al^{3+} недисоційовані комплексні сполуки і таким чином витісняють у розчин фосфор, зв'язаний з цими іонами:



Іони фтору можуть осаджувати з розчину й іони Ca^{2+} , утворюючи важкорозчинний CaF_2 . Це зумовлює перехід у розчин витяжок фторидів деяких сполук фосфатів кальцію типу $CaHPO_4$ і частково $Ca_3(PO_4)_2$, їх аморфних форм. Іони фтору не заважають фотометричному визначенню фосфору.

При використанні цього методу для визначення фосфору в карбонатних ґрунтах він має цілий ряд переваг порівняно з іншими: в розчин не переходять органічні сполуки ґрунту, які його забарвлюють, а тому відпадає потреба у громіздкій операції окислення і знебарвлення витяжки; значно скорочується тривалість взаємодії ґрунту з екстрагуючим розчином (до 1 хв).

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, розчин для екстрагування (суміш 0,03 н. розчину NH_4F і 0,025 н. розчину HCl з $pH = 2,9$ приготровляють так: 1,11 г солі NH_4F розчиняють у 500 мл дистильованої води, приливають 2,5 мл концентрованої HCl густиною 1,18–1,19 г/см³, доливають водою до 1 л і перемішують. Такий розчин можна зберігати більше одного року), сірчаноокислий розчин молібдату амонію, розчин хлориду олова (II).

Хід аналізу. 5 г ґрунту переносять у плоскодонну колбу місткістю 100 мл, приливають 35 мл екстрагуючого розчину 0,03 н. розчину NH_4F і 0,025 н. розчину HCl , збовтують 1 хв, а потім фільтрують. Піпеткою беруть 5–10 мл прозорого фільтрату в мірну колбу на 50 мл і розбавляють водою до об'єму приблизно 40 мл. Далі проводять фотометричне визначення фосфору у витяжці за Деніже в одній з його модифікацій, як це описано вище. Одночасно приготровляють шкалу зразкових розчинів та розчин порівняння, після чого будують калібрувальний графік.

Вміст фосфору (P_2O_5), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$P_2O_5 = \frac{a \cdot 1000}{m},$$

де a – кількість P_2O_5 , знайдена за калібрувальним графіком, мг; m – розрахункова маса ґрунту, г; 1000 – для перерахунку на 1 кг ґрунту.

Забезпеченість рослин фосфором, мг P_2O_5 на 1000 г ґрунту: менше 30 – дуже низька; 30–70 – низька; 70–200 – середня; більше 200 – висока.

Визначення ступеня рухомості фосфатів

Для характеристики ґрунтів за доступністю рослинам рухомих сполук фосфору, поряд з визначенням вмісту рухомих сполук фосфатів (фактор ємності), істотне значення має визначення ступеня рухомості фосфатів. Ступінь рухомості фосфатів – це здатність фосфат-іонів переходить в ґрунтовий розчин. Проте виділити ґрунтовий розчин практично важко, тому для визначення ступеня рухомості фосфатів використовують водні й слабко-сольові витяжки (0,02 н. розчин $CaCl_2$ і 0,02 н. розчин K_2SO_4) при вузькому співвідношенні ґрунту до розчину. Кількість фосфору в цих витяжках близька до концентрації фосфору в ґрунтовому розчині.

Використання водних витяжок при співвідношенні ґрунту і води (1:1; 1:1,5; 1:10) дає уявлення про концентрацію фосфору в ґрунтовому розчині, а при співвідношенні (1:50; 1:100; 1:200) – про загальний вміст водорозчинних фосфатів ґрунту.

При використанні сольових витяжок у межах одного ґрунтового типу спостерігається добра закономірність між величинами концентрації P_2O_5 у витяжках 0,03 н. розчину K_2SO_4 і 0,02 н. розчину $CaCl_2$. Проте за абсолютними величинами кількість фосфору, яку вилучають 0,03 н. розчином K_2SO_4 в 1,5–2 рази вища, ніж та, що вилучають 0,02 н. розчином $CaCl_2$. Перевага сольових витяжок порівняно з водними полягає в добуванні прозорого розчину при фільтруванні, тоді як при застосуванні водних витяжок прозорий фільтрат дістати важко.

Ступінь рухомості фосфатів виражають різними способами: загальною концентрацією фосфору у водних і сольових витяжках (P_2O_5 , мг/л); концентрацією окремих фосфат-іонів ($H_2PO_4^-$; HPO_4^{2-} , моль/л); активністю окремих фосфат-іонів ($aH_2PO_4^-$; $aHPO_4^{2-}$, моль/л); фосфатним потенціалом ґрунту – $0,5 pCa + (pH_2PO_4 + 0,5 pHPO_4)$.

Встановлено, що найбільш повну забезпеченість рослин, доступним фосфором відображає загальна його концентрація в слабкосольових і водних витяжках.

Показники ступеня рухомості фосфатів (фактор "інтенсивності") можна використовувати для характеристики забезпеченості фосфором рослин на тих ґрунтах, які за природними властивостями містять велику кількість кислоторозчинних фосфатів, але вона не відповідає фактичному ступеню забезпеченості їх фосфором.

Ступінь рухомості фосфатів ґрунту визначають: за методом Карпінського і Зам'ятіної у витяжці 0,03 н. розчину K_2SO_4 , кислих і нейтральних ґрунтів; за методом Скофілда у витяжці 0,02 н. розчину $CaCl_2$ з кислих, нейтральних і карбонатних ґрунтів.

Визначення ступеня рухомості фосфатів у ґрунті за методом Карпінського і Зам'ятіної

Суть методу. Рухомі фосфати ґрунту вилучають 0,03 н. розчином K_2SO_4 при співвідношенні ґрунту до розчину 1:5. У витяжці фосфор визначають фотометричним методом у модифікації Труога–Мейєра. За величиною концентрації P_2O_5 , в міліграмах на 1 л розчину, роблять висновок про ступінь рухомості фосфатів (фактор “інтенсивності”) ґрунту.

Реактиви. 0,03 н. розчин сульфату калію (2,6 г K_2SO_4 розчиняють у дистильованій воді, доливають водою до 1 л і перемішують), молібдат амонію, 2,5%-й розчин хлориду олова (II), зразковий розчин дигідрофосфату калію, беззольні фільтри (синя або біла стрічка).

Хід аналізу. 20 г ґрунту вміщують у колбу місткістю 250 мл, приливають 100 мл 0,03 н. розчину K_2SO_4 , збовтують 5 хв і фільтрують крізь беззольний складчастий фільтр діаметром 12,5–15 см. Щоб мати прозору витяжку, слід якомога більше переносити на фільтр ґрунту, який забиває більші пори фільтрувального паперу і запобігає проходженню крізь фільтр дрібнодисперсних часточок ґрунту.

Перші порції фільтрату (10–15 мл) відкидають. Добуту витяжку повністю відфільтровують. В разі потреби фільтрат концентрують, випаровуючи його до невеликого об'єму, проте не більш ніж в 2 рази, щоб не допустити випадання солей із розчину. Перед концентруванням вимірюють об'єм вихідної витяжки.

У мірну колбу на 50 мл переносять піпеткою 20–40 мл фільтрату, в разі потреби доводять об'єм її до 40 мл дистильованою водою, приливають 2 мл розчину молібдату амонію і перемішують. Додають 3 краплі хлориду олова (II), доводять до риски дистильованою водою, знову старанно перемішують і через 5–7 хв протягом 15–20 хв фотометрують при червоному світлофільтрі порівняно з контрольним розчином порівняння. Готуючи розчин порівняння, в колбу на 50 мл замість фільтрату приливають 0,03 н. розчин K_2SO_4 і реактиви, які приливали до досліджуваного розчину. Фотометрування проводять у кюветах з товщиною світлопоглинання 30 або 50 мм.

Для побудови калібрувального графіка приготровляють шкалу зразкових розчинів. Для цього в шість мірних колб на 50 мл приливають із бюретки зразковий розчин KH_2PO_4 в кількості відповідно 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 мл і розбавляють водою до 40 мл. Приливають ще по 2 мл розчину молібдату амонію і перемішують. Додають по 3 краплі хлориду олова (II), доводячи до риски дистильованою водою і знову старанно перемішують. Через 5–7 хв фотометрують порівняно з розчином порівняння.

При використанні мірних колб місткістю 100 або 25 мл кількість реактивів відповідно збільшують чи зменшують у два рази.

Ступінь рухомості фосфатів (P_2O_5), в міліграмах на 1 л розчину, обчислюють за формулою:

$$P_2O_5 = \frac{a \cdot 1000}{V},$$

де a – кількість P_2O_5 , знайдена за калібрувальним графіком, мг; V – об'єм витяжки, взятий для аналізу, мл; 1000 – для перерахунку вмісту P_2O_5 в міліграми на 1 л розчину.

За результатами аналізів встановлено орієнтовне групування ґрунтів по забезпеченості рослин фосфором за ступенем рухомості фосфатів для витяжки 0,03 н. розчину K_2SO_4 , мг P_2O_5 на 1 л: дуже низька – 0,01–0,03; середня – 0,06–0,08; висока – більше 0,2.

Визначення ступеня рухомості фосфатів у ґрунті за методом Скофілда

Суть методу. Рухомі фосфати вилучать 0,01 М (0,02 М) розчином CaCl_2 при співвідношенні ґрунту до розчину 1:5 або 1:10. За величиною концентрації P_2O_5 в міліграмах на 1 л розчину, роблять висновок про ступень рухомості фосфатів (фактор "інтенсивності") ґрунту.

Реактиви. 0,01 М розчин CaCl_2 (22 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 300 мл дистильованої води, доливають водою до 1 л, і перемішують). У розчині трилонометричним методом визначають концентрацію кальцію і готують 0,02 М розчин CaCl_2 .

Хід аналізу. 20 г ґрунту вміщують у колбу місткістю 250 мл, приливають 100 мл 0,02 М розчину CaCl_2 , збовтують 5 хв і фільтрують крізь беззольний фільтр. Щоб мати прозору витяжку, слід якомога більше переносити на фільтр ґрунту. Перші порції фільтрату відкидають. Визначення концентрації фосфору проводять фотометричним методом (див. метод Карлінського і Зам'ятіної).

Визначення фракційного складу мінеральних сполук фосфору в ґрунті за методом Гінзбург–Лебедевої

Визначення різних сполук фосфору в ґрунті проводять з метою вивчення його фосфатного фонду, що дає змогу дати більш обґрунтовану агрохімічну оцінку. Особливо значення набуває фракціювання фосфатів при вивченні якісного складу залишкових фосфатів в умовах інтенсивної хімізації землеробства.

Суть методу. Метод ґрунтується на послідовній обробці ґрунту різними розчинниками в співвідношенні 1:50 і виділенні сполук мінеральних фосфатів, які відрізняються між собою розчинністю і доступністю для рослин (табл. 3.23).

Таблиця 3.23

Фракції мінеральних сполук фосфору в ґрунті за методом Гінзбург–Лебедевої

Фракції сполук фосфору	Розчинник	Сполуки фосфору, які входять до складу фракції
Фосфати кальцію (Ca–P _I)	Суміш 1%-го розчину сульфату амонію і 0,25%-го розчину молібдату амонію (pH= 4,8)	Фосфати лужних металів і амонію, кислі та свіжоосажені фосфати кальцію і магнію; частково фосфати заліза типу вівіаніту
Фосфати кальцію (Ca–P _{II})	Суміш 0,5 н. розчину оцтової кислоти і 0,25%-го розчину молібдату амонію (pH= 4,2)	Різноосновні фосфати кальцію і магнію, переважно вторинноутворені, природні трикальційфосфати, фосфати заліза типу вівіаніту
Фосфати алюмінію (Al–P)	0,5 н. розчин NH_4F (pH= 8,5)	Фосфати алюмінію AlPO_4 типу варисциту, вафеліту тощо; частина органічних сполук фосфору
Фосфати заліза (Fe–P)	0,1 розчин NaOH	Фосфати заліза FePO_4 типу стрегніту, дифреніту тощо; органічні сполуки фосфору
Фосфати кальцію (Ca–P _{III})	0,5 н. розчин H_2SO_4	Високоосновні фосфати кальцію типу фосфориту, апатиту (природні і вторинноутворені)
Фосфор у залишку ґрунту		Фосфати невивітрених мінералів материнської породи, важкогідролізовані фосфогумінові комплекси

Обробкою ґрунту 1%-м розчином сульфату амонію в суміші з 0,25%-м розчином молібдату амонію виділяють фракцію найбільш розчинних фосфатів лужних і лужно-земельних елементів (Ca-P_I). 0,5 н. розчином оцтової кислоти з 0,25%-м розчином молібдату амонію виділяють з ґрунту менш розчинні фосфати кальцію і магнію, переважно вторинноутворені, і фосфати двохвалентних форм заліза (фракція Ca-P). Після цього 0,5 н. розчином фториду амонію ($\text{pH} = 8,5$) виділяють фосфати алюмінію (Al-P), а 0,1 н. розчином лугу – фосфати заліза (Fe-P). Потім обробкою ґрунту 0,5 н розчином сірчаної кислоти виділяють фракцію високоосновних важкорозчинних фосфатів кальцію типу апатиту (Ca-P_{III}).

Молібдат амонію, який застосовують для приготування перших двох витяжок, значно зменшує переосадження вилученого фосфору компонентами твердої фази ґрунту і розчину внаслідок того, що фосфор зв'язується молібденом в недисоціюючу фосфорномолібденову гетерополікислоту. Це дає змогу більш повно виділити сполуки фосфору з ґрунту. Фосфати по фракціях розділяють за допомогою центрифуги.

Вміст фосфору у витяжках визначають фоториметричним методом Трюга–Мейєра. При визначенні фосфору у витяжці з молібдатовим амонієм важливою умовою є збереження потрібного співвідношення реактивів і розчину молібдату амонію, кислоти і відновника, необхідних спочатку для утворення фосфорномолібденової кислоти, а потім її відновленої форми – фосфорномолібденової сині.

Залежно від об'єму амонійно-молібдатної витяжки, який беруть для визначення фосфору, до нього приливають відповідну кількість розчину молібдату амонію з урахуванням вмісту його у витяжці. На одне визначення фосфору в розчині в мірній колбі на 50 мл в суміші витяжки і реактиву повинно міститися 50 мг молібдату амонію, а в 100 мл розчину – відповідно 100 мг. Кількість сірчаної кислоти і відновника для цього об'єму мірних колб не залежить від кількості витяжки, взятої для фотометрування.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, центрифуга, суміш 1%-го розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і 0,25%-го розчину $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ з $\text{pH} = 4,8$ (суміш приготують так: 2,5 г молібдату амонію розчиняють у 150–200 мл дистильованої води. Сіль всипають у нагріту майже до кипіння воду і витримують на електроплитці до повного розчинення. Потім розчин охолоджують. Одночасно в літрову мірну колбу приливають 400–500 мл дистильованої води, в якій розчиняють 10 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. До розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ приливають охолоджений розчин молібдату амонію. Суміш доводять дистильованою водою до риски і перемішують. Якщо розчин не має $\text{pH} = 4,8$, його доводять до потрібної величини концентрованим розчином аміаку. Розчини молібдату амонію і сульфату амонію краще змішувати безпосередньо перед приготуванням витяжки. Розчин для екстрагування повинен мати температуру 18–25°C. Розчин зберігають протягом 5–7 діб).

Суміш 0,5 н. розчину CH_3COOH і 0,25%-го розчину з $\text{pH} \sim 4,2$ (приготують 0,5 н. розчин CH_3COOH ($\text{pH} = 4,2$). 30 мл льодяної CH_3COOH вливають у мірну колбу на 1 л, в якій міститься близьке 800 мл дистильованої води, перемішують, додають 10 мл концентрованого розчину аміаку і знову перемішують. У стакані на 100 мл вимірюють pH розчину за допомогою скляного електрода. Після вимірювання pH розчин виливають у мірну колбу і знову приливають 10 мл міцного розчину аміаку. Так роблять доти, поки pH дорівнюватиме 4,3–4,2. Після цього розчин доливають водою до риски і ретельно перемішують. Такий вихідний 0,5 н. розчин CH_3COOH з $\text{pH} = 4,2$ зберігається довго. Для приготування суміші в другу мірну колбу на 1 л вливають 70 мл приготовленого 0,5 н. розчину CH_3COOH , всипають 2,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ і збовтують до його повного розчинення (суміш можна залишити на ніч). Потім розчин у колбі доливають до риски 0,5 н. розчином CH_3COOH і ретельно перемішують. Реактив зберігається 7–10 діб).

Сірчаноокислий розчин молібдату амонію для визначення фосфору у фторидноамонійній, лужній і сірчаноокислій витяжках (приготовляють за методом Труога–Мейєра).

Реактиви А, В, С для визначення фосфору у витяжках, які містять 0,25%-й розчин молібдату амонію (фракції Ca-P_I , Ca-P_{II}) (реактив А przygotowляють так: 18,8 г молібдату амонію переносять у стакан, розчиняють у 200 мл води, нагрітої до 60°C і фільтрують. 280 мл концентрованої H_2SO_4 розбавляють водою до 700 мл. Після охолодження обох розчинів у сірчану кислоту, повільно помішуючи, вливають розчин молібдату амонію. Холодний розчин доводять дистильованою водою до 1 л. Для приготування реактиву В беруть 12,5 г молібдату амонію, розчиняють його і змішують з концентрованою H_2SO_4 так, як при приготуванні реактиву А. Реактив С виготовляють без молібдату амонію; 280 мл концентрованої H_2SO_4 густиною $1,84 \text{ г/см}^3$ розбавляють водою до 800 мл, потім після охолодження доводять дистильованою водою до 1 л).

Зразковий розчин дигідрофосфату калію. Вихідний зразковий розчин дигідрофосфату калію (0,1917 г KH_2PO_4 розчиняють у дистильованій воді в мірній колбі на 1 л і доливають водою до риски. Перемішують і переливають у склянку з темного скла для зберігання. В 1 мл розчину міститься 0,1 мг P_2O_5).

Робочий зразковий розчин дигідрофосфату калію (20 мл вихідного розчину KH_2PO_4 переносять у мірну колбу на 200 мл і розбавляють водою до риски. В 1 мл розчину міститься 0,01 мг P_2O_5).

0,5 н. розчин NH_4F ($\text{pH} = 8,5$) (18,5 г NH_4F розчиняють у дистильованій воді, доливають водою до 1 л і перемішують. Розчин доводять до необхідної величини рН приливанням 25%-го розчину NaOH).

0,5 н. розчин H_2SO_4 , концентрована H_2SO_4 , насичений розчин NaCl (400 г NaCl розчиняють в 1 л води), 0,8 М розчин H_3BO_3 (50 г H_3BO_3 розчиняють в 1 л гарячої води), 0,1 н. розчин NaOH , хлорид олова (II).

Активоване вугілля без домішок фосфору (вугілля від домішок фосфору очищають так: активоване крупногранульоване вугілля насипають у кілька стаканів місткістю 2–3 л. Потім заливають концентрованою HCl і залишають стояти протягом 1,5–2 діб, періодично помішуючи склянкою паличкою. Після цього кислоту зливають, вугілля обережно переносять на лійку Бюхнера, яку приєднують до водоструминного насоса, і промивають гарячою водою доти, поки не буде реакції на хлорид-іон (проба з AgNO_3). Промите вугілля залишають на лійці протягом 18–20 год для доведення його до повітряно-сухого стану, після чого вугілля подрібнюють до тонкого порошку).

Хід аналізу. Визначення фосфору в амонійно-молібдатній витяжці (фракція фосфатів кальцію, Ca-P_I).

0,5 г ґрунту, просіяного крізь сито з діаметром отворів 0,25 мм, вміщують у центрифужну пробірку місткістю 40–50 мл і приливають 25 мл суміші 1%-го розчину сульфату амонію і 0,25%-го розчину молібдату амонію. Пробірку закривають пробкою, збовтують 15 хв і центрифугують 10 хв при 2–3 тис. об./хв. Прозорий розчин зливають через лійку з фільтром (щоб очистити розчин від коренів, які спливали на поверхню) в колбу на 50 мл.

Щоб видалити залишок амонійно-молібдатного розчину, до ґрунту в центрифужній пробірці приливають 25 мл насиченого розчину NaCl , збовтують 15 хв і центрифугують протягом 10 хв. Добутий розчин відкидають, а ґрунт у пробірці використовують для приготування ацетатно-молібдатної витяжки.

У мірну колбу на 50 мл переносять 5–20 мл прозорої амонійно-молібдатної витяжки і доливають до об'єму 30–40 мл дистильованої води. Для забарвлення розчину приливають реактиви. Залежно від кількості витяжки приливають спочатку 2 мл сірча-

нокислого розчину молібдату з необхідною кількістю солі молібдату амонію (реактиву А, В чи С). Якщо витяжки беруть 5 мл, то приливають реактив А, 10 мл – реактив В, 20 мл – реактив С. Потім додають 3 краплі хлориду олова (ІІ), перемішують і об'єм доводять водою до риски. Через 7–10 хв забарвлений розчин фотометрують при червоному світлофільтрі.

Для побудови калібрувального графіка приготровляють шкалу зразкових розчинів. У шість мірних колб на 50 мл приливають 2, 4, 6, 8, 10, 15 мл зразкового розчину, в 1 мл якого міститься 0,01 мг P_2O_5 . Об'єми колб доводять водою до 30–40 мл. Приливають 2 мл сірчаноокислого розчину молібдату амонію, приготовленого за методом Труога–Мейєра, додають три краплі хлориду олова (ІІ), доводять об'єм до риски водою, перемішують і фотометрують так само, як і досліджуваний розчин.

Вміст кальційфосфатів (P_2O_5) у ґрунті фракції Са – P_{II} , в міліграмах на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$P_2O_5 = \frac{a \cdot 100}{m},$$

де a – кількість фосфору (P_2O_5), знайдена за калібрувальним графіком, мг; m – розрахункова маса ґрунту, г; 100 – для перерахунку на 100 г ґрунту.

Визначення фосфору в оцтово-молібдатній витяжці (фракція фосфатів кальцію, Са– P_{II}). До промитого ґрунту в центрифужній пробірці приливають 25 мл суміші 0,5 н. розчину оцтової кислоти і 0,25%-го розчину молібдату амонію, закривають пробірку пробкою, збовтують протягом 15 хв і центрифугують 15 хв при 2–3 тис. об./хв.

Прозорий розчин зливають у колбу місткістю 50–100 мл; 5–10 мл розчину переносять у мірну колбу на 50 мл і доливають дистильованою водою до 30–40 мл. Потім приливають 2 мл сірчаноокислого розчину молібдату амонію з урахуванням кількості молібдату амонію у витяжці. Якщо для забарвлення взяти 5 мл витяжки, то приливають реактив А, якщо 10 мл, – реактив В. Додають 3 краплі хлориду олова (ІІ). Потім розчин у колбі доливають дистильованою водою до риски, перемішують і фотометрують.

Шкалу зразкових розчинів фосфату для побудови калібрувального графіка приготровляють так, як описано при визначенні фракції легкорозчинних фосфатів (Са– P_I).

Вміст другої фракції (Са– P_{II}) кальцій фосфатів (P_2O_5), в міліграмах на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою, наведеною для першої фракції кальційфосфатів.

Залишок ґрунту в центрифужній пробірці промивають 25 мл насиченого розчину NaCl, як описано вище. Прозорий центрифугат виливають, а ґрунт використовують для приготування фторамонійної витяжки.

Визначення фосфору у фторамонійній витяжці (фракція фосфатів алюмінію, Al–P). До промитого ґрунту в центрифужній пробірці приливають 25 мл 0,5 н. розчину NH_4F . Пробірку закривають пробкою і збовтують протягом 1 год., потім центрифугують 10 хв при 2–3 тис. об./хв.

Прозорий центрифугат зливають у колбу на 50 мл, в яку всипають для знебарвлення витяжки 150–250 мг активованого вугілля, перемішують і залишають стояти 15–20 хв. Якщо розчин над осадом не повністю знебарвиться, то додають додатково активоване вугілля (приблизно 100 мг) і залишають стояти ще 10 хв. Потім вміст колби фільтрують крізь щільний фільтр ("синя стрічка") в поліетиленовий або пропарафінований посуд.

Зберігати в скляному посуді фторамонійну витяжку не рекомендується, оскільки фторид амонію здатний вилугувувати із скла кремнієву кислоту, яка може вплинути на результати аналізу.

У мірну колбу на 50 мл переносять 5–15 мл знебарвленої прозорої фторамонійної витяжки і розбавляють дистильованою водою до 30 мл. Потім приливають 10 мл 0,8 М розчину H_3BO_3 для зв'язування іонів фтору в недисоціюючий боратний комплекс $[\text{H}(\text{BF}_4)]$. Іони фтору можуть утворювати з молібденом різні сполуки і заважати утворенню фосфорномолібденової кислоти, впливаючи на результати аналізу.

Після цього в колбу приливають 2 мл сірчаноокислого розчину молібдату амонію (приготовленого за методом Труога – Мейєра), додають 3 краплі хлориду олова (II), доводять до риски дистильованою водою, перемішують і через 7–10 хв фотометрують протягом 30 хв.

Шкалу зразкових розчинів фосфату приготровляють так: у вісім мірних колб на 50 мл приливають 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20 мл зразкового розчину і розбавляють водою до об'єму 15–20 мл. У дві останні колби воду не приливають. Після цього приливають фториду амонію 5–15 мл і 10 мл розчину борної кислоти, 2 мл сірчаноокислого розчину молібдату амонію. Додають по 3 краплі хлориду олова (II), доливають водою до риски і перемішують. Через 7–10 хв фотометрують протягом 30 хв. Вміст алюмофосфатів у ґрунті обчислюють за формулою, наведеною вище.

До ґрунту в центрифужній пробірці приливають 25 мл насиченого розчину NaCl для промивання від фториду амонію, збовтують 15 хв і центрифугують. Центрифугат відкидають, а ґрунт використовують для приготування лужної витяжки.

Визначення фосфору в лужній витяжці фосфатів заліза (фракція Fe–P). До ґрунту у центрифужній пробірці приливають 25 мл 0,1 н. розчину NaOH і збовтують 2 год на ротаторі. Потім суспензію настоюють протягом 18–20 год при кімнатній температурі і центрифугують 10 хв із швидкістю 2–3 тис. об./хв. Прозорий розчин витяжки зливають у колбу на 50–100 мл. Якщо лужна витяжка інтенсивно забарвлена органічною речовиною, тоді її знебарвлюють. У колбу додають, помішуючи, 10 крапель концентрованої H_2SO_4 для коагуляції гумінових кислот. Через 10–15 хв всипають 150–250 мг активованого очищеного вугілля для поглинання фульвокислот. Суміш перемішують і залишають стояти 10–15 хв, потім фільтрують крізь щільний фільтр. У мірну колбу на 50 мл переносять 5–10 мл прозорого і знебарвленого фільтрату і розбавляють дистильованою водою до 30–35 мл. Додають 2 краплі індикатора (β -динітрофенолу і нейтралізують витяжку 10%-м розчином NaOH до появи жовтого забарвлення. Потім додають краплями 10%-й розчин кислоти (H_2SO_4 або HCl) до зникнення жовтого забарвлення. Після цього до розчину приливають 2 мл сірчаноокислого розчину молібдату амонію, приготовленого за методом Труога – Мейєра, і перемішують. Додають 3 краплі хлориду олова (II), швидко перемішують, доливають дистильованою водою до риски, знову перемішують і через 7–10 хв фотометрують протягом 10–20 хв.

Для побудови калібрувального графіка приготровляють шкалу зразкових розчинів так, як описано при визначенні фосфатів у амонійно-молібдатній витяжці.

Вміст залізофосфатів (P_2O_5) у ґрунті обчислюють за формулою, наведеною вище.

ґрунт у пробірці промивають 25 мл NaCl як описано вище.

Визначення фосфору в сірчаноокислій витяжці (фракція важкорозчинних фосфатів кальцію, Ca–P_{III}). До промитого ґрунту в пробірку приливають 25 мл 0,5 н. розчину H_2SO_4 і збовтують 1 год. Потім суспензію центрифугують 10 хв і розчин зливають у колбу на 50–100 мл.

У мірну колбу на 50 мл переносять 5–10 мл прозорого розчину і розбавляють дистильованою водою до 30–35 мл, додають 2 краплі індикатора β -динітрофенолу і нейтралізують витяжку 10%-м розчином NaOH до появи жовтого забарвлення. Потім додають краплями 10%-й розчин кислоти до зникнення забарвлення. До розчину при-

ливають 2 мл молібдату амонію, приготовленого за методом Труога–Мейєра, і перемішують. Після цього додають 3 краплі хлориду олова (II) і негайно перемішують. Розчин доводять водою до риски, знову перемішують і фотометрують аналогічно попереднім витяжкам.

Вміст у ґрунті важкорозчинних фосфатів визначають так, як вміст фосфатів кальцію першої фракції (Ca–P₁).

ВИЗНАЧЕННЯ СІРКИ В ҐРУНТАХ

Сірка як мікроелемент в живленні рослин і типоморфологічний елемент для багатьох ґрунтотворних процесів через значну кількість форм зв'язків і складності їх визначення лишається одним із найменш вивчених елементів в агрохімії.

Загальний вміст сірки в ґрунті становить 0,05–0,25%. Найменше її в легких ґрунтах зони надмірного зволоження. Середньо- і важко-суглинкові ґрунти, а також торфові, як правило, за цих умов мають більш високий вміст сірки. Ґрунти посушливих районів мають не тільки високий вміст цього елемента, але також можуть мати сульфатне засолення.

Сірка – елемент із різко вираженими металоїдними властивостями і елемент-аніоноутворювач. В ґрунті та рослинах сірка в сполуках має валентність від -2 до +6. У водних розчинах вона існує тільки у вигляді аніонів, може досить легко змінювати ступінь окислення, що широко використовується при її визначенні. У ґрунтах сірка може знаходитися у вигляді елементарної сірки, сірководню, сульфідів, сульфатів, сульфідів, тіосульфатів тощо.

Для визначення форм сірки використовують гравіметричні, титриметричні, колориметричні, електрохімічні методи, методи газово-рідинної хроматографії, спектроскопії, радіометричні і радіоактиваційні методи.

Оскільки в біологічних і природних об'єктах сірка має значну кількість форм зв'язків, всі методи визначення її загального вмісту потребують переводу до єдиної форми окислення, а визначення окремих форм – попереднього їх відокремлення. Методи розділення залежать від форм зв'язків і складу зразку. Найбільш часто застосовують метод дистиляції її у вигляді сірководню або сірчаного ангідриду в потоці інертного газу і фіксації цих сполук ацетатом цинку. Сульфідну сірку також відокремлюють осадженням її ацетатом цинку. Сульфатну сірку визначають різними побічними методами чи відновлюють сульфат до сірководню.

Для характеристики забезпеченості рослин сіркою визначають її загальний вміст, а також вміст рухомої сірки.

При вивченні методів визначення сірки необхідно

– *знати*:

1. Мету дослідження.
2. Фізіологічну роль сірки в житті рослин.
3. Вміст загальної і рухомої сірки в шарах та горизонтах і її вміст у різних типах ґрунтів.
4. Вміст загальної сірки, органічних і мінеральних сполук її в ґрунті, доступність форм рослинам.
5. Методи визначення вмісту різних форм сірки.
6. Розрахунок результатів, визначення потреби рослин в сірці.

– *уміти*:

1. Підібрати метод визначення форми сірки.

2. Виконати аналіз.
3. Оформити звіт у вигляді таблиці, провести розрахунки, аналізувати отримані дані, використовувати їх.

Визначення загального вмісту сірки гравіметричним методом

Суть методу полягає в осадженні сульфат-іонів іонами барію. Із сульфатом барію найбільше можуть осаджуватися аніони азотної кислоти і іони Fe^{3+} . Останні осаджуються в меншій мірі, тому при незначному їх вмісті можна обмежитися відновленням заліза до двовалентного гідроксиламіном. Осадження BaSO_4 проводять у соляно-кислому середовищі, так як соляна кислота сприяє утворенню грубо-кристалічного осаду, який не проходить крізь фільтр, перешкоджає утворенню важкорозчинних солей BaCO_3 і BaHPO_4 . Визначенню перешкоджають високі концентрації іонів кальцію, які зв'язують аніони SO_4^{2-} . Тому в карбонатних ґрунтах перед визначенням сірки необхідно відділити іони кальцію.

Розкладання ґрунту для визначення загального вмісту сірки проводять методом кислотного озолення сумішшю HCl і HNO_3 в співвідношенні 1:3.

Реактиви. 10%-й розчин HCl ; 10%-й розчин BaCl_2 ; 10%-й розчин H_2SO_4 .

Хід аналізу. До 1–3 г ґрунту приливають 15 мл суміші кислот чи 15 мл HNO_3 , перемішують і через 8–10 год нагрівають до повного розкладання азотної кислоти і освітлення розчину; якщо розчин забарвлений, у охолоджені колби приливають по 2 мл 30%-го розчину H_2O_2 і знову нагрівають.

В залежності від вмісту сірки в хімічний стакан беруть аліквоту розчину і доводять об'єм водою до 100–150 мл. В засолених сульфатами ґрунтах співосадження Fe^{3+} із сульфатом барію може мати значний вплив на результати, тому із розчину попередньо видаляють полуторні оксиди аміачним способом.

Фільтрат підкислюють 10%-м розчином HCl за метилротом до стійкої кислої реакції, після чого додають 1 мл цієї ж кислоти і нагрівають до кипіння. У гарячий розчин при постійному перемішуванні приливають по краплям 5 або 10 мл (в залежності від вмісту сірки) гарячого 10%-ого розчину BaCl_2 . Необхідно не допускати надлишку BaCl_2 , так як при цьому утворюються дрібні кристали. Розчин із осадом лишають в теплому місці не менше як на 4 год; якщо осад мало помітний, час відстоювання збільшують до 12 год.

Осад фільтрують через щільний беззольний фільтр (синя стрічка), промивають гарячою водою, підкисляють HCl , до відсутності реакції на барій при додаванні до проби краплі 10%-го розчину H_2SO_4 . Підсушені фільтри озолують у попередньо зважених тиглях при температурі 450–500°C до постійної маси. Температуру в муфелі піднімають поступово, щоб не відбулося відновлення частини осаду до сульфіду.

Вміст сірки (%) розраховують за формулою:

$$S = \frac{a \cdot 0,1373 \cdot V_0 \cdot 100}{m \cdot V_1},$$

де a – маса осаду, г; 0,1373 – коефіцієнт перерахунку маси BaSO_4 на масу сірки, при необхідності розрахунку вмісту SO_4^{2-} – коефіцієнт 0,1415; V_0 – об'єм вихідного розчину витяжки, мл; V_1 – об'єм витяжки, який взято для аналізу, мл; m – наважка, г; 100 – коефіцієнт перерахунку на 100 г ґрунту.

Визначення рухомої сірки

Метод визначення рухомої сірки використовують при проведенні ґрунтового, агрохімічного, меліоративного дослідження угідь, контролі за станом ґрунтів, а також інших пошукових і дослідних роботах.

Суть методу полягає у вилученні рухомої сірки з ґрунту 1 н. розчином хлориду калію, осадженні сульфатів хлоридом барієм з наступним турбидиметричним визначенням їх у вигляді сульфату барію за оптичної густини. В якості стабілізатора використовують розчинний крохмаль.

Реактиви. Осаджуючий розчин (20 г двоводневого хлориду барію зважують із похибкою не більше 0,1 г, переносять у склянку із термостійкого скла місткістю 1 л і приливають біля 800 мл дистильованої води і 60 мл 1 н. розчину соляної кислоти. Стакан нагрівають на водяній бані. В гарячий розчин додають 5,0 г розчинного крохмалю, зваженого з похибкою не більше як 0,1 г і попередньо розведеного невеликою кількістю холодної дистильованої води. Суміш нагрівають при постійному перемішуванні до отримання прозорого розчину. Потім розчин охолоджують, переносять у мірну колбу на 1 л, доводять об'єм до риски дистильованою водою і ретельно перемішують. Розчин зберігають у колбі з притертою пробкою не більше тижня. Перед використанням розчин фільтрують через паперовий фільтр); зразковий розчин сірчаноокислого натрію з масовою концентрацією сірки 0,1 мг/мл (0,443 г безводного сірчаноокислого натрію висушують до постійної маси при температурі 100–105°C, зважують із похибкою не більше 0,001 г, переносять у мірну колбу на 1 л і розчиняють у 0,1 н. розчині KCl, доводять об'єм до риски); розчини порівняння: в мірні колби місткістю 100 мл приливають указані в таблиці об'єми розчину з концентрацією сірки 0,1 мг/мл, об'єми розчинів доводять до риски 1 н. розчином KCl і ретельно перемішують), розчини зберігають в колбах з притертими пробками не більше 1 міс. Розчини порівняння готують в день проведення аналізу; 1 н. розчин HCl; 1 н. розчин KCl.

Хід аналізу. 30 г ґрунту зважують з похибкою не більше 0,1 г, переносять у конічну колбу на 100 мл, приливають 75 мл 1 н. розчину KCl. Одночасно проводять контрольний дослід без ґрунту. Ґрунт з розчином перемішують протягом 1 хв, доводять до риски.

Розчин фільтрують. Відбирають 15 мл фільтрату і розчинів порівняння. До зразків приливають по 15 мл осаджуючого розчину і ретельно перемішують, об'єм доводять до риски.

Фотометрування суміші проводять через 10 хв після додавання осаджуючого розчину в кюветі з товщиною 0,5 см відносно розчину порівняння №1, при довжині хвилі 520 нм або використовуючи світлофільтр з максимумом пропускання в області 500–540 нм.

Перед фотометруванням розчин необхідно перемішати. Він має оптичну стійкість протягом 7 год.

Можлива пропорційна зміна об'ємів витяжок, які підлягають аналізу, розчинів порівняння і осаджуючого розчину при похибці дозування не більше 1%. Кювети фотоелектроколориметру після роботи витримують у промиваючому розчині не менше 1 год.

Одночасно приготровляють шкалу зразкових розчинів (табл. 3.24).

Таблиця 3.24

Об'єми та концентрація сірки в розчинах порівняння

Характеристика розчинів	Номери розчинів порівняння							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Об'єм розчину з концентрацією сірки 0,1 мг/мл, мл	0	2	4	8	12	16	20	24
Концентрація сірки в розчинах порівняння, мг/л	0	0,8	1,6	3,2	4,8	6,4	8,0	9,6

Будують калібрувальний графік. По осі абсцис відкладають концентрацію сірки в розчинах порівняння в перерахунку на масову частку в ґрунті, а по осі ординат – відповідні їм показники фотоелектроколориметру.

Масову долю сірки в досліджуваному ґрунті визначають безпосередньо за графіком і розраховують результати контрольного досліджу.

Якщо результат аналізу виходить за межі графіка, проводять повторне визначення, попередньо розбавивши фільтрат розчином хлориду калію. Результат, знайдений за графіком, збільшують у стільки разів, у скільки було розбавлено фільтрат.

Після приливання осаджуваного розчину можливе визначення сірки гравіметричним методом.

Сумарна відносна похибка становить: 25% при масовій долі сірки в ґрунті до 2,5 млн.⁻¹; 10% – від 2,5 до 5,0 млн.⁻¹; 7,5% – більше 5,0 млн.⁻¹.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КАЛІЮ В ҐРУНТІ

Вміст загального калію в ґрунтах становить 0,5–2,9% K₂O. Калій ґрунту представлений різними мінералами і солями. Вміст загального калію в ґрунті в основному залежить від його мінералогічного складу. Калій мінералів (слюди, гідрослюди, польові шпати тощо) безпосередньо недоступний для рослин. У незначній кількості калій входить до складу тіл мікроорганізмів.

Калій у ґрунті перебуває в різних формах: водорозчинний, обмінний, фіксований, калій плазми мікроорганізмів і калій мінералів.

Рослини добре засвоюють водорозчинний калій, який є у ґрунтовому розчині. Водорозчинного калію в ґрунтах дуже мало (0,5–1 мг K₂O на 100 г ґрунту), за винятком засоленних, де його вміст досягає 5 мг і більше. Обмінний калій міститься на поверхні дисперсної частини ґрунту і витісняється нейтральним сольовим розчином. При цьому у розчин переходить також водорозчинний калій. Вміст обмінного калію становить 5–15 і більше міліграмів K₂O на 100 г ґрунту. Водорозчинний і безпосередньо обмінний калій добре засвоюються рослинами і їх вважають рухомими формами калію. Фіксованим вважають калій, який поглинутий мінералами і не витісняється сольовим розчином. Ця форма калію практично не засвоюється рослинами. Калій плазми мікроорганізмів біологічно поглинутий. Після відмирання мікроорганізмів калій переходить у рухому форму.

У ґрунті існує певна рівновага між формами калію:

K водорозчинний ↔ K обмінний ↔ K не обмінний.

При правильному застосуванні добрив, високому рівні агротехніки ґрунт в незначній кількості необмінно фіксує калій і створюються умови для переходу фіксованого калію в обмінний (табл. 3.25).

У ґрунті визначають загальний вміст калію, необмінний, рухомий, обмінний і водорозчинний калій. Визначення калію в ґрунті ґрунтується на витісненні певної форми калію у розчин з наступним визначенням його кількості за допомогою полуменевого фотометра чи атомно-абсорбційного спектрофотометра.

Існує три групи методів визначення рухомих форм калію:

1. Визначення обмінного калію, який вилучається розчином нейтральної солі (методи Маслової і Протасова). У розчин переходить також водорозчинний калій.
2. Визначення калію, який вилучається слабкими розчинами кислот (методи Кірсанова і Чирікова).
3. Визначення калію, який вилучається кислотнo-сольовими буферними розчинами (метод Егнера–Рімма).

Таблиця 3.25

Вплив застосування добрив на вміст форм калію в лучно-чорноземному карбонатному ґрунті, K_2O мг/кг ґрунту (І.У. Марчук, Л.А. Яценко)

Варіанти дослідів	Глибина, см	Форми калію					
		водорозчинний		обмінний		необмінно-фіксований	
		1979 р.	1999 р.	1979 р.	1999 р.	1979 р.	1999 р.
Без добрив (контроль)	0–25	15	13	64	66	1855	1830
	25–50	16	14	56	57	1836	1818
	50–75	16	15	58	58	1833	1824
	75–100	17	17	61	60	1812	1799
Гній	0–25	15	15	77	92	1850	1900
	25–50	14	16	74	85	1839	1895
	50–75	16	14	68	77	1855	1913
	75–100	18	18	73	79	1813	1863
Гній + NPK	0–25	18	21	94	111	1862	1938
	25–50	19	23	77	90	1801	1876
	50–75	20	25	74	85	1837	1920
	75–100	22	26	76	88	1816	1889
Гній + 1,5NPK	0–25	22	25	102	123	1902	1996
	25–50	23	27	81	96	1885	1978
	50–75	24	28	76	89	1913	2009
	75–100	25	29	84	92	1873	1964
NPK	0–25	18	18	89	103	1859	1910
	25–50	18	19	73	81	1854	1907
	50–75	19	21	76	83	1866	1922
	75–100	20	23	74	84	1824	1876

В дерново-підзолистих, сірих опідзолених і чорноземних некарбонатних ґрунтах обмінний калій визначають за методом Маслової, в карбонатних ґрунтах – за методом Гусейнова і Протасова.

Загальний вміст калію визначають спіканням за методом Сміта або розкладанням ґрунту плавиковою і сірчаною кислотами.

Водорозчинний калій визначають у водній витяжці. Для агрохімічної характеристики ґрунту вміст калію визначають у некарбонатних ґрунтах за методами Маслової, Кірсанова і Чирікова, у карбонатних – за методами Протасова і Мачигіна. Методи Кірсанова, Чирікова і Мачигіна в модифікації ЦІНАО використовують для визначення вмісту

рухомих сполук фосфору і калію в одній наважці при складанні агрохімічних картограм, паспорта поля.

Оптимальний вміст рухомого калію у витяжках дерново-підзолистих ґрунтів для зерново-просапної сівозміни за методом Кірсанова становить 170–250 мг K_2O на 1 кг ґрунту, у чорноземних ґрунтах за методом Чирікова – 150–200, у карбонатних і солонцюватих за методом Мачигіна – 300–400 мг/кг (табл. 3.26).

Таблиця 3.26

Класифікація ґрунтів за вмістом рухомого калію

Забезпеченість рослин калієм	Колір на картограмі	Вміст K_2O , мг/кг			
		у витяжці за методом		за методом	
		Кірсанова	Чирікова	Мачигіна	Маслової
Дуже низька	Червоний	<40	<20	<50	<50
Низька	Оранжевий	41–80	21–40	51–100	51–100
Середня	Жовтий	81–120	41–80	101–200	101–150
Підвищена	Зелений	121–170	81–120	201–300	151–200
Висока	Блакитний	171–250	121–180	301–400	201–300
Дуже висока	Синій	>250	>180	>400	>300

При вивченні методів визначення калію необхідно

– *знати*:

1. Мету дослідження.
2. Вміст загального і рухомого калію в шарах і горизонтах різних типів ґрунтів.
3. Залежність вмісту калію від гранулометричного і мінералогічного складу ґрунту.
4. Сполуки та форми калію в ґрунті, їх трансформацію і доступність для живлення рослин.
5. Методи визначення вмісту форм калію, ступеня рухомості калію.
6. Принцип, будову і техніку роботи на полуменовому фотометрі й атомно-абсорбційному спектрофотометрі.
7. Розрахунок результатів аналізів; класифікацію забезпеченості рослин рухомими сполуками калію.

– *уміти*:

1. Підібрати метод визначення форм калію для різних ґрунтів.
2. Підібрати і підготувати до аналізу необхідний посуд, реактиви і прилади.
3. Оформити звіт у вигляді таблиці.
4. За даними вмісту форм калію в ґрунті розрахувати їх запас і визначити рівень забезпеченості рослин, уміти використовувати результати аналізу.

Визначення загального вмісту калію в ґрунті за методом Сміта

Суть методу полягає в тому, що при сильному прожарюванні ґрунту в суміші з хлоридом амонію і карбонатом кальцію алюмосилікати розкладаються:



При прожарюванні спочатку розкладається хлорид амонію з утворенням аміаку, який зв'язується, а соляна кислота взаємодіє з карбонатом кальцію, утворюючи хлорид кальцію. Під дією хлориду кальцію і соляної кислоти алюмосилікати розкладають-

ся з утворенням силікату кальцію, хлоридів лужних металів і води. Внаслідок спікання калій і натрій переходять у форму легкорозчинних хлоридів, а кремнієва кислота, алюміній, залізо, марганець, магній, фосфорна кислота – в сполуки, нерозчинні у воді. Після розчинення маси, що спеклася, визначають вміст калію.

Прилади і реактиви. Полуменевий фотометр, карбонат кальцію, хлорид амонію, зразковий розчин хлориду калію, платинові або тефлонові тиглі, агатова ступка.

Хід аналізу. Ґрунт для аналізу розтирають “до пудри” в агатовій ступці. На аналітичних терезах у фарфоровій чашці відважують 0,5–1 г ґрунту залежно від вмісту калію. Змішують хлорид амонію і карбонат кальцію в співвідношенні 1:4 і розтирають.

Відважують 2,5 г приготовленої суміші і частину її вміщують на дно тигля. Більшу частину суміші ретельно перемішують у чашці з ґрунтом і переносять у тигель. Зверху насипають частину суміші хлориду амонію і карбонату кальцію, яка залишилася. Тигель накривають кришкою і ставлять у холодну муфельну піч. Потім включають муфель. Після досягнення температури 750°C, на що витрачається близько 1 год, спікання триває ще 30 хв. При температурі менш як 725°C повного розкладання алюмосилікатів не досягається, а більш як 825°C можуть бути втрати калію.

Н.Б. Шарошкіна рекомендує спікати 0,5 г ґрунту із сумішшю 1,5 г NH_4Cl і 1 г CaCO_3 . При цьому алюмосилікати повністю розкладаються, а тиглі очищають кип'ятінням їх у розбавленій соляній кислоті.

Маса, яка утворилася в тиглі, після охолодження на повітрі має відставати від стінок. Всю масу шпателем переносять у фарфорову чашку, кришку і тигель обливають гарячою водою в ту саму чашку.

Якщо маса, що спеклася, при охолодженні не відстала від стінок тигля, то в тигель наливають гарячої води, в якій через кілька хвилин маса розпливається. Чашку з масою, що спеклася, і водою накривають склом і нагрівають протягом 2 год на киплячій водяній бані, грудочки розтирають агатовим товкачиком. Потім гарячу рідину відфільтровують у мірну колбу на 250 мл крізь швидко фільтруючий фільтр (червона стрічка) діаметром 9 см. Чашку і фільтр промивають 10–15 раз невеликими кількостями гарячої води в ту саму колбу. У фільтраті містяться хлориди калію, натрію, кальцію, гідроксид кальцію, а також сульфати. Для осадження кальцію в колбу приливають 25 мл 10%-го розчину ацетату амонію. Колбу нагрівають на водяній бані протягом 20 хв. Після охолодження вміст колби доводять водою до риски, перемішують і фільтрують. Добутий фільтрат використовують для визначення калію на полуменовому фотометрі.

Щоб побудувати калібрувальний графік, приготровляють шкалу зразкових розчинів. У дев'ять мірних колб на 250 мл приливають зразковий розчин KCl , в 1 мл якого міститься 1 мг K_2O , в такій кількості : 0,5; 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20; 15 мл, доводять до риски водою і перемішують. У перерахунку на 1 л концентрація K_2O в колбах становить відповідно 2; 4; 10; 30; 40; 60; 80 і 100 мг.

Вміст загального калію в ґрунті (K_2O), в процентах, обчислюють за формулою:

$$\text{K}_2\text{O} = \frac{a \cdot V \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

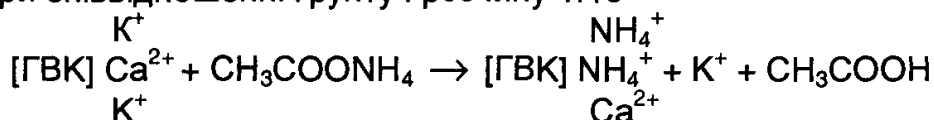
де a – кількість калію (K_2O), знайдена за калібрувальним графіком, мг в 1 л розчину; V – об'єм фільтрату, мл; 100 – для перерахунку в проценти; m – маса наважки ґрунту, мг; 1000 – для перерахунків кількості міліграмів K_2O на 1 мл розчину.

Визначення вмісту обмінного калію в ґрунті за методом Маслової

Цим методом рекомендується визначати обмінний калій в некарбонатних ґрунтах.

Схема визначення обмінного калію в ґрунті: наважка → екстрагент (1 н. розчин $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) → визначення (шкала зразкових розчинів, калібрування приладу, побудова калібрувального графіка, фотометрування досліджуваного розчину) → розрахунки і аналіз результатів.

Суть методу полягає у вилученні обмінного калію з ґрунту 1 н. розчином $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ при співвідношенні ґрунту і розчину 1:10



Після односторонньої взаємодії ґрунту з розчином ацетату амонію калій визначають у витяжці за допомогою полуменевого фотометра.

Прилади та реактиви. Полуменевий фотометр, 1 н. розчин ацетату амонію (77 г $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ зважують з похибкою не більш як 0,1 г і розчиняють у дистильованій воді, доводячи нею об'єм до 1 л 1 н. розчином $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; рН розчину повинен бути 6,8–7. До вказаного значення рН розчин доводять оцтовою кислотою або аміаком), вихідний зразковий розчин (0,792 г KCl зважують з похибкою не більш як 0,001 г, розчиняючи у мірній колбі в 1 н. розчині $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, доводячи ним об'єм розчину до 1 л. В 1 мл розчину міститься 0,5 мг K_2O).

Хід аналізу. 5 г ґрунту зважують з похибкою не більш як 0,1 г, заливають 50 мл 1 н. розчину $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ збовтують протягом 1 год. Суспензію ґрунту фільтрують і за допомогою полуменевого фотометра у фільтраті визначають обмінний калій.

Для калібрування полуменевого фотометра готують шкалу зразкових розчинів. У мірні колби на 250 мл вливають таку кількість вихідного зразкового розчину KCl :

Номер зразкового розчину	1	2	3	4	5	6	7	8
Об'єм вихідного розчину KCl , мл	0	1,0	2,5	5,0	7,5	10	15	20
Вміст калію, що відповідає міліграмам K_2O на 1000 г ґрунту	0	20	50	100	150	200	300	400

Розчини у колбах доводять до rischi 1 н. розчином $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

Встановлюють полуменевий фотометр на нуль за допомогою зразкового розчину № 1.

За даними показів шкали полуменевого фотометра і вмісту калію (K_2O) у зразкових розчинах будують калібрувальний графік.

Вміст калію (K_2O), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{K}_2\text{O} = \frac{a \cdot V \cdot 1000}{m \cdot 1000},$$

де a – кількість K_2O , знайдена за калібрувальним графіком, мг; V – об'єм фільтрату, мл; m – маса наважки ґрунту, г; 1000 – для перерахунку; 1000 – для перерахунку кількості міліграм K_2O на 1 мл розчину.

На осі абсцис, крім концентрації калію (мг K_2O), можна відкласти вміст калію в міліграмах K_2O на 1000 г ґрунту.

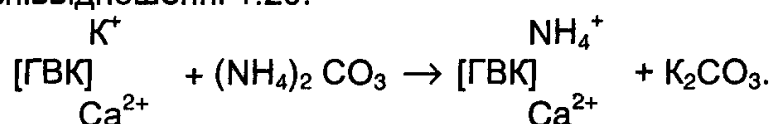
Забезпеченість рослин обмінним калієм подано в табл. 3.27.

**Забезпеченість рослин калієм, мг K₂O на 1000 г ґрунту
(за методом Маслової)**

Забезпеченість рослин	Вміст калію
Дуже низька	<50
Низька	50–100
Середня	100–150
Підвищена	150–200
Висока	200–300
Дуже висока	>300

**Визначення вмісту обмінного калію в карбонатних ґрунтах
за методом Протасова**

Суть методу полягає в тому, що обмінний калій з ґрунту витісняють карбонатом амонію в розчин у співвідношенні 1:20:



Вміст калію у витяжці визначають за допомогою полуменевого фотометра.

Прилади і реактиви. Полуменевий фотометр, вихідний зразковий розчин (0,792 г KCl, зваженого з похибкою не більш як 0,001 г, розчиняють у 0,2 н. розчині /NH₄/₂CO₃ і доводять об'єм у мірній колбі до 1 л. У 1 мл розчину міститься 0,5 мг K₂O), 0,2 н. розчин карбонату амонію.

Хід аналізу. 20 г ґрунту переносять у колбу на 500 мл, приливають 200 мл 0,2 н. розчину (NH₄)₂CO₃, збовтують протягом 5 хв і залишають стояти на 1 год. Суспензію фільтрують крізь складчастий фільтр. Після закінчення фільтрування фільтр з ґрунтом переносять у колбу і знову заливають 200 мл 0,2 н. розчином (NH₄)₂CO₃. Збовтують 5 хв і через 1 год фільтрують. Обидві витяжки змішують. Вміст калію визначають за допомогою полуменевого фотометра. Калібрування полуменевого фотометра проводять за шкалою зразкових розчинів. Для приготування шкали беруть десять мірних колб на 500 мл і доливають певну кількість вихідного розчину KCl:

Номер зразкового розчину	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Об'єм вихідного розчину KCl, мл	0	0,5	1	2	3	5	10	20	30	40
Вміст калію, що відповідає міліграммам K ₂ O на 1000 г ґрунту	0	10	20	40	60	100	200	400	600	800

Об'єм зразкових розчинів доводять до 500 мл 0,2 розчином (NH₄)₂CO₃. Встановлюють полуменевий фотометр на нуль за допомогою зразкового розчину №1. За даними вмісту калію (K₂O) у розчинах шкали зразкових розчинів і шкали показів полуменевого фотометра будують калібрувальний графік.

Вміст калію (K₂O), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{K}_2\text{O} = \frac{a \cdot V \cdot 1000}{m \cdot 1000},$$

де *a* – кількість K₂O, знайдена за калібрувальним графіком, мг/л; *V* – об'єм витяжки, мл; *m* – маса наважки ґрунту, г.

На осі абсцис, крім концентрації калію (мг K_2O), можна відкласти вміст калію в міліграмах K_2O на 1000 г ґрунту і провести розрахунки за допомогою графіка.

Знаючи вміст обмінного калію в карбонатних ґрунтах, визначають забезпеченість рослин калієм (табл. 3.28).

Таблиця 3.28

**Забезпеченість рослин обмінним калієм, мг на 1000 г ґрунту
(за методом Протасова)**

Забезпеченість рослин	Зернові культури	Коренеплоди	Овочеві культури
Дуже низька	<100	<200	<300
Низька	<200	<300	<400
Середня	200–300	300–400	300–500
Висока	>300	>400	>500

Визначення водорозчинної форми калію

Водорозчинний калій у ґрунті визначають для кількісної характеристики вмісту калію в ґрунтовому розчині. Це калій, який входить до складу простих солей (хлоридів, сульфатів, нітратів тощо), що знаходяться в розчині в умовах природної вологості, і складних (силікатів та алюмосилікатів), що переходять у витяжку при широкому співвідношенні ґрунт : вода.

Для незасолених ґрунтів водяна витяжка у певній мірі відображає вміст калію в ґрунтовому розчині. Для засолених ґрунтів вона використовується для встановлення ступеня і характеру засолення ґрунтів.

Вміст водорозчинного калію в незасолених ґрунтах здебільшого менше 10 мг на 1 кг ґрунту. Він не характеризує родючості ґрунту за вмістом калію. Ця витяжка широко використовується при дослідженні форм калію, ступеня окультурення та удобрення культур.

Хід аналізу. 10 г ґрунту переносять у колбу на 200–250 мл, приливають 50 мл попередньо прокип'яченої дистильованої води, збовтують на ротаторі протягом 3 хв і фільтрують.

Визначення вмісту калію у фільтраті проводять на полуменевому фотометрі.

Визначення ступеня рухомості обмінного калію

Для характеристики калійного режиму ґрунтів, крім вмісту рухомих сполук калію в ґрунті (фактор "ємності"), визначають ступінь його рухомості (фактор "інтенсивності"), тобто інтенсивність переходу іонів калію із ГВК в ґрунтовий розчин. Ступінь рухомості обмінного калію залежить не тільки від його кількості, а й від гранулометричного складу, від вмісту в твердій фазі ґрунту іонів кальцію, магнію тощо, які можуть впливати на обмінні реакції, від енергії і реакції обміну.

При однакових кількостях обмінного калію ступінь його рухомості в ґрунтах легко-го гранулометричного складу вищий, ніж у ґрунтах важкого гранулометричного складу. Щоб визначити ступінь рухомості калію, застосовують водні або слабкосольові витяжки (0,005 н. розчин $CaCl_2$) при вузькому співвідношенні ґрунту і розчину, дистильованої води.

Ступінь рухомості обмінного калію виражають: концентрацією калію у водній або слабкосольовій витяжці, в міліграмах K_2O на 1 л розчину або в міліграмах на 100 г ґрунту; калійним потенціалом $pK = 0,5 (pCa + pMg)$. Цей показний характеризує зміну енергії реакції обміну, завдяки чому калій з твердої фази ґрунту надходить у ґрунтовий розчин.

Щоб визначити ступінь рухомості калію за концентрацією його в слабкосольовій витяжці, застосовують метод ВІДА (для кислих і нейтральних ґрунтів).

Для визначення калійного потенціалу застосовують водну або сольову витяжки, в яких виявляють калій, кальцій та магній. Калій визначають на полуменовому фотометрі, кальцій і магній – трилометричним методом. Калійний потенціал обчислюють за методом Ульріха.

Визначення ступеня рухомості обмінного калію за методом ВІДА

Суть методу. Визначення ступеня рухомості обмінного калію ґрунтується на взаємодії ґрунту з 0,005 н. розчином $CaCl_2$ при співвідношенні 1:2. Вміст калію в сольовій витяжці визначають на полуменовому фотометрі.

Показником ступеня рухомості калію є концентрація K_2O в міліграмах на 1 л 0,005 н. розчину $CaCl_2$ або вміст K_2O в міліграмах на 100 г ґрунту.

Прилади та реактиви. Полуменовий фотометр, 2 н. розчин хлориду кальцію (вихідний розчин – 219,2 г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ розчиняють у 500–600 мл води і доводять у мірній колбі на 1 л до риски. Якщо сіль $CaCl_2$ з мокрими або що розпливаються кристалами, то спочатку із солі приготують водний розчин густиною 1,12–1,13 г/см³). Густина 1 н. розчину $CaCl_2$ дорівнює 1,094. Потім у добутому розчині визначають концентрацію кальцію титриметричним, трилометричним методом і доводять її точно до 2 н. доливанням дистильованої води, 0,005 н. розчин хлориду кальцію (із вихідного розчину беруть 2,5 мл, переносять у мірну колбу на 1 л і доливають водою до риски), зразковий розчин хлориду калію (1,583 г перекристалізованого KCl розчиняють в 1 л дистильованої води. В 1 мл розчину міститься 1 мг K_2O).

Хід аналізу. 40 г ґрунту переносять у стакан на 200 мл, приливають 80 мл 0,005 н. розчину $CaCl_2$ і збовтують протягом 1 год. Розчин фільтрують крізь беззольний фільтр. У фільтраті калій визначають на полуменовому фотометрі.

Для побудови калібрувального графіка приготують шкалу зразкових розчинів. У дев'ять мірних колб на 250 мл приливають зразковий розчин у кількості 0,5; 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20; 25 мл, доводять до риски 0,005 н. розчином $CaCl_2$ і перемішують. У перерахунку на 1 л концентрація K_2O в колбах відповідно становить: 2; 4; 10; 20; 30; 40; 60; 80; 100 мг.

Вміст K_2O , в міліграмах на 1 л розчину знаходять за калібрувальним графіком. Для зручності порівняння величини ступеня рухомості калію з величиною вмісту обмінного калію в ґрунті результати аналізу частіше виражають у міліграмах K_2O на 1000 г ґрунту.

Вміст K_2O , в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$K_2O = \frac{a \cdot V \cdot 1000}{m \cdot 1000},$$

де a – кількість калію (K_2O), знайдена за калібрувальним графіком, мг на 1 л; V – об'єм витяжки; m – маса наважки ґрунту, г; 1000 – для перерахунку на 1 кг ґрунту; 1000 – для перерахунку кількості міліграмів K_2O на 1 мл розчину.

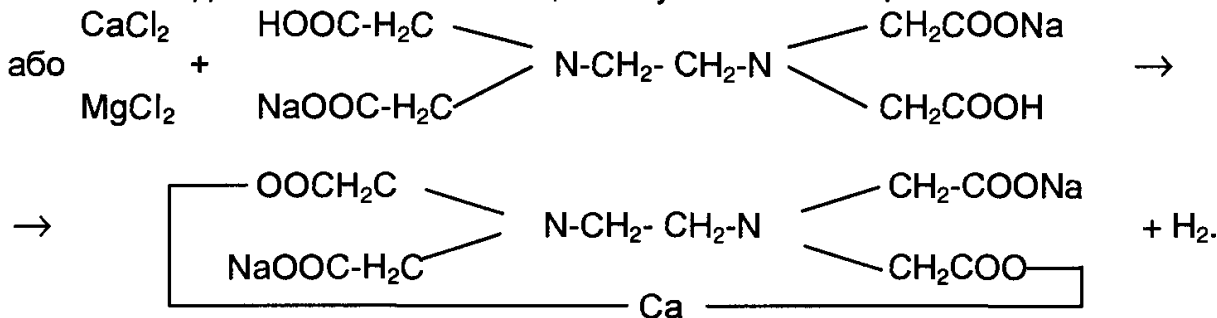
ВИЗНАЧЕННЯ ОБМІННИХ КАТІОНІВ КАЛЬЦІЮ І МАГНІЮ ТРИЛОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

У верхніх горизонтах ґрунтів міститься від 0,7 до 9,28% СаО. Розподіл кальцію по ґрунтовому профілю залежить від вмісту карбонатів у ґрунотворній породі. У некарбонатних ґрунтах вміст кальцію у верхніх горизонтах більший, ніж у нижніх, що пояснюється його біологічним нагромадженням; в карбонатних ґрунтах, навпаки, кальцію більше в нижніх горизонтах, ніж у верхніх, що пояснюється великим вмістом його в материнських породах.

Магнію у верхніх горизонтах ґрунтів міститься від 0,5 до 2,3% MgO. У некарбонатних ґрунтах магнію менше, ніж у карбонатних, в яких він нагромаджується у вигляді магнезиту $MgCO_3$ або доломіту $CaCO_3 \cdot MgCO_3$.

Значна кількість кальцію і магнію входить у ГВК і в процесі живлення рослин може обмінюватися на інші катіони, наприклад водню.

Суть методу. Метод полягає у витісненні обмінних кальцію і магнію з ГВК 1 н. розчином NaCl. У витяжці, яка не потребує спеціальної підготовки, кальцій і магній визначають за допомогою трилону Б. Він має властивість давати стійкі комплексні сполуки з іонами двовалентних металів, в тому числі з кальцієм і магнієм:



За кількістю трилону Б, витраченого на зв'язування кальцію і магнію, обчислюють вміст їх у витяжці. Титрування розчину трилоном Б проводять у присутності індикатора хромогену чорного, який у точці еквівалентності змінює забарвлення від вишнево-червоного до голубого.

Для того, щоб уникнути шкідливої дії іонів марганцю при визначенні кальцію і магнію, додають солянокислий розчин гідроксиламіну. Він перешкоджає утворенню оксиду марганцю (IV), який заважає при титруванні. При визначенні кальцію і магнію заважають також іони міді та інших важких металів. Для зв'язування їх у витяжку кидають кілька кристаликів діетилдитіокарбамату натрію.

При визначенні тільки кальцію використовують індикатор мурексидамонійну сіль одноосновної пурпурової кислоти. З іонами кальцію аніон пурпурової кислоти в лужному середовищі утворює комплекс, забарвлений у червоний колір. Цей комплекс менш стійкий, ніж сполуки кальцію з трилоном Б, і при титруванні руйнується, при цьому в точці еквівалентності забарвлення різко змінюється від червоного до бузкового.

Вміст магнію визначають за різницею між сумою вмісту кальцію й магнію і вмістом кальцію.

Реактиви. 1 н. розчин хлориду натрію (58,5 г NaCl розчиняють у мірній колбі на 1 л і доводять водою до риски), аміачний буфер (70 г NH_4Cl розчиняють у невеликій кількості води в мірній колбі на 1 л, потім доливають 570 мл 25%-го розчину NH_4OH і об'єм доводять до риски водою), діетилдитіокарбамат, індикатори – хромоген чорний і мурексид (у ступці розтирають 5 г індикатора з 95 г NaCl або KCl до однорідного забарвлення суміші), 5%-й водний розчин солянокислого гідроксиламіну ($NH_2OH \cdot HCl$),

0,5 н. розчин карбонату натрію, 0,05 н. розчин трилону Б (9,3 г трилону Б розчиняють у 1 л дистильованої води).

Хід аналізу. Добування витяжки. 2,5 г ґрунту вмішують у склянку місткістю 200–250 мл і промивають (декантацією) 1 н. розчином NaCl (pH = 6,5) в мірну колбу на 250 мл до від'ємної реакції її на кальцій. Об'єм у колбі доводять водою до риски і перемішують. У витяжці кальцій і магній визначають за допомогою трилону Б.

Визначення суми обмінного кальцію і магнію. Піпеткою беруть 50 мл витяжки, переносять у конічну колбу місткістю 250 мл і розбавляють водою приблизно до 100 мл. Розчин нагрівають до 60–70°C і додають для створення лужної реакції 5 мл аміачного буферного розчину, кілька кристаликів діетилдитіокарбамату натрію, 1–2 мл 5%-го розчину солянокислого гідроксиламіну, 10–15 мг (на кінчику шпателя) індикатора хромогену чорного. Після титрування 0,05 н. розчином трилону Б при енергійному перемішуванні розчину до переходу забарвлення від вишнево-червоного через фіолетово-синє до голубого в точці еквівалентності. При додаванні надлишку трилону Б забарвлення не змінюється. Тому титрування рекомендується проводити в присутності заздалегідь відтитрованої проби для того, щоб знати початок зміни забарвлення витяжки.

Суму кальцію і магнію (S), в мг-екв на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$S = \frac{a \cdot 0,05 \cdot K \cdot 100}{m},$$

де a – кількість трилону Б, витраченого на титрування, мл; 0,05 – нормальність трилону Б; K – поправка до титру трилону Б; 100 – для перерахунку результатів аналізу на 100 г ґрунту; m – розрахункова маса ґрунту, г.

Визначення обмінного кальцію. 50 мл витяжки переносять у конічну колбу на 250 мл і розбавляють водою приблизно до 100 мл. Додають 2 мл 0,5 н. розчину NaCO_3 для того, щоб запобігти одночасному випаданню в осад кальцію і магнію. При цьому кальцій випадає в осад у вигляді CaCO_3 , який під час титрування трилоном Б розчиняється. Завдяки чому виключається можливість випадання одночасно в осад кальцію разом з Mg(OH)_2 і забезпечується повнота визначення кальцію в присутності магнію. Потім додають 2 мл 2 н. розчину NaOH, кілька кристаликів діетилдитіокарбамату натрію, 1–2 мл 5%-го розчину солянокислого гідроксиламіну, 10–15 мг (на кінчику шпателя) індикатора мурексиду і титрують при енергійному перемішуванні 0,05 н. розчином трилону Б до переходу яскраво-пурпурового забарвлення до бузкового. При додаванні надлишку трилону Б забарвлення не змінюється, тому титрування краще проводити зі "свідком".

Вміст кальцію (Ca), в мг-екв на 100 г ґрунту, розраховують за формулою:

$$Ca = \frac{a \cdot 0,05 \cdot K \cdot 100}{m},$$

де a – кількість трилону Б, витраченого на титрування кальцію, мл; 0,05 – нормальність розчину трилону Б; K – поправка до титру трилону Б; 100 – для перерахунку результатів аналізу на 100 г ґрунту; m – розрахункова маса ґрунту, г.

Визначення обмінного магнію. Вміст магнію Mg, в міліграм-еквівалентах на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{Mg} = S - \text{Ca},$$

де S – сума кальцію і магнію, мг-екв на 100 г ґрунту; Ca – вміст кальцію, мг-екв на 100 г ґрунту.

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ СПОЛУК ФОСФОРУ І КАЛІЮ В ОДНІЙ НАВАЖЦІ ҐРУНТУ

Агрохімічна служба в масових аналізах широко застосовує визначення рухомих сполук фосфору і калію в одній наважці, що значно прискорює час виконання аналізів і видачу рекомендацій. У витяжку Кірсанова (0,2 н. розчин HCl), Чирікова (5 н. розчин CH₃COOH) переходить водорозчинний, обмінний і частина кислотнорозчинного калію. Визначений вміст рухомих сполук калію у витяжці Кірсанова, Чирікова і Мачигіна не завжди відображає наслідки внесення калійних добрив у підвищених дозах і не враховує гранулометричний склад ґрунтів.

Визначення вмісту рухомих сполук фосфору і калію в ґрунті за методом Кірсанова в модифікації ЦІНАО

Рекомендується визначати цим методом рухомі форми фосфору і калію в некарбонатних ґрунтах.

Суть методу. Рухомий фосфор і калій вилучають з ґрунту 0,2 н. розчином HCl у співвідношенні ґрунту і розчину 1 : 5. Фосфор у витяжці визначають фотометричним методом із застосуванням аскорбінової кислоти як відновника:



Дегідроаскорбінова кислота

Дегідроаскорбінова кислота також є відновником, але значно слабшим за аскорбінову.

Водний розчин аскорбінової кислоти у присутності винної здатний відновлювати молібден, зв'язаний у комплекс. Введення в розчин солі [K(SbO) C₄H₄O₆ · 5H₂O] дає синє забарвлення. Забарвлення стійке і пропорційне концентрації фосфору в розчині. У цьому переваги аскорбінової кислоти перед розчином хлориду олова (II).

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, полумінеметр, забарвлюючий реактив (6 г молібдату амонію, зваженого з похибкою, не більш як 0,1 г, розчиняють в 200 мл дистильованої води); 0,145 г [K(SbO) C₄H₄O₆ · 5H₂O], зваженого з похибкою не більш як 0,001 г, розчиняють у 100 мл дистильованої води. Розчини переносять у мірну літрову колбу, в якій міститься 500 мл 5 н. розчину H₂SO₄. Після перемішування розчин доводять дистильованою водою до 1 л (розчин А), реактив Б (0,887 г аскорбінової кислоти, зваженої з похибкою не більш як 0,001 г, розчиняють у 168 мл розчину А і доводять об'єм дистильованою водою до 1 л. Реактив приготівляють у день проведення аналізу); вихідний зразковий розчин для визначення фосфору (0,192 г KH₂PO₄, зваженого з похибкою не більш як 0,001 г, розчиняють у 0,2 н. розчині HCl і доводять об'єм у мірній колбі цієї самою кислотою до 1 л. Приготовлений розчин містить 0,1 мг P₂O₅ в 1 мл), вихідний зразковий розчин для визначення калію (0,792 г KCl, зваженого з похибкою не більш як 0,001 г, розчиняють у 0,2 н. розчині HCl і доводять тим самим розчином об'єм до 1 л; 1 мл розчину містить 0,5 мг K₂O); 0,2 н. розчин соляної кислоти (концентровану HCl змішують з водою з розрахунку 16 мл на 1 л розчину. Концентрацію приготовленої кислоти перевіряють титруванням 0,2 н. розчином NaOH у присутності фенолфталеїну. Допускається нормальність кислоти від 0,19 до 0,21 н.).

Хід аналізу. Приготування витяжки. 10 г ґрунту переносять у колбу і заливають 50 мл 0,2 н. розчину соляної кислоти і збовтують протягом 1 хв. Після 15 хв відстоювання розчин фільтрують.

Визначення вмісту фосфору. Для визначення рухомих сполук фосфору відбирають 5 мл фільтрату у мірну колбу на 100 мл і об'єм доводять до риски реактивом Б. Розчини перемішують і через 10 хв визначають оптичну густину їх на фотоелектроколориметрі з червоним світлофільтром. Фотометрування проводять проти зразкового розчину № 1.

З метою кількісного визначення вмісту фосфору у ґрунті приготують шкалу зразкових розчинів. Для цього беруть одинадцять мірних колб на 500 мл, в які наливають таку кількість вихідного зразкового розчину KH_2PO_4 :

Номер зразкового розчин	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Об'єм вихідного розчину фосфату калію, мл	0	5	15	25	50	75	100	125	150	200	250
Вміст P_2O_5 в 100 мл розчину, мг	0	0,01	0,03	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,4	0,5
Вміст фосфору, що відповідає міліграммам P_2O_5 на 1000 г ґрунту	0	5	15	25	50	75	100	125	150	200	250

Об'єм кожної мірної колби доводять до риски 0,2 н розчином HCl і добре збовтують. З колб відбирають по 5 мл розчину в мірну колбу на 100 мл і об'єм доводять до риски реактивом Б. Через 10 хв визначають оптичну густину зразкових розчинів на фотоелектроколориметрі. Знаючи оптичну густину зразкових розчинів і вміст в них фосфору, будують калібрувальний графік для розрахунку вмісту фосфору (P_2O_5) в ґрунті.

Вміст фосфору (P_2O_5), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{a \cdot 1000}{m},$$

де a – кількість P_2O_5 , знайдена за калібрувальним графіком, мг; m – розрахункова маса ґрунту, г.

На осі абсцис, крім концентрації фосфору (мг P_2O_5) можна відкладати вміст фосфору в міліграмах P_2O_5 на 1000 г ґрунту згідно з таблицею і виконати розрахунки за допомогою графіка.

Стандартом Росії передбачено збовтування суспензії проводити 4 хв, центрифугувати суспензію при 1200–1500 об./хв. Для колориметрування використовувати світлофільтр довжиною хвилі 900 нм.

Визначення вмісту калію. Вміст рухомого калію в розчині визначають на полуменовому фотометрі. Для розрахунків вмісту калію у розчині приготують шкалу зразкових розчинів. Для цього в десять мірних колб на 250 мл наливають таку кількість вихідного зразкового розчину KCl :

Номер зразкового розчину	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Об'єм вихідного розчину KCl , мл	0	1	2	4	6	10	20	40	60	80
Вміст K_2O в 250 мл розчину, мг	0	0,5	1	2	3	5	10	20	30	60
Вміст калію, що відповідає міліграммам K_2O на 1000 г ґрунту	0	10	20	40	60	100	200	400	600	800

Об'єм у мірній колбі доводять до риски 0,2 н. розчином HCl і добре перемішують. За допомогою зразкових розчинів калібрують шкалу полуменового фотометра. Полуменовий фотометр встановлюють на нуль за зразковим розчином № 1. Після калібрування приладу і побудови калібрувального графіка визначають вміст калію в ґрунті. На

осі абсцис, крім концентрації калію (мг K_2O), можна відкладати вміст калію в міліграмах K_2O на 100 г ґрунту згідно з таблицею і виконати розрахунки за допомогою графіка. Вміст калію (K_2O), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$K_2O = \frac{a \cdot V \cdot 1000}{m \cdot 1000},$$

де a – кількість K_2O , знайдена за калібрувальним графіком, мг/л; m – маса наважки ґрунту, г; V – загальний об'єм розчину, мл; 1000 – для перерахунку на 1 кг ґрунту; 1000 – для перерахунку кількості міліграмів K_2O на 1 мл розчину.

Визначення вмісту рухомих сполук фосфору і калію в ґрунті за методом Чирікова в модифікації ЦІНАО

Метод рекомендований для визначення рухомих сполук фосфору і калію в некарбонатних ґрунтах.

Суть методу. Сполуки фосфору і калію вилучають із ґрунту 0,5 н. розчином CH_3COOH при співвідношенні ґрунту і розчину 1:25 з наступним визначенням фосфору на фотоелектроколориметрі, а калію – на полуменовому фотометрі.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, полуменовий фотометр, 0,5 н. розчин оцтової кислоти (приготовляють змішуванням льодяної CH_3COOH з дистильованою водою з розрахунку 30 мл кислоти на 1 л розчину. Концентрацію оцтової кислоти встановлюють титруванням розчину їдким лугом у присутності фенолфталеїну. Допускається концентрація CH_3COOH від 0,49 до 0,51 н.), забарвлюючий реактив для визначення фосфору (спочатку przygotowляють розчин А: 6 г молібдату амонію, зваженого з похибкою не більш як 0,1 г, розчиняють у 200 мл дистильованої води; 0,145 г $[K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 5H_2O]$, зваженого з похибкою не більш як 0,001 г, розчиняють у 100 мл дистильованої води. Обидва розчини przygotowляють при слабкому нагріванні. Охолоджені розчини вливають у 500 мл 5 н. розчину H_2SO_4 і перемішують. Об'єм доводять дистильованою водою до 1 л. Розчин А зберігають у добре закритій склянці з темного скла. Реактив Б przygotowляють у день проведення аналізу, зважуючи 0,948 г аскорбінової кислоти з похибкою не більш як 0,001 г і розчиняючи її у 178 мл розчину А. Загальний об'єм реактиву Б доводять дистильованою водою до 1 л), вихідний зразковий розчин для визначення фосфору (0,192 г KH_2PO_4 зважують з похибкою не більш як 0,001 г, розчиняють у 0,5 н. розчині CH_3COOH і доводять об'єм до 1 л; 1 мл розчину містить 0,1 мг P_2O_5), вихідний зразковий розчин для визначення калію (0,792 г KCl , зваженого з похибкою не більш як 0,001 г, розчиняють у 0,5 н. розчині CH_3COOH і об'єм доводять до 1 л; 1 мл розчину містить 0,5 мг K_2O).

Хід аналізу. Приготування витяжки. 4 г ґрунту зважують з похибкою не більш як 0,1 г і заливають 100 мл 0,5 н. розчину CH_3COOH . Розчини збовтують протягом 1 год на ротаторі і залишають відстоюватися 18–20 год. На другий день суспензію збовтують від руки і фільтрують.

Визначення фосфору. У мірну колбу на 100 мл відбирають 10 мл фільтрату, приливають 90 мл забарвлюючого реактиву Б і добре перемішують. Не раніше як через 10 хв починають визначати оптичну густину розчину на фотоелектроколориметрі при червоному світлофільтрі проти зразкового розчину № 1. Після цього за допомогою калібрувального графіка визначають вміст фосфору в ґрунті.

Для побудови калібрувального графіка спочатку приготровляють шкалу зразкових розчинів. У дев'ять мірних колб на 500 мл вносять таку кількість вихідного зразкового розчину KH_2PO_4 :

Номер зразкового розчину	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Об'єм вихідного розчину фосфату калію, мл	0	4	10	15	20	30	40	50	60
Вміст P_2O_5 в 100 мл розчину, мг	0	0,01	0,02	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12
Вміст фосфору, що відповідає міліграмам P_2O_5 на 1000 г ґрунту	0	20	50	75	100	150	200	250	300

Розчини в колбах доводять до rischi 0,5 н. розчином CH_3COOH і добре перемішують. З кожної колби відбирають по 10 мл розчину у 9 мірних колбах на 100 мл і додають по 90 мл забарвлюючого реактиву Б. Оптичну густину зразкового розчину визначають аналогічно визначенню густини досліджуваного розчину. Знаючи оптичну густину зразкових розчинів і вміст в них фосфору (P_2O_5), будують калібрувальний графік, за допомогою якого визначають вміст фосфору в ґрунті.

Вміст фосфору (P_2O_5), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{a \cdot 1000}{m},$$

де a – кількість P_2O_5 , знайдена за калібрувальним графіком, мг; m – розрахункова маса ґрунту, г.

На осі абсцис крім концентрації фосфору (мг P_2O_5) можна відкладати вміст фосфору в міліграмах P_2O_5 на 1000 г ґрунту згідно з таблицею і виконати розрахунки за допомогою графіка.

Визначення калію. Рухомий калій визначають безпосереднім введенням як досліджуваного, так і зразкових розчинів у полум'я полуменевого фотометра.

Для приготування шкали зразкових розчинів беруть вісім мірних колб на 250 мл і додають таку кількість вихідного розчину KCl :

Номер зразкового розчину	1	2	3	4	5	6	7	8
Об'єм вихідного розчину KCl , мл	0	0,5	1	2	4	8	12	16
Вміст K_2O в 250 мл розчину, мг	0	0,25	0,5	1	2	4	6	8
Вміст калію, що відповідає міліграмам K_2O на 1000 г ґрунту	0	25	50	100	200	400	600	800

Розчини у кожній колбі доводять до об'єму 250 мл 0,5 н. розчином CH_3COOH . За шкалою зразкових розчинів здійснюють калібрування полуменевого фотометра. Встановлюють полуменевий фотометр на нуль за зразковим розчином № 1. Після калібрування приладу будують калібрувальний графік, за допомогою якого обчислюють вміст калію (K_2O) в ґрунті.

Вміст калію (K_2O), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{K}_2\text{O} = \frac{a \cdot V \cdot 1000}{m \cdot 1000},$$

де a – кількість K_2O , знайдена за калібрувальним графіком, мг/л; V – об'єм фільтрату, мл; 1000 – для перерахунку; 1000 – для перерахунку кількості міліграм K_2O на 1 мл розчину; m – маса наважки ґрунту, г.

На осі абсцис, крім концентрації калію (мг K_2O), можна відкладати вміст калію в міліграмах K_2O на 1000 г ґрунту згідно з даними таблиці і виконати розрахунки за допомогою графіка.

Визначення вмісту рухомих сполук фосфору і калію в ґрунті за методом Мачигіна в модифікації ЦІНАО

Фосфор і калій цим методом рекомендується визначати в карбонатних ґрунтах.

Суть методу. Рухомі сполуки фосфору і калію вилучають з ґрунту 1%-м розчином $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при співвідношенні ґрунту і розчину 1:20 з наступним визначенням фосфору на фотоелектроколориметрі, а калію – на полуменовому фотометрі.

Сполуки фосфору, які перейшли у витяжку, взаємодіють з молібдатом амонію і в присутності відновника утворюють комплексну сполуку синього кольору. Інтенсивність світло поглинання забарвленим розчином вимірюють на фотоелектроколориметрі.

Перед тим, як визначати фосфор, забарвлені органічні речовини витяжки знебарвлюють окисненням перманганатом калію, безбарвні і малозабарвлені можна аналізувати без окиснення. Температура, при якій вилучають сполуки фосфору з ґрунту, – $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$. У добутий витяжці визначають також калій на полуменовому фотометрі $(18-20)^\circ\text{C}$.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, полуменовий фотометр, 1%-й розчин карбонату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ розчиняють у дистильованій воді з розрахунку 10 г на 1 л. Визначають рН розчину. При рН = 9 визначають концентрацію $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ у розчині титруванням 0,1–0,2 н. розчином HCl у присутності метилового оранжевого. Якщо концентрація карбонату амонію менш як 0,198 н. (0,95%), додають розчин $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, доводячи концентрацію у розчині до 0,208 н. Допускається концентрація $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ у розчині від 0,198 до 0,218 н. (0,95–1,05%). При рН < 9 до розчину доливають концентрований аміак для доведення рН розчину до 9 і проводять аналіз, як було описано вище), 30%-й розчин сірчаної кислоти (165 мл концентрованої H_2SO_4 обережно при перемішуванні вливають у 835 мл дистильованої води), розчин перманганату калію (17,5 г KMnO_4 розчиняють у 1 л дистильованої води), суміш розчинів сірчаної кислоти і перманганату калію (розчин KMnO_4 і 30%-й розчин H_2SO_4 змішують у співвідношенні 2,5 : 1. Суміш приготровляють у день проведення аналізу), забарвлюючий реактив Б для визначення фосфору без окиснення органічних речовин (розчин А: 6 г молібдату амонію розчиняють у 200 мл дистильованої води; 0,145 г $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ розчиняють у 100 мл дистильованої води. Ці розчини приготровляють при слабкому нагріванні. Охолоджені розчини приливають до 500 мл 6 н. розчину H_2SO_4 . Після перемішування об'єм доводять дистильованою водою до 1 л. Розчин А зберігають у добре закритій темній склянці; реактив Б: 1,17 г аскорбінової кислоти, зваженої з похибкою не більш як 0,01 г, розчиняють у 222 мл розчину А і доводять об'єм дистильованою водою до 1 л. Реактив Б приготровляють у день проведення аналізу), вихідний зразковий розчин для визначення фосфору (0,192 г KH_2PO_4 , зваженого з похибкою не більш як 0,001 г, розчиняють у 1%-му розчині $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ і цим самим розчином доводять об'єм до 1 л; 1 мл розчину містить 0,1 мг P_2O_5), забарвлюючий реактив С для визначення фосфору з окисненням органічних речовин (розчин В: 6 г молібдату амонію розчиняють у 200 мл дистильованої води. 0,145 г $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ розчиняють у 100 мл дистильованої води. Ці розчини приготровляють при слабкому нагріванні. Охолоджені розчини приливають до 500 мл 5 н. розчину H_2SO_4 . Після перемішування розчину об'єм доводять дистильованою водою до 1 л. Розчин В зберігають у добре закритій темній склянці), реактив С (2,33 г аскорбінової кислоти розчиняють у 222 мл розчину В доводять об'єм дистильованою водою до 1 л. Реактив С приготровляють у день проведення аналізу), вихідний зразковий розчин для визначення калію (0,792 г KCl , зваженого з похибкою не більш як 0,001 г, розчиняють у 1%-му розчині $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ і доводять об'єм у мірній колбі цим розчином до 1 л. У 1 мл розчину міститься 0,5 мг K_2O).

Хід аналізу. Приготування витяжки. 5 г ґрунту, зваженого з похибкою не більш як 0,1 г, заливають 100 мл 1%-го розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, збовтують протягом 3 хв і відстоюють 18–20 год при температурі $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$. Після фільтрування визначають вміст фосфору і калію.

Визначення фосфору. Рухомі сполуки фосфору залежно від забарвлення витяжки визначають двома методами: з окисненням органічних речовин перманганатом калію і без окиснення органічних речовин.

При визначенні фосфору без окиснення органічних речовин беруть 15 мл фільтрату у мірну колбу на 50 мл, додають 35 мл забарвлюючого реактиву Б і перемішують. Оптичну густину розчину визначають на фотоелектроколориметрі з червоним світлофільтром не раніше, як через 10 хв і не пізніше, ніж через 2,5 год після доливання забарвлюючого реактиву Б. Фотометрування проводять проти зразкового розчину № 1.

Для визначення фосфору у витяжках з окисненням органічних речовин перманганатом калію відбирають 15 мл витяжки і переносять у термостійкі конічні колби, доливають 2 мл суміші з сірчаної кислоти і перманганату калію. Розчини кип'ятять протягом 2 хв. Після охолодження до розчинів доливають 36 мл забарвлюючого реактиву С і перемішують. Оптичну густину досліджуваного розчину починають визначати не раніше, як через 10 хв і не пізніше, як через 2,5 год після доливання забарвлюючого реактиву С на фотоелектроколориметрі з червоним світлофільтром проти зразкового розчину № 1.

Щоб розрахувати кількість фосфору у ґрунті, приготровляють шкалу зразкових розчинів. Для цього в дев'ять мірних колб на 500 мл вносять таку кількість вихідного розчину для визначення фосфору:

Номер зразкового розчину	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Об'єм вихідного розчину фосфату, мл	0	2,5	5	7,5	10	12	15	20	25
Вміст P_2O_5 в 50 мл розчину, мг	0	0,0075	0,015	0,022	0,03	0,036	0,045	0,06	0,075
Вміст фосфору, що відповідає міліграмам P_2O_5 на 1000 г ґрунту	0	10	20	30	40	50	60	80	100

Об'єм у колбах до 500 мл доводять 1%-м розчином карбонату амонію.

Для побудови шкали зразкових розчинів при визначенні фосфору в ґрунті без окиснення органічних речовин у день аналізу в дев'ять мірних колб на 50 мл вносять по 15 мл зразкового розчину і 35 мл забарвлюючого реактиву Б. Після перемішування визначають оптичну густину розчину аналогічно визначенню фосфору у досліджуваних розчинах без окиснення органічних речовин.

Для побудови шкали зразкових розчинів при визначенні фосфору після окиснення органічних речовин з кожної колби зразкового розчину у мірні колби на 50 мл вносять по 15 мл зразкового розчину і 35 мл забарвлюючого реактиву С. Після перемішування визначають оптичну густину аналогічно визначенню оптичної густини у витяжках з ґрунту після окиснення органічних речовин.

На основі результатів визначення оптичної густини шкали зразкових розчинів та вмісту фосфору (P_2O_5) будують калібрувальний графік, за допомогою якого визначають вміст фосфору в ґрунті.

Вміст рухомого фосфору (P_2O_5), в міліграмах на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{a \cdot 1000}{m},$$

де a – кількість P_2O_5 , знайдена за калібрувальним графіком, мг; m – розрахункова маса ґрунту, г.

На осі абсцис, крім концентрації фосфору (мг P_2O_5), можна відкладати вміст фосфору в міліграмах P_2O_5 на 1000 г ґрунту згідно з даними таблиці і виконати розрахунки за допомогою графіка.

Стандарт Росії передбачає збовтування суспензії протягом 5 хв з наступним настоюванням протягом 18–20 год. Суспензію центрифугувати при 1200–1500 об./хв, органічну речовину окислювати без застосування вугілля, колориметрування проводити при 890–900 нм.

Визначення калію. Калій визначають за допомогою полуменевого фотометра. Калібрування полуменевого фотометра проводять за шкалою зразкових розчинів. Для її виготовлення беруть десять мірних колб на 500 мл і доливають таку кількість вихідного розчину KCl:

Номер зразкового розчину	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Об'єм вихідного розчину KCl, мл	0	0,5	1	2	3	5	10	20	30	40
Вміст калію, що відповідає міліграмам K_2O на 1000 г ґрунту	0	10	20	40	60	100	200	400	600	800

Об'єм зразкових розчинів доводять до 500 мл 1%-м розчином $(NH_4)_2 CO_3$ і розчини використовують для калібрування полуменевого фотометра. Встановлюють полуменевий фотометр на нуль за допомогою зразкового розчину № 1.

За даними вмісту калію (K_2O) у розчинах шкали зразкових розчинів і показів шкали полуменевого фотометра будують калібрувальний графік, за допомогою якого знаходять вміст калію (K_2O) в ґрунті. Вміст калію (K_2O), в міліграмах 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$K_2O = \frac{a \cdot V \cdot 1000}{m \cdot 1000},$$

де a – кількість K_2O , знайдена за калібрувальним графіком, мг/л; m – маса наважки ґрунту, г; V – об'єм фільтрату, мл; 1000 – для перерахунку; 1000 – для перерахунку кількості міліграм K_2O на 1 мл розчину.

На осі абсцис, крім концентрації калію (мг K_2O), можна відкладати вміст калію в міліграмах K_2O на 100 г ґрунту згідно з даними таблиці і виконати розрахунки за допомогою графіка.

ВОДНА ВИТЯЖКА

Аналіз водної витяжки застосовують для вивчення ґрунтового розчину, поживного режиму, виявлення наявної кількості шкідливих сполук та засолення ґрунтів.

У водній витяжці визначають іони Cl^- , HCO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , $HSiO_3^-$, $H_2PO_4^-$, Fe^{2+} , Al^{3+} , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , органічні сполуки, іони водорозчинних сполук мікроелементів.

Із шкідливих сполук для рослин у ґрунті найчастіше зустрічаються Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, $NaCl$, Na_2SO_4 , $MgCl_2$, $CaCl_2$, $MgSO_4$. Найбільш токсичними для рослин є карбонати натрію і хлориди.

Водну витяжку з ґрунту, ґрунтосумішей, субстратів (торфу, мінералів і мінеральної вати) добувають, використовуючи різні співвідношення (1:2; 1:3; 1:5).

В умовах закритого ґрунту аналіз водної витяжки дає можливість визначити склад субстрату, живильних розчинів з урахуванням фази росту і розвитку рослин, інтенсивності поглинання макро- і мікроелементів, температури і освітлення, що є складовою сучасних технологій вирощування овочевих культур.

Постійний контроль електропровідності розчину (ЕС) і рН живильних розчинів дає можливість швидко коригувати їх склад з урахуванням оптимальних умов вирощування культур, зміни складу робочого розчину у зоні кореневої системи. ЕС визначають кондуктометрично. Для визначення рН і вмісту елементів живлення використовують хімічні, фізико-хімічні методи досліджень.

Якісне визначення засоленості ґрунту

Перед тим, як приготувати водну витяжку для встановлення засоленості ґрунту, проводять якісну пробу на наявність хлорид- і сульфат-іонів.

Хід аналізу. 5г ґрунту переносять у колбу на 100 мл, доливають 25 мл дистильованої води, перемішують 3 хв і фільтрують. У фільтраті визначають хлорид- і сульфатіони.

Проба на хлорид-іони. У пробірку переносять 5 мл фільтрату. Розчин підкислюють кількома краплями 10%-го розчину HNO_3 і приливають кілька крапель розчину AgNO_3 . Розчин збовтують. При наявності хлорид-іонів випадає білий осад.

Проба на сульфат-іони. У пробірку переносять 5 мл фільтрату. Фільтрат підкислюють двома краплями 10%-го розчину HCl , додають 2–3 краплі 5%-го розчину BaCl_2 і перемішують. При наявності сульфат-іонів випадає осад BaSO_4 .

Аналіз водної витяжки

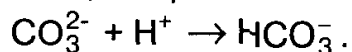
Суть методу. У ґрунтовому розчині містяться мінеральні, органічні та органо-мінеральні сполуки, розчинені гази. З ґрунтового розчину за допомогою води вилучають водорозчинні солі і у водній витяжці визначають різними методами іони CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} тощо.

У витяжку переходять водорозчинні органічні сполуки, які входять до складу сухого залишку.

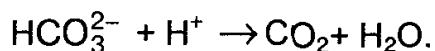
Добування водної витяжки. **Хід аналізу.** 20 г ґрунту, субстрату з урахування можливого вмісту досліджуваних поживних речовин, переносять у склянку місткістю 300 мл, доливають 150 мл води і збовтують протягом 3 хв. Суспензію фільтрують крізь подвійний складчастий фільтр.

Визначення карбонат-іонів CO_3^{2-} і гідрокарбонат-іонів HCO_3^-

Суть методу. Метод ґрунтується на послідовному титруванні водної витяжки розчином сірчаної кислоти спочатку до рН = 8,3, потім – до рН = 4,4. Титрування витяжки до рН = 8,3 зумовлює нейтралізацію карбонат іонів до гідрокарбонат-іонів:



Титрування водної витяжки до рН = 4,4 зумовлює нейтралізацію гідрокарбонат-іонів:



Прилади та реактиви. рН-метр, магнітна мішалка, 0,02 н. розчин сірчаної кислоти.

Хід аналізу. У склянку переносять 20 мл водної витяжки, опускають “магніт” і ставлять на магнітну мішалку. У склянку опускають скляний електрод і електрод порівняння рН-метра і визначають рН витяжки.

Якщо рН витяжки менш як 8,3, констатують, що у розчині немає нормальних карбонатів і визначають гідрокарбонат-іон. Для визначання гідрокарбонат-іонів титрування проводять 0,02 н. розчином H_2SO_4 до рН = 4,4. Якщо рН водної витяжки більш як 8,3, то визначають два види лужності. Спочатку титрують 0,02 н. розчином H_2SO_4 до рН = 8,3 і записують результат. А потім титрують до рН = 4,4 для визначення загальної лужності.

Вміст карбонат-іонів CO_3^{2-} , в мг-екв на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{CO}_3^{2-} = \frac{H \cdot V \cdot 10 \cdot 2}{m},$$

де V – об'єм розчину H_2SO_4 , витраченого до рН = 8,3 мл; H – нормальність розчину H_2SO_4 , мг-екв/мл; m – розрахункова маса ґрунту, г; 100 – коефіцієнт для перерахунку на 100 г ґрунту; 2 – коефіцієнт, який вказує, що при рН = 8,3 карбонат-іони відтитровуються наполовину.

Вміст гідрокарбонатів HCO_3^- , в мг-екв на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{HCO}_3^- = \frac{H \cdot (V_1 - V) \cdot 100}{m},$$

де V – об'єм розчину H_2SO_4 , витрачений на титрування витяжки до рН = 8,3, мл; V_1 – об'єм розчину H_2SO_4 , витрачений на титрування витяжки від рН = 8,3 (або в разі відсутності карбонат-іонів у водній витяжці) до рН = 4,4, мл; H – нормальність розчину H_2SO_4 , мг-екв/мл; m – розрахункова маса ґрунту, г; 100 – коефіцієнт для перерахунку на 100 г ґрунту.

Загальну лужність, мг-екв на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$Л = \frac{H(V_1 + V) \cdot 100}{m}.$$

Визначення хлорид-іонів Cl^-

Суть методу. Метод ґрунтується на титруванні іонів хлору нітратом ртуті (II), внаслідок чого утворюється хлорид ртуті (II) HgCl_2 .

Реактиви. 0,02 н. розчин нітрату ртуті (II) (16,68 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ розчиняють в 100 мл води, яка містить 1–1,5 мл концентрованої HNO_3 , і об'єм доводять водою до 1 л. Добутий розчин розбавляють у 5 разів і встановлюють титр за 0,1 н. розчином NaCl), змішаний індикатор (0,5 г кристалічного дифенілкарбазону і 0,05 г кристалічного бромфенолового синього розчиняють в 100 мл 96%-го спирту), 0,05 н. розчин азотної кислоти.

Хід аналізу. У склянку з відтитрованою водною витяжкою, після визначення в ній загальної лужності, додають 10 крапель розчину змішаного індикатора і 0,5 мл 0,05 н. розчину HNO_3 для встановлення рН = 3...3,5.

Розчин титрують 0,02 н. розчином $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ до переходу вишнево-рожевого забарвлення у бузково-фіолетове. Виконання аналізу потребує обережності, оскільки в процесі титрування утворюється отруйна сіль HgCl_2 .

Вміст хлорид-іонів, мг-екв на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{Cl}^- = \frac{H \cdot V \cdot 100}{m},$$

де V – об'єм розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, витраченого на титрування водної витяжки, мл; H – нормальність розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, мг-екв/мл; m – розрахункова наважка ґрунту, г; 100 – коефіцієнт перерахунку на 100 г ґрунту.

Визначення вмісту фосфору

Для визначення фосфору відбирають 5–10 мл фільтрату в мірну колбу на 100 мл об'єм до риски доводять реактивом Б (див. метод Кірсанова в модифікації ЦІНАО).

Визначення іонів Ca^{2+} і суми Ca^{2+} і Mg^{2+} трилонометричним методом

Для визначення іонів Ca^{2+} і суми іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} беруть 10 мл водної витяжки і роблять аналіз, як описано вище.

Визначення іонів Na^+ і K^+

Вміст іонів Na^+ і K^+ визначають у водній витяжці за допомогою полуменевого фотометра. Для визначення натрію використовують світлофільтр з довжиною хвилі 589 і 589,9 нм, для калію – 766,5 і 769,9 нм.

Розчини. Зразковий розчин натрію і калію (29,225 г NaCl і 13,638 г KCl зважують з похибкою не більш, як 0,002 г, кількісно переносять у мірну колбу і об'єм розчину доводять водою до 1 л. Зразковий розчин має концентрацію 0,5 н. хлориду натрію і 0,25 н. хлориду калію, що відповідає 250 мг-екв натрію і 125 мг-екв калію на 100 г ґрунту).

Хід аналізу. Приготовляють шкалу зразкових розчинів для калібрування полуменевого фотометра. Для цього в мірні колби місткістю 250 мл вливають з бюретки таку кількість зразкового розчину:

Номер зразкового розчину	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Об'єм вихідного зразкового розчину, мл	0	1	3	5	7	10	15	20	25	30
Вміст натрію, мг-екв на 100 ґрунту	0	1	3	5	7	10	15	20	25	30
Вміст калію, мг-екв на 100 ґрунту	0	0,5	1,5	2,5	3,5	5	7,5	10	12,5	15

Об'єм розчинів у колбах доводять до риски водою. За допомогою шкали зразкових розчинів калібрують полуменевий фотометр. Знаючи вміст натрію, калію і покази шкали гальванометра, будують калібрувальні графіки.

Водну витяжку фотометрують аналогічно. Потім обчислюють вміст калію і натрію (в мг-екв на 100 г ґрунту) за допомогою калібрувального графіка.

Гравіметричний метод визначення сульфат-іонів SO_4^{2-}

За вмістом сульфат-іонів у водній витяжці засолених ґрунтів встановлюють ступінь їх сульфатного засолення.

Суть методу. Сульфат-іон осаджують хлоридом барію. Після прожарювання осаду гравіметричним методом визначають сульфат барію, що утворився.

Прилади та реактиви. Муфельна піч, розбавлена соляна кислота (1:3), метил червоний, 10%-й розчин хлориду барію.

Хід аналізу. 5–50 мл водної витяжки переносять у склянку. Якщо сульфат-іонів SO_4^{2-} в засоленому сульфатами ґрунті багато, то у витяжці оксиди осаджують аміачним способом.

Фільтрат підкислюють розбавленою (1:3) соляною кислотою за метиловим червоним до кислої реакції, приливають до 1 мл розбавленої соляної кислоти і нагрівають до кипіння. До нагрітого розчину, залежно від помутніння, по краплям приливають 2–

10 мл гарячого розчину 10%-го розчину BaCl_2 , щоразу помішуючи розчин склянкою па-
личкою.

Склянку накривають годинниковим скельцем, ставлять на 2–3 год для викристалі-
зації і відстоювання розчину на водяну баню. Перевіряють повноту осадження суль-
фат-іонів SO_4^{2-} . Якщо осад мало помітний, то час відстоювання збільшують до 12–
24 год.

Осад фільтрують, промивають гарячою водою, підкисленою соляною кислотою
доти, поки не буде реакції на барій. Фільтр з осадом підсушують, кладуть у прожаре-
ний до сталої маси тигель і ставлять у холодну муфельну піч. Тигель з осадом
прожарюють протягом 30 хв при температурі 700–750°C. Після охолодження в ексика-
торі тигель зважують. Потім тигель повторно прожарюють до сталої маси протягом
30 хв. Похибка зважування повинна бути не більш, як 0,0005 г.

Вміст сульфат-іонів SO_4^{2-} , в мг-екв на 100 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{m \cdot 1000 \cdot 100}{116,7 \cdot m_1},$$

де m – маса осаду BaSO_4 , г; m_1 – розрахункова маса ґрунту, г; 1000 – коефіцієнт пере-
рахунку грамів у міліграми; 100 – коефіцієнт перерахунку на 100 г ґрунту; 116,7 – зна-
чення мг-екв BaSO_4 , мг.

Визначення загальної суми водорозчинних речовин (сухий залишок)

Сухий залишок водної витяжки дає уявлення про загальний вміст органічних і мі-
неральних сполук ґрунту, розчинених у воді. У незасолених ґрунтах величина сухого
залишку становить 0,01–0,3, в засолених – більш, як 0,3%.

Суть методу полягає у гравіметричному визначенні водорозчинних речовин піс-
ля випаровування водної витяжки на водяній бані.

Хід аналізу. 25 мл водної витяжки переносять у попередньо прожарену і зважену з
похибкою до 0,001 г фарфорову чашку і випаровують на водяній бані. Чашку з осадом
висушують у термостаті при 105°C протягом 3 год, охолоджують і зважують.

Суму водорозчинних речовин (сухий залишок) (X), в процентах, обчислюють за
формулою:

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

де m – маса чашки з сухим залишком, г; m_1 – маса чашки, г; m_2 – розрахункова маса
ґрунту, г; 100 – коефіцієнт для перерахунку в проценти.

Використовуючи результати аналізу водної витяжки, встановлюють кількісне спів-
відношення між позитивно і негативно зарядженими іонами. Якщо аналіз виконано
правильно, то сума катіонів (мг-екв) дорівнює сумі аніонів (мг-екв).

Визначають міліграм-еквівалент множенням кількості мілілітрів розчину, витраче-
ного на титрування, на нормальність розчину. При гравіметричних визначеннях для
перерахунків іонів в міліграм-еквівалент масу іонів в міліграмах ділять на еквівалентну
масу.

При перерахунку грам-іонів у міліграм-еквівалент так само, як при перерахунках
процентного вмісту іонів у міліграм-еквівалент, ділення на еквівалентну масу заміню-
ють множенням на множник, який дорівнює 1000/екв.маса.

Міліграм-еквіваленти переводять у міліграми або грами множенням числа мі-
ліграм-еквівалентів на їхнє значення в міліграмах або грамах. Наприклад, 3 мг-екв
 Ca^{2+} дорівнюють $3 \cdot 20 = 60$ мг, або $3 \cdot 0,020 = 0,06$ г.

МІКРОЕЛЕМЕНТИ В ҐРУНТІ

Ґрунт є основним джерелом мікроелементів не тільки для рослин, а й для тварин, оскільки мінеральний склад кормів значною мірою залежить від ґрунтового-кліматичних умов (табл. 3.29).

Таблиця 3.29

Загальний вміст мікроелементів, мг/кг ґрунту

Ґрунти	Co	B	Zn	Cu	Ni	V	Cr	Mn	Mo
Дерново-підзолисті супішані	9	16	36	2	10	9	10		
Темно-сірі лісові	15	45	20	20	18	22	100	1300	58
Чорноземи									
типові	20	7	52	21	16	18	24	500	3
опідзолені	25	60	26	32	32	30	80	1700	69
звичайні	17	50	58	110	34	100	120	620	
південні	13	44	64	78	29	50	74	780	
Темно-каштанові солонцюваті	18	29	48	56	32	80	100	1100	
Каштанові солонцюваті	17	30	70	31	50	68	130	500	

Застосування мікроелементів на фоні високої агротехніки є додатковим резервом підвищення врожайності й якості сільськогосподарських культур. Потреба рослин у мікродобривах і їх ефективність насамперед залежить від наявності рухомих сполук мікроелементів у ґрунті (табл. 3.30).

Збільшення або зменшення їхньої оптимальної концентрації в ґрунтовому розчині може спричинити пригнічення розвитку або загибель рослин.

При вивченні методів визначення мікроелементів необхідно

– *знати*:

1. Мету дослідження.
2. Роль основних мікроелементів (B, Mo, Zn, Cu, Mn і ін.) для життєдіяльності рослин і формування продуктивності культур, вміст у рослинах.
3. Вміст загальних і рухомих форм мікроелементів, їх рухомість, особливості споживання рослиною в залежності від фізико-хімічних властивостей ґрунту і кліматичних умов, методики їх визначення.
4. Особливості виконання аналізів (підготовка зразків, посуду, води, реактивів, приладів).
5. Принцип, будову і техніку роботи на фотоелектроколориметрі та атомно-абсорбційному спектрофотометрі.
6. Розрахунок результатів аналізів.
7. Класифікацію забезпеченості рослин рухомими сполуками мікроелементів.

– *уміти*:

1. Правильно підібрати метод визначення загальних і рухомих форм мікроелементів в ґрунті.
2. Виконати аналіз.
3. Оформити звіт у вигляді таблиці, за даними вмісту мікроелементів розрахувати їх запас і встановити рівень забезпеченості рослин, використовувати результати аналізу.

Групування ґрунтів за вмістом рухомих форм мікроелементів,
мг/кг ґрунту

Таблиця 3.30

Елемент	За методом Пейве-Рінккіса			За методом Крупського-Александрової			За методом Рінккіса					
	Екстрактор	вміст мікроелементів			Екстрактор	вміст мікроелементів			Екстрактор	вміст мікроелементів		
		низький	середній	високий		низький	середній	високий		низький	середній	високий
Mn	0,1 н. розчин H ₂ SO ₄	30,0	31,0–70,0	71,0	Ацетатно-амонійний розчин (pH=4,8)	10,5	11,0–20,0	21,0	1н. розчин HCl	20,0	20,0–50,0	50–100
Cu	1 н. розчин KCl	0,7	0,8–1,5	1,6	Ацетатно-амонійний розчин (pH=4,8)	2,0	2,1–5,0	5,10	1н. розчин HCl	0,2–1,0	2,0–3,0	4,0–5,0
Zn	1 н. розчин HCl	1,5	1,6–3,3	3,4	Ацетатно-амонійний розчин (pH=4,8)	0,2	0,2–0,5	0,51	1н. розчин HCl	0,3–0,5	2,0–3,0	4,7

Схема визначення рухомих форм мікроелементів:

Наважка → екстрагент (вода, 1 н. розчин HCl, 1 н. розчин H₂SO₄, 1 н. розчин KCl, 1 н. розчин HNO₃, амонійно-ацетатний буфер) → знебарвлення розчину і видалення заважаючих визначенню елементів і сполук → визначення мікроелементу (колориметрично, спектрометрично або іншими фізико-хімічними методами) → розрахунок вмісту мікроелементу з урахуванням можливого вмісту забруднювачів (у воді, реактивах, посуді, фільтрах) → аналіз отриманих даних, їх використання.

Визначення рухомих мікроелементів у ґрунті складається з двох операцій: вилучення мікроелементів з ґрунту відповідними витяжками і визначення вмісту їх у витяжках.

Визначення вмісту рухомих форм сполук важких металів у ґрунті

Суть методу. Рухомі форми сполук Mn, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Co в ґрунтах вилучають ацетатно-амонійним буферним розчином з pH = 4,8. Відношення ґрунту до розчину 1:10, час взаємодії 1 год при перемішуванні або настоюванні протягом доби. Метод придатний для некарбонатних і карбонатних ґрунтів і прийнятий агрохімічною службою для оцінки забезпечення ґрунтів мікроелементами.

Реактиви: кислота оцтова льодяна, аміак 25%-ий водний, буферний розчин ацетат-амонійний 1 М з pH = 4,8 (108 мл 98%-ї CH₃COOH і 75 мл 25%-го розчину NH₄OH додати до 800–900 мл бідистильованою води, перемішати, виміряти pH і якщо потрібно, довести до 4,8, після чого розчин довести водою до 1 л.).

Хід аналізу. Наважку ґрунту масою 5 г, розтирають і пропускають через сито із отворами 1 мм, після чого поміщають у колбу місткістю 100 мл, доливають 50 мл ацетатно-амонійного буферного розчину з pH = 4,8. Суспензію збовтують 1 год (або настоюють добу). Отриману суспензію фільтрують через сухий складчастий беззольний фільтр (біла стрічка) в пробірку, першими порціями фільтрату промиваючи її, потім їх відкидають. В отриманому фільтраті визначають мікроелементи атомно-абсорбційним методом. Одночасно через всі стадії аналізу проводять холостий дослід. Визначення Co, Ni, Cu в деяких ґрунтах, а також Cd і Pb майже у всіх ґрунтах, в ацетатно-амонійному буферному розчині прямим методом неможливо через дуже низький вміст цих елементів. У цих випадках використовують попереднє концентрування.

Визначення вмісту рухомого марганцю в ґрунті за методом Крупського-Александрової

Вміст марганцю в ґрунті становить 6,01–0,4%. У ґрунті він перебуває у формі дво-, три- і чотиривалентного марганцю. Рослинам доступні лише солі двовалентного марганцю.

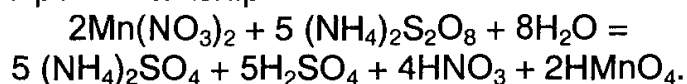
Окислюючись до чотиривалентної форми, марганець стає недоступним для рослин, проте, відновлюючись, він переходить у двовалентну форму. Двовалентний марганець утворює сполуки з іонами Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, з органічними кислотами (розчинні солі), а також перебуває в обмінному стані. Обмінний марганець переходить у ґрунтовий розчин під дією на ґрунт нейтральних солей.

З вугільною кислотою марганець утворює важкорозчинну сполуку MnCO₃, з фосфорною кислотою – одно-, дво- і тризаміщені фосфати. Динаміка рухомих форм марганцю в ґрунті залежить від окислювально-відновних процесів у ґрунті, повітряного й

температурного його режимів, реакції ґрунтового розчину. В анаеробних умовах, коли в ґрунті переважають відновні процеси, вміст сполук двовалентного марганцю збільшується. З підвищенням кислотності ґрунту рухомість марганцю також збільшується, тому вміст марганцю найбільший в дерново-підзолистих ґрунтах. При рН ґрунту більш як 6,5–7,0 доступність марганцю різко зменшується. Підвищена кількість водорозчинного та обмінного марганцю може зумовити токсичну його дію на рослини. Нестача цього мікроелемента в ґрунті спричинює марганцеве голодування. Вміст рухомого марганцю в ґрунті визначають з метою диференціації застосування марганцевих добрив.

Суть методу. Марганець екстрагують з ґрунту буферним ацетат-амонійним розчином з рН = 4,8. Двовалентний марганець окислюють за допомогою персульфату амонію до семивалентного при наявності нітрату срібла й ортофосфорної кислоти. Ортофосфорну кислоту приливають для зв'язування забарвлених іонів заліза, а також, щоб запобігти гідролізу солей, які утворюються іонами марганцю вищої валентності. Розчин нітрату срібла приливають як каталізатор процесу окислення двовалентного марганцю до семивалентного і для осадження можливих слідів хлору.

В результаті окислення утворюються аніони марганцевої кислоти, які забарвлюють розчин у фіолетово-рожевий колір:



За інтенсивністю забарвлення роблять висновок про вміст рухомого марганцю в ґрунті.

Реактиви. Ацетатно-амонійний буферний розчин з рН = 4,8 (108 мл 98%-ї оцтової кислоти розбавляють бідистильованою водою до 600–700 мл, приливають 75 мл 25%-го розчину аміаку, перемішують і доводять водою до 1 л. Перевіряють рН розчину за допомогою скляного електрода. В разі відхилення рН приливають оцтову кислоту або розчин аміаку), азотна кислота (густина 1,4 г/см³), 30%-й розчин пероксиду водню, 10%-й розчин сірчаної кислоти, ортофосфорна кислота (густина 1,7 г/см³), 1%-й розчин нітрату срібла (розчиняють 1 г солі AgNO₃ в 100 мл води), персульфат амонію, стандартний розчин марганцю (приготовляють 0,001 н. розчин KMnO₄: 10 мл 0,1 н. розчину KMnO₄, приготовленого з фіксаналу, переносять у мірну колбу місткістю 1 л і доводять бідистильованою водою до риски; 1 мл 0,001 н. KMnO₄ містить 0,011 мг марганцю).

Хід аналізу. 10 г ґрунту переносять у колбу на 250 мл, приливають 100 мл буферного розчину, збовтують протягом 1 год і фільтрують крізь складчастий фільтр (біла стрічка). 25 мл фільтрату переносять у термостійкий стакан на 50 мл або в чашку для випарювання, приливають 2 мл 30%-го пероксиду водню і 5 мл азотної кислоти густиною 1,4 г/см³ і випарюють на етернітовій плитці (якщо брали стакан) або на водяній бані (якщо використовували чашку для випарювання). Таку обробку здійснюють 2–3 рази для окислення органічної речовини, яка переходить у витяжку, і видалення ацетат-іонів. Ці речовини можуть заважати визначенню марганцю. Потім залишок ще раз обробляють 3 мл концентрованої HNO₃ і випарюють досуха. До сухого залишку приливають 25 мл 10%-го розчину H₂SO₄ і нагрівають 10–15 хв до його повного розчинення.

Якщо випарювання проводили в чашці, то розчин після розчинення залишку сірчаної кислоти переносять у стакан, кілька разів споліскуючи чашку тим самим розчином кислоти. До розчину в стакан приливають 2 мл H₃PO₄ (густиною 1,7 г/см³), 3 мл 1%-го розчину AgNO₃ і нагрівають 5–10 хв. Якщо розчин стає каламутним, його фільтрують крізь щільний фільтр (синя стрічка), промивають водою, підкисленою сірчаною кислотою, і доводять об'єм до 45 мл. До нагрітого розчину рівномірними порціями насипають близько 2 г персульфату амонію, нагрівають до кипіння 2–3 хв для швидкого і

повного окислення марганцю до марганцевої кислоти. При цьому відбувається енергійне розкладання персульфату амонію з виділенням бульбашок газу.

Після охолодження забарвлений розчин переносять у мірну колбу на 50 мл і доводять об'єм водою до риски. Фотометрують із зеленим світлофільтром (довжина хвилі 536 нм) у кюветі з товщиною світлопоглинання 20 мм. Одночасно проводять контрольний дослід, який полягає в тому, що замість витяжки ґрунту беруть бідистильовану воду і проводять ті самі операції, що й з витяжкою.

Для побудови калібрувального графіка приготровляють шкалу зразкових розчинів. Відбирають піпеткою в мірні колби на 50 мл послідовно 2; 5; 10; 15; 20 і 25 мл 0,001 н. розчину KMnO_4 , доводять до риски бідистильованою водою, перемішують і негайно фотометрують за таких самих умов, що й досліджуваний розчин.

Забарвлені розчини (зразкові і досліджувані) порівнюють з контрольним розчином. Вміст марганцю Mn, в міліграмах на 1 кг ґрунту, обчислюють за формулою:

$$Mn = \frac{a \cdot 1000}{m},$$

де a – кількість марганцю (Mn) за калібрувальним графіком, мг; m – розрахункова маса ґрунту, г; 1000 – для перерахунку на 1 кг ґрунту.

Визначення вмісту марганцю в ґрунті атомно-абсорбційним методом

Суть методу. Витяжку з ґрунту у вигляді аерозолі вводять у повітряно-ацетиленове полум'я. Концентрацію марганцю визначають за абсорбцією ним монохроматичного променя, який проходить крізь полум'я. Вимірюючи величини фотострумів витяжки ґрунту, яка містить марганець, і зразкового розчину з марганцем та використовуючи калібрувальний графік, визначають його кількість. Аналітична лінія марганцю – 2795 А (279,5 нм). Для вилучення рухомих форм марганцю з ґрунту використовують 0,1 н. розчин H_2SO_4 при співвідношенні розчину до ґрунту 1:10.

Прилади і реактиви. Атомно-абсорбційний спектрометр, лампа для визначення марганцю, вихідний зразковий розчин для визначення вмісту марганцю – розчин А (4,388 г $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ переносять у мірну колбу на 1 л, розчиняють у бідистилаті, доводять об'єм до 1 л і перемішують; 1 мл розчину містить 1 мг марганцю. Зберігають розчин не більше одного року), робочий зразковий розчин для визначення марганцю – розчин Б (10 мл розчину А піпеткою переносять у мірну колбу на 100 мл, доводять до риски 0,1 н. розчином H_2SO_4 і перемішують; 1 мл розчину містить 0,1 мг марганцю).

Хід аналізу. 5 г ґрунту, зваженого з похибкою не більше, ніж 0,1 г, переносять у колбу на 150–200 мл, наливають 50 мл 0,1 н. розчину H_2SO_4 і збовтують на ротаторі 1 год. Суспензію фільтрують крізь складчастий фільтр, відкидаючи перші порції фільтрату.

Атомно-абсорбційний спектрометр готують до роботи згідно з інструкцією. Потім вибирають лампу для визначення марганцю. Для побудови калібрувального графіка готують шкалу зразкових розчинів (табл. 3.31).

У день проведення аналізу в мірні колби на 100 мл послідовно наливають певні об'єми зразкового розчину (розчин Б), доводять об'єм до риски 0,1 н. розчином H_2SO_4 і перемішують. Для настроювання приладу використовують перший і сьомий розчини. Потім спектрометрують зразкові і досліджувані розчини. Після 10–15 визначень коригують настроювання приладу по першому і сьомому зразкових розчинах. За даними концентрації марганцю у зразкових розчинах і показах приладу будують калібрувальний графік.

Таблиця 3.31

**Шкала зразкових розчинів для визначення вмісту марганцю
атомно-абсорбційним методом**

Номер колби	Об'єм зразкового розчину, мл	Концентрація Mn, мкг/мл	Вміст марганцю, мг/кг ґрунту
1	0	0	0
2	1	1	10
3	2	2	20
4	5	5	50
5	10	10	100
6	15	15	150
7	20	20	200

Вміст марганцю, в мг/кг ґрунту, обчислюють за формулою:

$$Mn = \frac{C \cdot 1000}{m \cdot 1000} = \frac{C}{m},$$

де C – концентрація марганцю, визначена за калібрувальним графіком, мкг/мл; m – наважка ґрунту, яка відповідає 1 мл витяжки, г; 1000 – коефіцієнт перерахунку на 1 кг ґрунту; 1000 – коефіцієнт для перерахунку на міліграми.

**Визначення вмісту рухомих форм міді в ґрунті за методом Рінккіса
у присутності діетилдитіокарбамату свинцю**

Суть методу. Рухомі форми міді вилучають з ґрунту 1 н. розчином HCl при співвідношенні ґрунту до розчину 1:10. У витяжці при взаємодії міді з діетилдитіокарбаматом свинцю утворюється жовто-коричневий комплекс. Інтенсивність його забарвлення залежить від вмісту міді. Залізо, марганець і деякі інші мікроелементи забарвлених комплексів з діетилдитіокарбаматом свинцю не утворюють. Вимірювання оптичної густини проводять при довжині хвилі 436 нм (синій світлофільтр).

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, 1 н. розчин соляної кислоти, розчин діетилдитіокарбамату свинцю у чотирехлористому вуглеці (664 г діетилдитіокарбамату свинцю переносять в ділильну лійку, додають 1 л чотирехлористого вуглецю, 100 мл розчину нітрату свинцю, 486 мг якого попередньо розчиняють у 100 мл бідистилляту. Розчин збовтують 5 хв і після розділу фаз нижній шар чотирехлористого вуглецю із розчиненим у ньому діетилдитіокарбаматом свинцю фільтрують крізь сухий фільтр (біла стрічка) у суху посудину із темного скла; розчин зберігають у холодильнику), 10 н. розчин ацетату натрію (100 г очищеної CH_3COONa переносять у мірну колбу на 1 л, розчиняють у бідистилляті і доводять об'єм до риски тією самою водою. Якщо сіль містить сліди міді, то її очищають. Для цього у ділильну лійку на 50 мл переносять 20 мл розчину солі, приливають 10–20 мл діетилдитіокарбамату свинцю у чотирехлористому вуглеці і збовтують 2–3 хв. Після розділу фаз відкидають нижній шар. Очищення проводять до повного знебарвлення діетилдитіокарбамату свинцю. Очищений розчин солі відмивають від слідів діетилдитіокарбамату свинцю, добавляючи 10–15 мл чотирехлористого вуглецю і збовтуючи 1–2 хв. Органічну фазу відкидають. Залишок солі промивають кілька разів. Очищений розчин солі фільтрують крізь фільтр, попередньо відмитий від мікроелементів. Зберігають не більше, ніж два тижні), 20%-й розчин ацетату натрію, відмитий від мікроелементів, маскуючий розчин (змішують 750 мл 20%-го розчину ацетату натрію і 250 мл 10%-го розчину цитратнокислого натрію), со-

ляна кислота, розбавлена водою 1:100 (за об'ємом), вихідний зразковий розчин міді – реактив А (3,929 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ переносять у мірну колбу на 1 л, розчиняють у дистильованій воді, яка містить 1 мл концентрованої H_2SO_4 , і доводять об'єм дистильованою водою до риски; 1 мл розчину містить 1 мг міді, його можна зберігати 1 рік), проміжний зразковий розчин міді – реактив Б (у мірну колбу на 100 мл переносять 10 мл вихідного зразкового розчину і доводять об'єм до риски 1 н. розчином HCl ; 1 мл містить 0,1 мг (100 мкг) міді; строк зберігання 3 міс., робочий зразковий розчин міді – реактив В (у мірну колбу на 50 мл переносять 5 мл проміжного розчину міді і доводять об'єм до риски 1 н. розчином HCl ; добутий розчин містить 10 мкг/мл міді. Розчин готують у день проведення аналізу).

Хід аналізу. Наважку ґрунту (5 г) переносять у колбу на 100–150 мл, наливають 50 мл 1 н. розчину HCl і збовтують на ротаторі 1 год. Витяжку фільтрують крізь складчастий фільтр, який відмитий від мікроелементів. Перші порції фільтрату відкидають.

Одночасно проводять контрольний дослід. Добуту витяжку можна використати для визначення вмісту міді атомно-абсорбційним методом.

При визначенні міді торф'яних ґрунтів фометричним методом органічні сполуки у витяжці окислюють. Для цього 20 мл витяжки переносять у стакан з термостійкого скла, доливають по 2 мл концентрованих розчинів соляної кислоти і пероксиду водню. Вміст стакана випаровують на водяній бані до отримання вологого залишку, до якого додають по 2 мл концентрованих розчинів соляної кислоти і пероксиду водню і знову випаровують. Так повторюють доти, поки забарвлення стане світло-жовтим.

Залишок розчиняють при нагріванні у 10 мл HCl (1:100). Розчин використовують для аналізу. У ділильну лійку переносять 10 мл витяжки, приливають 10 мл маскуючої рідини і перемішують.

При аналізі торф'яних ґрунтів до 10 мл розчину знебарвленого осаду доливають 5 мл маскуючого розчину і перемішують. Потім приливають 5 мл розчину діетилдитіокарбамату свинцю у чотирехлористому вуглеці і збовтують 2 хв. Після розділу фаз нижній шар чотирехлористого вуглецю зливають у кювету завтовшки 20 мм і фотометрують при довжині хвилі 436 нм (синій світлофільтр) відносно чотирехлористого вуглецю (розчин порівняння № 1).

Якщо екстракт заповнює кювету не повністю, то об'єм досліджуваного розчину і всіх реактивів збільшують удвічі; якщо оптична густина досліджуваної витяжки вища за значення останнього розчину зразкової шкали, то витяжку розбавляють 1 н. розчином HCl .

Для визначення вмісту міді в досліджуваному розчині готують шкалу зразкових розчинів для побудови калібрувального графіка. У день проведення аналізу в сім мірних колб на 50 мл наливають певні об'єми робочого розчину (табл. 3.32).

Об'єм колб доводять до риски 1 н. розчином HCl і перемішують. Потім беруть з кожної колби по 10 мл розчину і переносять у ділильну лійку. Приливають по 10 мл маскуючого розчину і по 5 мл діетилдикарбамату свинцю у чотирехлористому вуглеці і збовтують 2 хв. Після розділення фаз нижній шар чотирехлористого вуглецю фотометрують відносно розчину порівняння № 1. За результатами оптичної густини і концентрації міді в розчинах зразкової шкали будують калібрувальний графік. Вміст міді, в мг/кг ґрунту, розраховують за формулою:

$$\text{Cu, мг/кг} = \frac{C \cdot V_1}{V_2 \cdot m},$$

де C – концентрація міді мкг/мл знайдена за калібрувальним графіком мкг/мл; V_1 – об'єм початкової витяжки; V_2 – об'єм аліквоти; m – наважка ґрунту.

Таблиця 3.32

Шкала зразкових розчинів для визначення вмісту міді фотометричним методом

Номер колби	Об'єм робочого зразкового розчину міді, мл	Концентрація міді, мкг/мл	Вміст міді, мг/кг ґрунту
1	0,0	0,0	0
2	0,5	0,1	1
3	1,0	0,2	2
4	2,0	0,4	4
5	3,0	0,6	6
6	4,0	0,8	8
7	5,0	1,0	10

Визначення вмісту міді в ґрунті атомно-абсорбційним методом

Суть методу ґрунтується на вимірюванні поглинання світла вільними атомами міді при введенні витяжки ґрунту в повітряно-ацетиленове полум'я. Для цього використовують аналітичну лінію міді 3247 А (324,7 нм). За результатами спектрофотометрування досліджуваного і зразкових розчинів по калібрувальному графіку розраховують вміст міді в ґрунті.

Прилади та реактиви. Атомно-абсорбційний спектрофотометр, лампа визначення вмісту міді, 1 н. розчин НСІ.

Хід аналізу. Приготування витяжки для визначення вмісту міді проводять в ацетатно-амонійній витяжці. Атомно-абсорбційний спектрофотометр настроюють для роботи згідно з інструкцією. Виготовлення шкали зразкових розчинів дано в табл. 3.33.

У дев'ять мірних колб на 50 мл послідовно, згідно з таблицею, наливають зразкові розчини А і Б, доводять об'єм до риски 1 н. розчином НСІ і перемішують. Для настроювання атомно-абсорбційного спектрофотометра використовують перший і дев'ятий розчини шкали. Потім спектрофотометрують зразкові і досліджувані розчини.

Таблиця 3.33

Шкала зразкових розчинів для визначення вмісту міді атомно-абсорбційним методом

Номер колби	Об'єм зразкового розчину міді, мл		Концентрація міді, мкг/мл	Вміст міді, мг/кг ґрунту
	реактив А	реактив Б		
1	0,0	0,0	0,0	0
2	0,0	0,5	0,1	1
3	0,0	1,0	0,2	2
4	0,0	2,5	0,5	5
5	0,0	5,0	1,0	10
6	1,0	0,0	2,0	20
7	2,5	0,0	5,0	50
8	5,0	0,0	10,0	100
9	10,0	0,0	20,0	200

Після 10–15 вимірювань коригують настроювання приладу за допомогою першого і дев'ятого розчинів шкали. Після цього будують калібрувальний графік.

Вміст міді, в мг/кг ґрунту, розраховують за формулою:

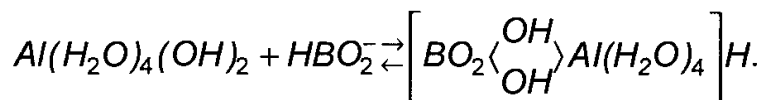
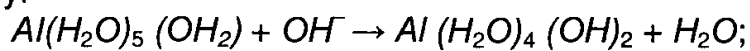
$$Cu = \frac{C \cdot 1000}{m \cdot 1000} = \frac{C}{m},$$

де C – концентрація міді в досліджуваному розчині, яка визначена за калібрувальним графіком, мкг/мл; m – розрахункова наважка, г; 1000 – коефіцієнт перерахунку в мікрограми; 1000 – коефіцієнт перерахунку на 1 кг ґрунту.

Визначення вмісту бору в ґрунті за методом Рінккіса

У ґрунті бор міститься у вигляді мінеральних і органічних сполук. З мінеральних сполук бору рослини добре засвоюють водорозчинний бор і гірше – кислоторозчинний. Бор входить до складу мінералів турмаліну і датоліту в важко доступних для рослин формах. Кальцієві і магнієві борні мінерали (гідроборацит та ашарит) містять бор у засвоюваних для рослин формах. У ґрунтового розчині бор перебуває у формі борної кислоти H_3BO_3 та її солей.

Розчинність бору залежить від реакції середовища. Борна кислота поглинається колоїдами ґрунту і гідроксидами алюмінію й заліза. Максимум поглинання бору кислими та основними оксидами алюмінію досягається при $pH = 5,5 \dots 6$, а нейтральними оксидами – при $pH = 6 \dots 7$. У заліза максимум адсорбції має місце при $pH = 8 \dots 8,5$. Бор адсорбується також глинистими мінералами. Наявність кальцію впливає на зв'язування бору. В результаті вапнування ґрунту підвищується концентрація іонів OH^- в розчині. За таких умов у гідроксидів алюмінію збільшується кількість іонів OH^- , здатних фіксувати борну кислоту:



У ґрунті бор міститься також у вигляді органічних сполук, що входять до складу рослин, з яких утворюється органічна речовина ґрунту. Після її мінералізації бор переходить у доступну для рослин форму. При наявності вапна органічні сполуки бору стають більш стійкими і доступність їх для рослин зменшується.

У ґрунтах України вміст водорозчинного бору збільшується з півночі на південь та із заходу на схід. З глибиною ґрунтового профілю вміст бору зменшується. Ґрунти важкого гранулометричного складу характеризуються більшим вмістом водорозчинного бору, ніж легкі ґрунти. При вмісті в одному шарі більш, як 1 мг бору на 1 кг ґрунту вносити борні добрива не рекомендується.

Суть методу полягає в тому, що бор з хіналізарином у концентрованій сірчаній кислоті утворює комплексну сполуку. Забарвлення комплексу бору в сірчаній кислоті з хіналізарином значною мірою залежить від її концентрації. Забарвлення комплексу змінюється від голубого (99–80% H_2SO_4) до червоного (73–60% H_2SO_4) і від червоного до оранжевого (60–44% H_2SO_4). Максимальна чутливість реакції бору з хіналізарином спостерігається при концентрації сірчаної кислоти 89–97%.

Коагуляцію органічних і мінеральних колоїдів, які переходять у водну витяжку, проводять сульфатом міді. Органічні речовини озолують за допомогою пероксиду водню. Надлишок пероксиду водню руйнує комплексну сполуку. Для зв'язування нітратів і знешкодження надлишку пер оксиду водню застосовують розчин $Na_2S_2O_3$. Вміст бору визначають фотометрично.

Для аналізу використовують лабораторний посуд, який не містить бору.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр; розчин гіпофосфіту (10 г NaH_2PO_2 розчиняють у бідистильованій воді, приливають 5 мл концентрованої HCl і об'єм доводять водою до риски); розчин хіналізарину (50 мг хіналізарину розчиняють у 100 мл концентрованої H_2SO_4 густиною $1,84 \text{ г/см}^3$. 10 мл цього розчину переносять у мірну колбу на 100 мл і доводять об'єм до риски концентрованою H_2SO_4); розчин № 1 (розчиняють 2,8578 г H_3BO_3 у мірній колбі на 500 мл і об'єм доводять до риски дистильованою водою. В 1 мл такого розчину міститься 1 мг бору), розчин № 2 (10 мл розчину № 1 розбавляють у мірній колбі на 1 л бідистильованою водою до 1 л. В 1 мл розчину міститься 10 мкг бору), розчин № 3 (100 мл розчину № 2 розбавляють у мірній колбі на 1 л бідистильованою водою до риски. В 1 мл розчину міститься 1 мкг бору); розчин сульфату міді (2 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розчиняють в 100 мл бідистильованої води); 30%-й розчин пероксиду водню; 2 н. розчин їдкого натру.

Хід аналізу. 5 г ґрунту переносять у колбу, приливають 25 мл киплячої бідистильованої води, вливають 0,2 мл (для піщаних і супіщаних ґрунтів) або 0,5 мл (для інших ґрунтів) розчину CuSO_4 . Колбу закривають пробкою із зворотним холодильником і повільно кип'ятять 10 хв. Вміст колби збовтують 5 хв і розчин фільтрують крізь беззольний фільтр.

У стакан переносять 20 мл фільтрату, додають 1 мл 30%-го розчину пероксиду водню, повільно кип'ятять протягом 1 хв до знебарвлення розчину і додають 1 краплину 2 н. розчину NaOH .

Розчин на водяній бані випарюють досуха. Якщо сухий залишок забарвлений, то додають 0,5 мл 30%-го розчину пероксиду водню і знову випарюють. Сухий залишок розчиняють в 0,5 мл розчину NaH_2PO_2 , доливають 4,5 мл концентрованої H_2SO_4 і 0,5 мл розчину хіналізарину. Вміст стакана переносять у пробірку з притертою пробкою. Якщо розчин інтенсивно забарвлений, то його розбавляють, приливаючи в пробірку 0,5 мл розчину NaH_2PO_2 , 4,5 мл концентрованої H_2SO_4 і 0,9 мл розчину хіналізарину.

Через 30–60 хв розчин фотометрують відносно розчину порівняння при довжині хвилі 620 нм (оранжево-жовтий світлофільтр). Для побудови калібрувального графіка готують наступну шкалу зразкових розчинів:

Номер колби	1	2	3	4	5	6
Об'єм робочого розчину бору, мл	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
Концентрація бору, мкг/мл	0	1	2	4	6	8
Вміст бору, мг/кг ґрунту	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0

У мірні колби на 50 мл піпеткою наливають певну кількість робочого розчину бору, об'єм доводять до риски водою і перемішують. З кожної колби в пробірку переносять 1 мл розчину, приливають по 9 мл розчину хіналізарину, перемішують і дають розчину відстоятися в темному місці 30 хв. Розчини фотометрують відносно розчину порівняння, який не містить бору. Цей розчин зберігають у закритій пробірці і використовують для настроювання приладу.

За даними концентрації бору в зразкових розчинах і їхньою оптичною густиною будують калібрувальний графік.

Вміст бору, в мг/кг ґрунту, розраховують за формулою:

$$B = \frac{C \cdot 1000}{m \cdot 1000} = \frac{C}{m},$$

де C – концентрація бору, знайдена за калібрувальним графіком, мкг/мл; m – розрахункова наважка, г; 1000 – коефіцієнт для перерахунку мікрограмів на міліграми; 1000 – коефіцієнт для перерахунку на 1 кг ґрунту.

Визначення рухомих форм бору в ґрунтах (за методом Х.М. Починка)

Суть методу. Бор з ґрунту витісняють кип'яченою водою, підкисленою сірчаною кислотою. Метод ґрунтується на утворенні кармінового комплексу бору з наступним порівнянням забарвлення за шкалою стандартних розчинів.

Реактив. Борна кислота (х. ч.); сірчана кислота (0,06 н. та концентрована); кармін; етиловий спирт; беззольні фільтри; фенолфталеїн; насичений розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$; сірчано-нокисле залізо; розчин хіналізарину (на аналітичних терезах зважують 50 мг хіналізарину і розчиняють його в 100 мл концентрованої сірчаної кислоти; стандартний розчин (10 мл вихідного розчину переносять піпеткою в мірну колбу на 100 мл і доливають до 100 мл концентрованою сірчаною кислотою. Зберігають у темній посудині).

Виготовлення стандартного розчину та побудова калібрувальної шкали. Розчин А (містить 1 мг бору в 1 мл: на аналітичних терезах зважують 2,8578 г борної кислоти, розчиняють у бідистильованій воді, переносять у мірну колбу на 500 мл і доливають бідистильованою водою до риски); розчин В (містить 0,01 мг бору в 1 мл: готують, розбавивши розчин А в 100 разів); розчин С (містить 0,001 мг бору в 1 мл: готують, розбавляючи розчин В у 10 разів).

Підготовка нульового розчину. У фарфорову чашку або тигель приливають 2 мл насиченого розчину $\text{Ca}(\text{OH})_2$, випарюють і до сухого залишку додають 0,5 мл суміші спирту і сірчаної кислоти та 2 краплі 20%-ного розчину $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і 5 мл 0,01%-ного розчину карміну.

Результати знаходять за калібрувальним графіком і розраховують в мг/кг вміст бору в ґрунті за формулою:

$$x = \frac{2A}{V},$$

де x – вміст бору в ґрунті, мг/кг; A – кількість бору в мг/кг у розчині, що фотоколориметрують в об'ємі V ; V – об'єм фільтрату, який взято для колориметрування, мл; 2 – коефіцієнт для розрахунку розчину на наважку ґрунту, оскільки 1 г ґрунту відповідає 2 мл розчину.

Можна працювати і з хіналізариним. Для цього до залишку в чашці після прожарювання доливають 1 мл суміші (вона складається з 3 частин H_2SO_4 (1:1) і суміші етилового спирту), потім 2 краплі 20%-ного розчину $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і 5 мл 0,003%-ного розчину хіналізарину розмішують і через 25 хв вимірюють на фотоелектроколориметрі (світлофільтр оранжевий або червоний, кювети 1–2 см завтовшки).

Хід аналізу. На технохімічних терезах зважують 15 г просіяного через решето з діаметром отворів 1 мм ґрунту в склянку або колбу на 50–100 мл.

Заливають 25 мл дистильованої гарячої води і 5 мл 0,05 н. розчину сірчаної кислоти. Колби закривають скляними пробками.

Колбу або склянку ставлять у водяну баню і кип'ятять 10 хв від початку кипіння води в бані. Далі охолоджують і фільтрують крізь беззольний фільтр у суху колбу чи стакан.

Беруть 5–10–20 мл фільтрату (залежно від вмісту бору) в тигель або фарфорову чашку, додають 1 краплю розчину фенолфталеїну і 2 мл насиченого розчину $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (розчин у чашці стає червоним, що свідчить про лужне середовище розчину. Потім тигель або чашку випаровують на водяній бані досуха, після чого їх прожарюють у муфелі 20–30 хв при температурі 450–500°. Після охолодження в тигель або чашку додають 0,5 мл суміші (вона складається з 1 частини сірчаної кислоти і 1 частини ети-

лового спирту) 2 краплі свіжоприготовованого 20%-ного розчину $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, розмішують. Далі додають 5 мл 0,01%-го розчину карміну і після однієї години відстоювання вимірюють на фотоелектроколориметрі, використовуючи червоний фільтр і кювети з товщиною шару 1–2 см.

Розкладання ґрунту сірчаною, азотною і хлорною кислотою для визначення вмісту молібдену

Реактиви: сірчана кислота, конц. ($d=1,84$), 22%-й розчин соляної кислоти ($d=1,1$), азотна кислота, конц. ($d=1,4$), 30%-й розчин перекису водню.

Хід аналізу. Наважку ґрунту 2,5–5,0 г переносять у термостійку плоскодонну колбу на 100 мл, ставлять в холодну муфельну піч і прожарюють при температурі 500–550°C не менше 3 год. Після прожарювання в охолоджену колбу приливають по 5 мл концентрованих сірчаної й азотної кислот і 2 мл перекису водню, обережно нагрівають на електричній плитці до появи білих парів сірчаного ангідриду, додають 3–4 рази азотну кислоту і перекис водню, випаровуючи кожний раз до парів SO_3 . Після цього додають 0,5 мл сірчаної кислоти і 3 мл азотної кислоти, випаровуючи все досуха. Додають 5 мл 22%-ї HCl і 3 мл 35–40%-ї хлорної кислоти і випарюють досуха. (для видалення хрому у вигляді парів хромілхлориду і для додаткового руйнування органічної речовини). Потім два рази додають по 5 мл води і після кожного додавання води випаровують насухо для видалення нітрозілсірчаної кислоти, яка утворилася. До сухого залишку додають 5 мл 22%-го розчину HCl і для переведення солей у хлориди – випарюють. Приливають 10 мл тієї ж кислоти і 10 мл гарячої води, нагрівають і обережно фільтрують; до залишку додають 5–6 разів по 1,5 мл HCl і по 5 мл гарячої води, кожний раз нагрівають, фільтрують і залишок переносять на фільтр, промиваючи гарячою водою, підкисленою HCl (98:2), до відсутності реакції заліза з роданідом калію. Фільтр випарюють у тій же колбі до об'єму біля 50 мл, переносять у мірну колбу на 50 мл, доводять водою до риски і в аліквотних частинах фільтрату визначають молібден.

Підготовка ґрунтової витяжки для визначення молібдену за Бергманом

Хід аналізу. 30 г ґрунту переносять у колбу з притертою пробкою, додають 300 мл оксалатного розчину Грігга з $\text{pH} = 3,3$ і збовтують 12 год на ротаторі і фільтрують. 200 мл фільтрату переносять у фарфорову чашку і випарюють на водяній бані до сухого залишку. Для видалення сухого залишку органічної речовини чашку поміщають у муфель і прожарюють при температурі 450°C протягом 4 год. Після прожарювання до залишку додають 20 мл 20%-го розчину HCl , нагрівають на водяній бані, фільтрують через складчастий фільтр у ділильну лійку. Фільтр промивають бідистильованою водою поки об'єм фільтрату не досягне біля 60 мл. Кислотність фільтрату повинна бути в межах $\text{pH} = 5–7$. Оскільки тільки при такій концентрації HCl молібденово-роданідний комплекс стабільний.

Визначення вмісту рухомих сполук молібдену за методом Грігга

Реактиви. Стандартний розчин молібдену (основний розчин: 0,184 г перекристалізованого молібденово-кислого амонію розчиняють у бідистильованій воді і доводять об'єм до 1 л, концентрація основного зразкового розчину – 100 мкг/мл молібдену. Ро-

бочий стандартний розчин порівняння: 5,0 мл основного стандартного розчину поміщають у мірну колбу на 500 мл і доводять об'єм до риски 14%-м розчином соляної кислоти, розчин містить 1 мкг/мл молібдену); 14%-й розчин HCl (в мірну колбу об'ємом 1 л, що заповнена бідистильованою водою до 500–600 мл приливають 330 мл концентрованої соляної кислоти і доводять водою до риски); розчин молібдену масової концентрації 4 мкг/мл (у колбу на 50 мл переносять 2 мл розчину з концентрацією 100 мкг/мл і доводять до риски 14%-м розчином HCl); 10%-й розчин роданіду калію (10 г KSCN розчиняють у бідистильованій воді, доводять об'єм до 100 мл і фільтрують); 20%-й розчин хлориду олова (20 г реактиву поміщають у стакан, заливають 20 мл 17%-го розчину соляної кислоти, додають 1–2 крупинки металевого олова, кип'ятять до розчинення. Охолоджений розчин переносять у мірну колбу на 100 мл і доводять до риски бідистильованою водою); промиваюча суміш (6 мл 20% розчину хлориду олова + 94 мл 6,5%-го розчину соляної кислоти, розчин готують перед промивкою органічних екстрактів); розчин хлориду заліза масової концентрації 5 г/л (5 г хлориду заліза шестиводневого розчиняють у 17%-му розчині соляної кислоти і доводять об'єм розчину тією ж кислотою до 1 л).

Хід аналізу. В стакан поміщають по 100 мл ґрунтової витяжки, контрольного розчину і випарюють їх до повного видалення води і частково оксалатів у вигляді білого диму. Потім стакани поміщають у холодну муфельну піч і піднімають температуру до 500°C. Сухий залишок витяжки прожарюють протягом 4 год прожарений залишок розчиняють при нагріванні в 10 мл 17%-ї соляної кислоти і фільтрують у ділильні лійки, попередньо відмітивши на лійках об'єми 25 мл. Фільтри промивають 4–5 разів водою, доводячи об'єми розчинів до позначки. Одночасно в такі ж ділильні лійки переносять по 25 мл розчинів порівняння. У лійки приливають по 2 мл розчину роданистого калію і по 2 мл розчину двохлористого олова. Після обезбарвлення забарвлення роданіду заліза приливають по 10 мл ізоамілового або н-бутилового спирту і струшують лійку протягом 2 хв. Після розділення фаз нижній водний шар зливають і відкидають, залишивши біля 0,5 см його у лійках з екстрактами. До екстрактів приливають по 10 мл промивного розчину і збовтують 1 хв. Після розділення фаз водний шар повністю відкидають, екстракт переносять у кювету з товщиною 2–5 см³, додають у кювету 5 краплин етилового спирту, перемішують скляною паличкою і залишають на 5 хв. Фотометрують відносно ізоамілового або н-бутилового спирту при довжині хвилі 470 нм або використовують світлофільтр з максимумом пропускання в області 450–490 нм. Забарвлення екстрактів стабільне протягом 30 хв.

Калібрувальний графік будують за результатами вимірів розчинів порівняння. Значення оптичної щільності D відкладають по осі ординат, C – концентрація молібдену в розчинах – по осі абсцис.

Вміст молібдену в ґрунті визначають за формулою:

$$M_o = \frac{C \cdot V_1}{V_2 \cdot m},$$

де C – концентрація молібдену, мкг/мл, знайдена за графіком; V_1 – об'єм вихідної витяжки; V_2 – об'єм аліквоти; m – маса наважки.

АГРОХІМІЧНИЙ ПАСПОРТ

На основі агрофізичних, агрохімічних показників, забруднення, еколого-агрохімічної оцінки складають агрохімічний паспорт поля (табл. 3.34).

Таблиця 3.34

Агрохімічний паспорт поля, земельної ділянки

Область
Землекористувач
Назва ґрунту, га

Район
Сівозміна

Населений пункт
Поле

Показник стану ґрунту	Методи визначення	Середньозважені величини за роками обстеження		
		200 р.	200 р.	200 р.
1. Агрофізичний Щільність ґрунту, г/см ³ Продуктивна волога в 0–100 см, мм 2. Агрохімічний Кислотність, мг-екв/100г: гідролітична обмінна Показники рН: сольовий водний Сума увібраних основ (Ca+Mg), мг-екв/100 г Тип засолення Вміст в орному шарі: гумусу, % Елементів живлення, мг/кг: легкогідролізованого азоту рухомого фосфору обмінного калію бору молібдену марганцю кобальту міді цинку Агрохімічна оцінка 3. Забруднення Вміст рухомих форм, мг/кг: кадмію свинцю ртуті Залишки пестицидів, мг/кг: ДДТ і його метаболіти, гексахлоран (сума ізомерів) 2,4-Д амінна сіль Щільність забруднення, Кі/км ² : цезієм –137 стронцієм-90 Еколого-агрохімічна оцінка в балах Виконавець (назва організації, підпис, прізвище, посада)				

БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ ҐРУНТУ

Ферменти – біологічні каталізатори білкової природи, які відіграють важливу роль в обміні речовин, регулюючи біологічні процеси. Вони синтезуються мікрофлорою, вищими рослинами і надходять у ґрунт з їх виділеннями, після відмирання і лізису мікробних клітин і рослинних решток. Ферменти, які виділяються у ґрунт, значний час зберігають активність завдяки фіксації (імобілізації) мулуватою та пилуватою фракціями ґрунтів, її органічною речовиною.

Ферментативна активність ґрунтів визначається інтенсивністю і направленістю біохімічних процесів, від яких залежить родючість ґрунту, і є одним із важливих показників його біологічної активності.

На активність ферментів у ґрунті впливають різні фактори, які інгібують або активізують їх дію. Активність ферментів у ґрунті залежить від його фізико-хімічних властивостей, засоленості, карбонатності, окультуреності, внесення добрив, вапнування.

Визначення активності ферментів важливе для оцінки впливу агрохімічних засобів (традиційних і нетрадиційних органічних і мінеральних добрив і хімічних меліорантів) на біологічну активність ґрунту без використання спеціальних мікробіологічних методів, щоб мати уяву про мобілізацію органічних сполук азоту, фосфору, сірки та ін. для живлення рослин. Ферментативну активність ґрунту визначають за допомогою традиційних хімічних методів.

За характером процесів, що каналізуються, ферменти поділяються на 6 класів: оксидоредуктази, гідролази, ліази, трансферази, ізомерази і синтетази. З точки зору агрохімії найбільш цікаві перші дві групи. Активність оксидоредуктаз характеризує окислювально-відновні умови ґрунту, активність гідролаз – інтенсивність процесів мінералізації органічної речовини, до складу якої входять важливі елементи живлення: азот, фосфор і деякі інші.

Активність ферменту виражається в одиницях ферментативної дії, що відображає кількісні зміни, які відбуваються в субстраті під дією ферменту за певний відрізок часу та строго визначених умовах – концентрації субстрату, рН, температур і деяких інших умов. Існує шкала для оцінки ступеня забезпеченості ґрунту ферментами (табл. 3.35).

Таблиця 3.35

Шкала для оцінки ступеня забезпеченості ферментами

Ступінь забезпеченості ґрунту	Каталаза, см ³ O ₂ на 1 г ґрунту за 1 хв	Дегідрогеназа, мг ТФФ на 10 г ґрунту за 24 год	Інвертаза, мг глюкози на 1 г ґрунту за 24 год	Уреаза, мг NH ₄ на 10 г ґрунту за 24 год	Фосфатаза, мг P ₂ O ₅ на 10 г ґрунту за 24 год
Дуже бідна	<1	<1	<5	<3	<0,5
Бідна	1–3	1–3	5–15	3–10	0,5–1,5
Середньо збагачена	3–10	3–10	15–50	10–30	1,5–5,0
Багата	10–30	10–30	50–150	30–100	5,0–15
Дуже багата	>30	>30	>150	>100	>15

За основу визначення ферментів у ґрунті взяті методи, описані А.Ш. Галстяном (1974).

Підготовка ґрунту до визначення ферментів

Ґрунт для активності ферментів відбирають за загальноприйнятими методиками. Для визначення ферментів у свіжих зразках із ґрунту необхідно видалити рештки рослин, так як ферменти, які містяться у їхніх тканинах, дадуть суттєву похибку при визначенні. Для цього ґрунт просівають через сито діаметром 0,25 мм.

Для визначенні активності ферментів у сухому ґрунті його висушують при кімнатній температурі до повітряно-сухого стану. Проводять видалення коренців.

При визначенні ферментативної активності ґрунту для отримання достовірних результатів необхідно паралельно зі зразком проводити контрольне визначення: а) ґрунт прожарений при температурі 180°C протягом 3 год + субстрат для ферменту; б) нестерилізований ґрунт без субстрату (його замінюють рівним об'ємом води); в) субстрат без ґрунту і всі реактиви, необхідні для визначення.

Визначення нітрифікаційної здатності ґрунту за методом Ваксмана

Суть методу полягає у визначенні кількості нітратного азоту в ґрунті, нагромадженого за рахунок його мобілізації за сприятливих умов (температурі 26–28°C, вологості, що становить 60% капілярної вологоємності), і виявленні причин низької нітрифікаційної здатності ґрунту. Низька нітрифікаційна здатність ґрунту за сприятливих умов (температурі й вологості) може бути зумовлена, насамперед, недостатньою кількістю матеріалу (органічної речовини, амонійного азоту) для утворення нітратів та підвищеною кислотністю, яка пригнічує розвиток нітрифікаторів.

Для з'ясування цих причин у ґрунт вносять сульфат амонію, вапно, органічну речовину і витримують у термостаті при сприятливих умовах. Нітрифікаційну здатність ґрунту визначають за різницею кількості нітратного азоту в ґрунті після компостування, що відбувається при витримуванні його в термостаті, і до компостування.

Прилади та реактиви. Термостат, стакани, фотоелектроколориметр, сульфат амонію, вапно, люпинове борошно, дисульфофенолова кислота, 10%-й розчин аміаку, алюмокалієвий галу.

Хід аналізу. Зважують чотири конічні колби. У колбу № 1 вміщують 100 г ґрунту, в колбу № 2 – 100 г ґрунту і 0,15 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, в колбу № 3 – 100 г ґрунту, 0,15 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і 0,2 г вапна (CaCO_3), в колбу № 4 – 100 г ґрунту і 30 мг люпинового борошна. Речовини, які добавили, старанно перемішують з ґрунтом. За вмістом вологи в ґрунті та його капілярною вологоємністю або за межею грудкування визначають кількість води, яку треба прилити в колби, щоб вологість ґрунту довести до 60% капілярної вологоємності.

Необхідною кількістю води змочують усю поверхню ґрунту і колби нещільно закривають рихлою ватною пробкою. Потім їх ставлять у термостат на компостування і витримують 15–30 днів при 26–28°C.

Загальна маса колби, ґрунту, відповідних речовин і води має бути сталою протягом усього дослідження. При зменшенні її внаслідок випаровування вологи з ґрунту піпеткою приливають (по краплях) дистильовану воду до потрібної маси.

Після компостування в колбу до ґрунту приливають дистильовану воду в співвідношенні 1:5 з урахуванням наявної води в ґрунті, прибавляють на кінчику скальпеля алюмокалієвого галу для зв'язування колоїдів ґрунту, збовтують 3–5 хв і фільтрують. У фільтраті визначають вміст нітратів фотометричним методом з дисульфофеноло-

вою кислотою, як описано вище. Так само визначають вміст нітратів у ґрунті до компостування.

Нітрифікаційну здатність ґрунту (X), в міліграмах NO_3 або N-NO_3 на 1000 г ґрунту, обчислюють за формулою:

$$X = x_2 - x_1,$$

де x_2 – вміст NO_3 або N-NO_3 в ґрунті після компостування, мг на 1000 г ґрунту; x_1 – вміст NO_3 або N-NO_3 в ґрунті до компостування, мг на 1000 г ґрунту.

Методи визначення інтенсивності дихання ґрунту

Ґрунтове повітря має велике значення для ґрунтових процесів і росту рослин. Воно бере участь у хімічних та біохімічних процесах, які протікають у ґрунті, має вплив на окисно-відновні процеси в ґрунті, його реакцію та розчинність хімічних компонентів. Ґрунтове повітря важливе для вуглеводного живлення рослин (більше половини вуглекислого газу, що йде на формування врожаю сільськогосподарських культур, вживається рослинами з ґрунту). Його склад змінюється в часі і по профілю ґрунту, залежить від внесення органічних і мінеральних добрив, виду рослин, біологічної діяльності ґрунту, гідротермічних умов і т. д.

У результаті біологічних процесів у ґрунті поглинається кисень і виділяється вуглекислий газ, який іде на утворення безазотистих органічних речовин – вуглеводів:



Виділення вуглекислого газу з ґрунту в атмосферу в процесі дифузії залежить від продукування CO_2 ґрунтом, його фізичних і хімічних властивостей, гідротермічних умов. Вирішальна роль у продукуванні вуглекислого газу ґрунтом належить біологічним факторам, тому виділення CO_2 з ґрунту може характеризувати інтенсивність біологічних процесів.

Газовий режим ґрунту характеризується вмістом повітря в ґрунті, його складом, аерацією та інтенсивністю виділення газів (CO_2 , N_2O , NO_2 , NH_3). Визначення виділеного CO_2 проводять кожні 15 днів або відповідно із фазами розвитку рослин. Одночасно ведуть спостереження за тиском і температурою повітря та ґрунту.

Усі методи визначення дихання ґрунту можна поділити на 3 групи:

1. Методи збагачення CO_2 в ізолюваному пристрої (ковпак тощо): визначаються початкова та кінцева концентрації CO_2 у повітрі ізолятора, встановленого на поверхні ґрунту (Макаров, 1957).

2. Методи провітрювання: струмінь повітря протягується через ізолятор (ковпак, циліндр), розміщений на поверхні ґрунту, і вуглекислий газ безперервно поглинається.

3. Методи адсорбції: під ізолятор над ґрунтом розміщується посудина з лугом, яка безперервно адсорбується (Штатнов, 1952).

Спрощені методи визначення інтенсивності дихання ґрунту базуються на обліку кількісних вимірювань вуглекислого газу в оточуючому повітрі з допомогою широкошийкових конічних колб (Маштаков та ін., 1954; Макаров та ін., 1957).

Метод “колб” має недолік. Так як дихання ґрунту відбувається в замкнутому просторі, всередині колби зменшується парціальний тиск кисню та порушується газообмін.

А.Ш. Галстян запропонував для усунення цього недоліку з'єднати колбу, де відбувається дихання ґрунту, із зовнішнім повітрям з допомогою трубки з вапном.

Адсорбційний метод визначення вуглекислого газу, який виділяється з ґрунту, дозволяє проводити спостереження безпосередньо в полі відразу на декількох варіантах досліду. Ці методи запропоновані Штатновим, Миною і Карпачевським.

Недолік застосовуваних варіантів методу Штатнова і Мини в тому, що вони не враховують двох факторів, які мають вплив на результат визначення:

1. При відсутності перемішування рідини в поглиначі сорбція CO_2 лугом швидко затухає.

2. Поглинання CO_2 залежить від площини поглинача; так як розрахунок в адсорбційному методі Штатнова ведеться на ізольовану площину, тому чим менше площина поглинача, тим менша інтенсивність виділення CO_2 . В.Н. Мина рекомендував брати поглинач із площиною, близькою ізольованій поверхні ґрунту. Однак розрахунок виділення CO_2 з ґрунту показав, що поглинання залежить не від поверхні ізоляції, а лише від площини поглинача.

Визначення інтенсивності виділення вуглекислого газу з ґрунту за методом Галстяна

Суть методу базується на визначенні інтенсивності дихання ґрунту з урахуванням кількісних змін вуглекислого газу в атмосфері ґрунту з допомогою широкошийкових конічних колб.

Реактиви. 0,05 М розчин $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (15,8 г гідрату барію розчиняють в 1 л дистильованої води); 0,05 М HCl (4,1 мл HCl розчиняють в 1 л дистильованої води); 1%-й спиртовий розчин фенолфталеїну.

Хід аналізу. 10 г свіжого ґрунту в марлевій торбинці підвішують за гачок у пробці (при аналізі вологого ґрунту застосовують металічні корзинки). У плоскодонну колбу на 250 мл наливають 25 мл 0,025 М розчину гідроокису барію. Колбу закривають пробкою з мішечком (рис. 3.4) і ставлять у термостат при температурі 28–30°C на 24 год.

Одночасно з дослідними колбами ставлять контрольні з гідроокисидом барію, але без ґрунту, для обліку вуглекислого газу повітря в колбі. Колби періодично збовтують для руйнування плівки карбонату барію, яка утворюється. Після експозиції надлишок гідрату окису барію відтитровують 0,05 М розчином HCl по фенолфталеїну.

За різницею між даними титрування контрольної та дослідного ґрунту визначають кількість виділеного вуглекислого газу:

$$\text{CO}_2 = V - V_1,$$

де V – кількість HCl , яка пішла на титрування контролю, мл; V_1 – кількість HCl , яка пішла на титрування досліджуваного зразку.

Інтенсивність виділення виражають у міліграмах вуглекислого газу, що виділився за добу на 100 г ґрунту.

Пероксидаза

(Донор: H_2O_2 -оксидоредуктаза. КФ 1.11.17)

Пероксидаза бере участь в реакції конденсації речовин при утворенні молекул гумінових кислот, а також в окисно-відновних процесах у ґрунті.

Цей фермент каталізує окислення поліфенолів у присутності перекису водню або органіч-

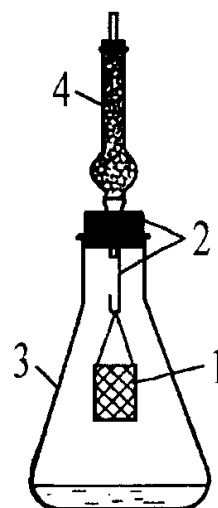


Рис. 3.4. Прилад для визначення дихання ґрунту:

- 1 – марлевий мішечок з ґрунтом;
- 2 – пробка з металевим гачком;
- 3 – широкошийкова колба на 250 мл;
- 4 – трубка з натронним вапном

них перекисів, так як самі перекиси мають порівняно слабку окисну дію на феноли. Пероксидаза діє на феноли та ароматичні аміни: пірогалол, гідрохінон, пірокатехін, ортокрезол та інші.

Оптимальне значення рН для активності пероксидази знаходиться в межах нейтрального і слабколужного інтервалу, однак може дещо змінюватися в залежності від характеру субстратів.

Хід аналізу. 1 г ґрунту переносять у мірну колбу на 50 мл з притертою пробкою, доливають 10 мл 1%-го розчину пірогалолу, 2 мл 0,5%-го розчину перекису водню і 0,5 мл толуолу. Колбу закривають пробкою, збовтують і ставлять у термостат при температурі 30°C на 30 хв, після закінчення перевіряють реакцію, додавши 5 мл 2%-го розчину H_2SO_4 .

Утворений пурпурогалін розділяють багаторазовим збовтуванням суміші із сірчанним ефіром у ділительній лійці (до знебарвлення розчину). Ефірні шари зливають у мірну колбу і доводять її ефіром до риски; перемішують і колориметрують із зеленим світлофільтром (430 нм) у кюветі шириною 10 мм.

В якості стандарту при колориметруванні застосовують водний розчин дихромату калію (0,75 г солі розчиняють в 1 л 0,5 М HCl) або ефірний розчин кристалічного пурпурогаліну (5 мг пурпурогаліну розчиняють в 50 мл ефіру).

У досліджуваній витяжці повинно міститися не менше 2 мг пурпурогаліну.

Активність пероксидази (X) виражають у міліграмах пурпурогаліну на 100 г ґрунту за 30 хв:

$$X = \frac{a \cdot 100}{m},$$

де a – мг пурпурогаліну (або дихромату калію) по калібрувальному графіку; m – наважка ґрунту, г; 100 – перерахунок на 100 г ґрунту.

Дегідрогенази (Субстрат: НАД(Ф)-оксидоредуктаза. КФ 1.1.1)

Дегідрогенази – ферменти, які беруть участь у процесі дихання. Вони відщеплюють водень від окиснюваних субстратів. Одні дегідрогенази можуть переносити водень безпосередньо на молекулярний кисень, інші – тільки на які-небудь інші акцептори, наприклад, метиленову синь. Дегідрогенази каталізують дегідрування органічних речовин і виконують роль проміжних переносників водню. При цьому субстратами дегідрування можуть бути різноманітні вуглеводи, органічні кислоти, амінокислоти, гумінові кислоти і т. д. У ґрунті активно діють дегідрогенази вуглеводів та органічних кислот. Відщеплений у процесі дегідрування водень може передаватися кисню повітря (аеробні дегідрогенази) або органічним речовинам типу хінонів (анаеробні дегідрогенази). Активність дегідрогеназ є показником життєдіяльності мікроорганізмів і кількості гумусових речовин, які можуть розкладатися мікроорганізмами.

При визначенні активності дегідрогеназ в якості акцептора водню застосовують сіль 2,3,5-трифенілтетразолій хлористий (ТТХ). При цьому безбарвні солі тетразолію відновлюються в червоні сполуки трифенілформаза (ТФФ).

Визначення активності дегідрогенази

Реактиви. 1 М розчин субстрату дегідрування (1 г глюкози розчиняють в 100 мл дистильованої води); 1%-й розчин ТТХ; ТФФ (трифенілформазан) для калібрувальної кривої; етиловий спирт-ректифікат.

Варіант 1. Хід аналізу. 1 г ґрунту переносять у вакуумну колбу об'ємом 50 мл з притертою скляною пробкою. Додають 10 мг CaCO_3 і ретельно змішують, після чого

доливають 1 мл 0,1 М розчину глюкози та 1 мл 1%-го розчину 2,3,5-трифенілтетразолію хлористого.

Визначення проводиться в аеробних умовах. Для цього повітря з колби видаляють при розрідженні 10–12 мм ртутного стовпчика протягом 2–3 хв.

Колбу обережно збовтують і ставлять у термостат при 37°C на 24 год. Після інкубування додають 23 мл етилового спирту-ректифікату і збовтують 5 хв. Отриманий розчин фільтрують і колориметрують у кюветах шириною 5 мм, застосовуючи світлофільтр з довжиною хвилі 500–600 нм.

Кількість формазана в міліграмах, яка відповідає оптичній щільності дослідного розчину, розраховують за калібрувальним графіком.

Варіант 2. Хід аналізу. 1 г ґрунту переносять у пробірку, додають 10 мг CaCO_3 , ретельно змішують із ґрунтом збовтуванням. Додають 1 мл 0,1 М розчину глюкози і 1 мл 1%-го розчину 2,3,5-трифенілфосфату хлористого, змішують.

Визначення проводять в анаеробних умовах. Підготовлені пробірки зі зразками ґрунту поміщають в анаеростат, закривають його і з'єднують з вакуумним насосом. Потім повільно видаляють повітря з анаеростату протягом 3–5 хв, досягаючи розрідження 0,9–1 атм. (що відповідає 10 мм ртутного стовпчика). Анаеростат із вміщеними в ньому пробірками ставлять у термостат при температурі 37°C на 24 год. Після інкубування повільно відкручують гвинт кришки анаеростата для поступового заповнення приладу атмосферним повітрям.

У пробірки зі зразками додають по 23 мл етилового спирту-ректифікату, струшують 5 хв. Отриманий розчин фільтрують у мірні колби на 25 мл. Фільтрат у мірних колбах доводять до rischi спиртом-ректифікатом, змішують і відразу колориметрують у кюветах на 5 мм, застосовуючи світлофільтр з довжиною хвилі 500–600 нм.

Для побудови калібрувального графіка готують стандартний розчин формазану в етиловому спирті (0,1 мг в 1 мл), потім у мірну колбу на 25 мл беруть об'єми стандартного розчину, що містять від 0,1 до 1,0 мг формазана, етанолом доводять до rischi і колориметрують.

Активність дегідрогенази виражається в міліграмах ТФФ на 10 г ґрунту за добу.

Далі визначення здійснюється за вищеописаним способом.

Активність дегідрогеназ X розраховують за формулою:

$$X = \frac{a \cdot p \cdot 10}{m},$$

де a – мг ТФФ по калібрувальному графіку; p – розведення; m – наважка ґрунту, г; 10 – перерахунок на 10 г ґрунту.

Нітратредуктаза

(відновлений НАД: нітрат-оксидоредуктаза. КФ 1.6.6.1)

Процеси відновлення нітратного азоту в ґрунті до аміаку каталізують ферменти нітратредуктаза та нітритредуктаза. Нітратредуктаза діє як донор водню і переносить його до кисню нітратів. У результаті дії нітратредуктази нітрати перетворюються в нітрити.

Суть методу. Метод визначення активності нітратредуктази в ґрунті базується на обліку зменшення кількості нітратного азоту при анаеробній інкубації ґрунту.

Реактиви. 1%-й розчин KNO_3 ; зразковий розчин KNO_3 із вмістом N-NO_3 0,01 мг/мл (0,722 г KNO_3 , висушеного при 100–105°C до сталої маси, переносять у мірну колбу на 1 л, розчиняють у дистильованій воді, ретельно перемішують); робочий розчин готу-

ють розведенням запасного розчину в 50 разів, робочий розчин містить 0,002 мг N-NO_3 в 1 мл, його використовують для приготування шкали зразкових розчинів, дисульфогофенолова кислота (30 г фенолу, очищеного перегонкою в колбі Вьюрця – в термостійкій колбі на 500 мл змішують із 201 мл H_2SO_4 , закривають пробкою із зворотнім холодильником і нагрівають на водяній бані протягом 6 год. Приготована таким чином дисульфогофенолова кислота представляє собою тягучу рідину жовто-коричневого кольору); 20%-й розчин KOH або NaOH .

Хід аналізу. 1 г ґрунту переносять у пробірку, додають 20 мг CaCO_3 , в якості субстрату доливають 1 мл 1%-го розчину KNO_3 , ретельно змішують. Піпеткою додають 1 мл 1%-го розчину глюкози в якості донора водню, перемішують.

Пробірки поміщають в анаеростат. Повітря з анаеростата повільно відкачують вакуумним насосом при розрідженні 0,9–1,0 атм. (10–12 мм рт. ст.). Анаеростат з пробірками поміщають у термостат на 24 год. при 37°C .

Після інкубації суспензію з пробірок декількома порціями дистильованої води переносять у мірну колбу на 50 мл, доводять до риски, перемішують і фільтрують в іншу мірну колбу на 50 мл, знову доводять до риски дистильованою водою, перемішують. Якщо витяжка мутна, додають 1 мл насиченого розчину алюмокалієвих галунів.

Для визначення вмісту нітратного азоту використовують метод Грандваль-Ляжу. 20 мл фільтрату розміщують у фосфорну чашку і випарюють на водяній бані до 1 краплі (при пересушуванні сухого залишку можуть бути втрати нітратів). Після випаровування з бюретки додають 1 мл дисульфогофенолової кислоти і ретельно розтирають сухий залишок невеликою скляною паличкою. Через 10 хв у чашку приливають 15 мл дистильованої води, перемішують, опускають у розчин шматочок лакмусового паперу. Далі проводять нейтралізацію 20%-м розчином лугу до забарвлення лакмусового паперу в синій колір. При цьому утворюється комплексна сполука жовто-оранжевого кольору. Якщо розчин помутніє, додають ще 2–3 краплі лугу. Вміст чашки крізь невелику воронку кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 50 мл, доводять розчин водою до риски, закривають пробкою, збовтують.

Розчин колориметрують на фотоелектроколориметрі із синім світлофільтром.

Кількість нітратного азоту в розчині знаходять за калібрувальним графіком.

Активність нітратредуктази X виражають у міліграмах NO_3^- на 10 г ґрунту за добу:

$$X = \frac{(a - b) \cdot 10}{m},$$

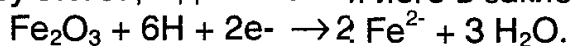
де a – кількість NO_3 , що міститься в субстраті, мг; b – вміст NO_3 , виявлений після інкубації ґрунту із субстратом, по графіку, мг; 10 – перерахунок на 10 г ґрунту; m – розрахункова маса ґрунту, г.

Різниця між кількістю NO_3 , внесеного в ґрунт у складі субстрату (1 мл 1%-го KNO_3 містить 6,13 мг NO_3^-) і визначеного в реакційній суміші, рівна кількості відновленого нітратного азоту.

Фериредуктаза

(відновлений НАД(Ф): Fe_2O_3 -оксидоредуктаза. КФ 1.6.99)

Фериредуктаза переносить водень, мобілізований дегідрогеназними системами $\text{НАД(Ф)} \cdot \text{H}_2$, на кисень окису заліза, відновлюючи його в закисну форму:



Кисень окису заліза – кінцевий акцептор електронів в ланцюгу окисно-відновних процесів, що ведуть до відновлення сполук заліза, – має високу фериредуктазну активність.

Суть методу полягає на врахуванні кількості двовалентного заліза, яке утворилося при взаємодії окису заліза з ґрунтом.

Реактиви. Ацетатний буфер (100 г CH_3COONa розчиняють у 500 мл води, додають 300 мл льодяної оцтової кислоти і доводять об'єм до 1 л); стандартний розчин солі Мора (0,7022 г $\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ розчиняють у холодній прокип'яченій дистильованій воді, підкисленій 2 мл концентрованої H_2SO_4 і розбавляють водою до 1 л), містить 0,1 г Fe в 1 мл. Робочі розчини заліза готують розведенням стандартного розчину; 0,55%-й розчин 2,2-дипіридилу.

Хід аналізу. 1 г ґрунту переносять у пробірку на 25–50 мл, додають 10 мг окису заліза у вигляді тонко подрібненого порошку, перемішують, додають піпеткою 1 мл дистильованої води і 1 мл 1%-го розчину глюкози.

Пробірки ставлять в анаеростат, закривають його кришкою, під'єднують до вакуумного насоса і повільно протягом 3–5 хв видаляють повітря до розрідження 10–12 мм рт. ст.

Анаеростат поміщають у термостат при 37°C на 48 год. Після закінчення інкубації повільно відкривають анаеростат, впускаючи атмосферне повітря.

У пробірки (дослідні і контрольні) додають по 18 мл 0,5 м сірчаної кислоти для екстрагування відновленого заліза, збовтують 5 хв на ротаторі, фільтрують крізь беззольний фільтр. 10 мл фільтрату піпеткою переносять у мірні колби на 25 мл і приливають циліндром 12 мл ацетатного буфера, 1 мл 0,5%-го розчину 2,2-дипіридилу, доводять дистильованою водою до риски, перемішують і залишають на 30 хв.

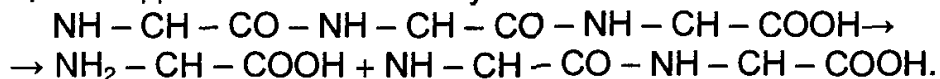
Визначення проводять на фотоколориметрі із зеленим світлофільтром у кюветах шириною 10 мм. Розрахунок здійснюється за калібрувальним графіком, побудованому для стандартних розчинів солі Мора. Коефіцієнт перерахунку 200.

Активність фериредуктази виражають у міліграмах відновленого Fe_2O_3 на 100 г ґрунту за 48 год.

Протеази

(пептид-гідролази) (Пептидил-пептидгідролази. КФ 3.4.4)

Протеолітичні ферменти каталізують гідролітичне розщеплення білкових речовин до пептидів і подальший гідроліз їх до амінокислот. Розщеплення білків і пептидів відбувається у місці пептидних зв'язків за наступною схемою:



При визначенні активності протеаз у ґрунті в якості субстрату здебільшого застосовують казеїн, желатин і деякі пептиди.

Суть методу базується на врахуванні кількості амінокислот, які утворилися при протеолізі внесених у ґрунт білків шляхом зв'язування їх у забарвлені комплекси.

Реактиви. 1%-й розчин желатину або казеїну у фосфатному буфері ($\text{pH} = 7,4$); фосфатний буфер ($\text{pH} = 7,4$): готують, змішуючи 800 мл розчину А (11,876 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ розчиняють в 1 л дистильованої води) і 200 мл розчину Б (9,078 г KH_2PO_4 розчиняють в 1 л води); 2%-й розчин нінгідрину в ацетоні: перед забарвленням

змішують 95 мл ацетонового розчину нінгідрину з 1 мл CH_3COOH і 4 мл води, розчин нестійкий, готується безпосередньо перед вживанням; 0,05 М розчин H_2SO_4 ; толуол.

Хід аналізу. 2 г ґрунту переносять у колбу Ерленмейєра на 50 мл. Приливають 10 мл 1%-го розчину желатину або казеїну, приготовленого на фосфатному буфері ($\text{pH} = 7,4$) і 0,5 мл толуолу. Колбу закривають корковою пробкою, збовтують на ротаторі 3 хв і ставлять у термостат на 24 год при температурі 30°C . Після чого вміст колби фільтрують.

Беруть аліквоту 5 мл у скляну пробірку, додають піпеткою 0,5 мл 0,05 М розчину H_2SO_4 і доливають 3 мл 20%-го розчину Na_2SO_4 , який у слабнокислому середовищі осаджує білки.

Ще раз фільтрують розчин у пробірку, додають піпеткою 1 мл 2%-го розчину нінгідрину, збовтують.

Пробірку з розчином нагрівають у киплячій водяній бані протягом 10 хв. Зафарбований розчин із пробірки переносять у мірну колбу на 50 мл, доводять об'єм дистильованою водою до риски, перемішують.

Колориметрують на фотоелектроколориметрі в кюветах шириною 5 мм, застосовуючи зелений світлофільтр (довжина хвилі 540 нм).

Активність протеази X виражають в міліграмах гліцину на 100 г:

$$X = \frac{a \cdot p \cdot 100}{n},$$

де a – кількість гліцину визначена за калібрувальним графіком, мг; p – розведення; n – наважка ґрунту, г; 100 – перерахунок на 100 г ґрунту.

Побудова шкали зразкових розчинів. Чистий гліцин (0,1 г) розчиняють у 100 мл дистильованої води. 1 мл цього розчину містить 1 мг гліцину. З основного розчину беруть в мірні колби на 50 мл 2,4,6,8,10 мл розчину, додають усі реактиви, як описано вище, забарвлюють нінгідрином.

Уреаза (Карбамід-амідогідролаза. КФ 3.5.1.50)

Уреаза каталізує гідроліз сечовини. Кінцевими продуктами гідролізу є аміак і вуглекислий газ:



Сечовина потрапляє в ґрунт у складі рослинних залишків, гною і як азотне добриво. Вона утворюється і в самому ґрунті в якості продукту перетворення азотистих органічних сполук – білків і нуклеїнових кислот.

Реактиви. Фосфатний буфер з $\text{pH} = 6,7$ готують змішуванням 400 мл розчину А (11,876 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ розчиняють в 1 л дистильованої води) і 600 мл розчину Б (9,078 г KH_2PO_4 розчиняють в 1 л води); розчин 1 н. KCl (74,5 г хлориду калію розчиняють у 1 л води), розчин не повинен забарвлюватися при додаванні фенолфталеїну та реактиву Несслера; 50%-й розчин сегнетової солі; реактив Несслера; зразковий розчин азоту (0,3820 г перекристалізованого NH_4Cl поміщають у мірну колбу на 1 л, розчиняють у невеликій кількості безаміачної води, доводять водою до риски, перемішують), приготовлений розчин містить 0,1 мг N-NH_4 в 1 мл. Робочий розчин із вмістом 0,01 мг N-NH_4 в 1 мл отримують розведенням запасного розчину в 10 разів і використовують для побудови калібрувальної шкали. Шкала зберігає своє забарвлення не більше 1 год. При більш тривалому стоянні розчини мутніють.

Хід аналізу. У колбу Ерленмейєра на 50 мл беруть 5 г ґрунту, додають 10 мл фосфатного буферу (рН = 6,7), 10 мл 10%-го розчину сечовини. Колбу закривають ватною або корковою пробкою, збовтують і ставлять у термостат 37°C на 24 год.

Після інкубації вміст колби фільтрують у мірну колбу (об'єм колби вибирають в залежності від вмісту амонію). Спочатку на фільтр переносять тільки рідину, потім у колбу додають 15 мл 1 М розчину KCl, 5 хв збовтують на ротаторі для витіснення з ґрунту поглинутого амонію і продовжують фільтрування, об'єм фільтрату доводять до риски.

Далі кількісне визначення амонію, утвореного під дією сечовини, можна здійснювати декількома методами.

Визначення кількості амонію за К'ельдалем (напівмікрометодом).

При визначенні за методом К'ельдаля аліквоту фільтрату (об'єм підбирають в залежності від активності уреазу – 10–12 мл) переносять у колбу для дистиляції аміаку.

Колориметричний метод обліку амонію з реактивом Несслера.

Аліквоту 1–5–10 мл фільтрату (в залежності від вмісту аміаку) переносять у мірну колбу на 50 мл, додають приблизно 30 мл дистильованої води, збовтують. Приливають 2 мл 50%-го розчину калію-натрію виннокислого (сегнетової солі), перемішують. Додають 2 мл реактиву Несслера, доводять водою до риски і знову збовтують. Потім колориметрують на фотоелектроколориметрі у кюветах шириною 10–20 мм із синім світлофільтром (довжина хвилі 400 нм).

Примітка. Якщо розчин опалесціє, додають ще 2 мл сегнетової солі.

Кількість амонію розраховують за калібрувальним графіком.

Активність уреазу (X) виражають у міліграмах N-NH₄ на 10 г ґрунту за добу:

$$X = \frac{a \cdot 100}{m},$$

де *a* – кількість N-NH₄ по графіку, мг; *m* – розрахункова маса ґрунту, г; 100 – перерахунок на 100 г ґрунту.

Фосфатази

(фосфогідролази моноєфірів ортофосфорної кислоти.

Лужна фосфатаза. КФ 3.1.3.1. Кисла фосфатаза. КФ 3.1.3.2)

Фосфатази належать до групи ферментів, каталізуючих гідроліз ортофосфорних ефірів різноманітних спиртів і фенолів, фосфорорганічних сполук, які становлять від 20 до 80% всіх запасів фосфору ґрунту. За допомогою дії фосфатаз відбувається біохімічна мобілізація органічного фосфору, він переходить у доступний для рослин стан. Гідроліз іде по фосфорноефірних зв'язках з відщепленням залишків ортофосфорної кислоти.

У ґрунті присутні кислі (оптимум рН = 4,5–5,5) і лужні (оптимум рН = 8,9–9,6) фосфатази, які гідролізують моноєфіри з утворенням мінерального фосфору та органічного радикалу субстрату. На відміну від деяких інших фосфатаз (фосфоамідази, АТФази та ін.) кисла і лужна фосфатази мають широкую специфічність.

Методи визначення активності фосфатаз ґрунту базуються на кількісному обліку відщепленого при ферментативній реакції неорганічного фосфору або органічної частини молекули субстрату – фосфорорганічної сполуки.

Визначення активності фосфатази

При визначенні фосфатазної активності в якості субстрату застосовують моно-ефіри фосфорної кислоти (фенолфталеїн-фосфат натрію, β -гліцерофосфат натрію).

Реактиви. 1%-й розчин фенолфталеїнфосфату натрію; 10%-й водний аміак; етиловий спирт-ректифікат; насичений розчин алюмокалієвого галуну; стандартний розчин фенолфталеїну (0,01 г фенолфталеїну розчиняють у 60 мл етилового спирту і об'єм доводять до 100 мл; 1 мл цього розчину містить 0,1 мг фенолфталеїну. Далі відбирають аліквоти зразкового розчину, що відповідають 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1 мг P_2O_5 в 50 мл, забарвлюють, як і дослідні розчини, колориметрують і будують калібрувальний графік).

Хід аналізу. На аналітичних вагах беруть наважку ґрунту 1 г, переносять у колбу Ерленмейєра на 50 мл, приливають піпеткою 0,9 мл дистильованої води для зволоження. Далі доливають піпеткою 1 мл 1%-го розчину фенолфталеїнфосфату натрію, 3 краплі толуолу, закривають корковою пробкою і збовтують на ротаторі 5 хв. Колбу ставлять у термостат на 1 год. при температурі $30^{\circ}C$. Приливають циліндром 45 мл дистильованої води і збовтують на ротаторі 5 хв. Фільтрують через беззольний фільтр у мірну колбу на 50 мл. 20 мл фільтрату піпеткою переносять у пробірку, додають 2 мл 10%-го аміаку, перемішують.

Забарвлений розчин колориметрують при зеленому світлофільтрі в кюветах шириною 5 мм. Кількість фенолфталеїну, що відповідає взятому об'єму фільтрату, знаходять за графіком.

Примітка. Якщо розчини бурі, додають у колбу 1 мл насиченого розчину алюмокалієвого галуну.

Активність фосфатази X виражають у міліграмах P_2O_5 на 100 г ґрунту за 1 год:

$$X = \frac{(a - b) \cdot p \cdot 0,45 \cdot 100}{m},$$

де a – кількість фенолфталеїну знайдена за графіком досліджуваного зразку, мг; b – кількість фенолфталеїну знайдена за графіком контрольного зразку, мг; m – наважка ґрунту, г; 100 – перерахунок на 100 г ґрунту; 0,45 – коефіцієнт переведення фенолфталеїнфосфату натрію в P_2O_5 , так як у субстраті одна молекула фенолфталеїну зв'язана з двома молекулами фосфорної кислоти.

РОЗДІЛ 4. АНАЛІЗ РОСЛИН

Методи аналізу рослинного матеріалу викладені на основі існуючих ДЕСТів.

ВІДБІР І ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ ДО АНАЛІЗУ

При проведенні аналізів необхідно

– *знати*:

1. Що таке зразок первинний чи вихідний, змішаний чи індивідуальний, лабораторний, аналітичний.
2. Масштаб і техніку відбору змішаних зразків, особливості, техніку відбору середнього зразка та етикетування зразків.
3. Техніку відбору та підготовку до аналізу лабораторних зразків.
4. Техніку виконання інактивації ферментів в свіжо відібраних рослинних зразках, фіксації свіжих рослинних зразків.
5. Вологість проби і масову частку води в ній.
6. Форми води в рослинах та їх роль в проходженні фізіологічних процесів, оптимальна вологість рослин протягом вегетації.
7. Значення аналізу, суть методу визначення води в рослинному матеріалі.
8. Причини, що обумовлюють помилки в результатах при аналізі рослин багатих цукрами та жирами.

– *уміти*:

1. Встановити оптимальний масштаб відбору зразків та провести відбір.
2. Відібрати вихідну, лабораторну, аналітичну проби, скласти етикетку.
3. Підготувати лабораторну пробу до аналізу.
4. Користуватися аналітичними вагами, сушильними шафами, термостатами, ексикаторами.
5. Розрахувати масову частку води рослин.
6. Оформити результати у вигляді таблиці.

Необхідною умовою для правильної хімічної характеристики зерна, плодів, коріння, листків і т.п. за малої наважки є правильне взяття проби і підготовка її до аналізу. Цьому питанню повинна приділятися особлива увага.

В середні зразки повинно вийти як можна більша кількість рослин і їх частин, але в той же час зразки не повинні бути дуже громіздкі, щоб не ускладнювати їх транспортування. Тому по кожній культурі або групі культур встановлюються спеціальні мінімальні розміри зразків, які дають можливість характеризувати їх за найбільш важливими показниками хімічного складу, а в ряді випадків – і за технологічними.

При відборі зразків у всіх варіантах дослідження необхідно дотримуватися однакової висоти зрізу рослин, однобічної обрізки листя.

Взяття зразків не повинно проводитися під час дощу, поливу або відразу після цього, а також при росі на листі. Їх відбір необхідно проводити вранці, до настання спеки, або в кінці дня (завжди в один час).

Кожний зразок повинен бути забезпечений чітко заповненою етикеткою.

Всі операції по відборі, а у випадку необхідності і фіксації зразків повинні бути проведені в один і той же день по всіх варіантах повторення досліджень. Для цього необхідно провести відповідну роботу, яка дає можливість прискорити відбір зразків: підготувати етикетки, пронумеровані і зважені мішки для зразків, перевірена справність вагів, підготовлені досліджувані ділянки.

Вихідний зразок

Вихідний зразок в польових дослідженнях відбирають окремо з кожного повторення, що дає змогу провести математичну обробку, чи змішаний із двох і більше несуміжних повторностей, в залежності від програми кожного дослідження.

Слід врахувати, що представлений по хімічному складу зразок (коефіцієнт репрезентативності близький до 100%) може бути отриманий із проб, взятих з двох несуміжних або всіх повторень варіанту.

Вихідний зразок з великих ділянок варіантів відбирається невеликими пучками рослин, розташованих по діагоналі ділянки на рівній один від одного відстані, або з декількох пробних ділянок, виділених на обліковій ділянці. При обмеженій кількості повторень для відбору зразків можна використовувати захисні смуги.

Індивідуальну мінливість сільськогосподарських культур малих ділянок вивчають на окремих рослинах, які знаходяться в однакових умовах росту. Тому для взяття проб відбирають найбільш вирівняні однорідні ділянки, на яких беруть через визначені проміжки не менше 10 індивідуальних вихідних зразків (окремих рослин) одночасно зі стандартним сортом (стандартом), посіяним через 1–10 досліджених ділянок, в залежності від вирівняності рельєфу і родючості ділянки.

Для вихідних змішаних зразків коренеплодів з малих ділянок беруть з кожного варіанту не менше 10 рослин. При відборі зернових, зернобобових і масляних культур використовують весь врожай відповідного виду продукції з даної ділянки (зерно, насіння, солома, зелена маса).

У вегетаційних і лізиметричних дослідженнях у посудині висівають завищену в 2–3 рази кількість насіння. Після отримання сходів, проводять 1–3 прополки, прив'язуючи останні до певних фаз розвитку рослин. З'єднують вирвані рослини всіх повторень одного варіанту і, очистивши від ґрунту, висушують і подрібнюють. При збиранні врожаю поводяться так, як і при відборі зразків проб на малих ділянках.

Середня проба

Середня проба повинна показувати середній вміст речовини, що визначається у великій масі досліджуваного об'єкту. Аналізовані речовини завжди характеризуються неоднорідністю складу в різних своїх частинах. Вихідні зразки, доставлені в лабораторію, розділяють на окремі органи: коріння, листя, насіння, зерно, соломі і т.п., зважують, визначають вагове співвідношення. Потім грубо подрібнюють вегетаційну масу ножицями або соломорізкою, крупне насіння – на лабораторному електричному млині ЄМ-3А, добре перемішують і відбирають квартуванням середню пробу.

Окрему пробу сирого матеріалу відбирають відразу ж для визначення вмісту абсолютно сухої речовини, цукристості і проведення деяких інших аналізів.

При підготовці до хімічного аналізу зразки, розкладені тонким шаром, висушують при кімнатній температурі або з підігрівом до температури не більше 50–60°C до ламкого стану.

В такому стані зразки зберігаються в лабораторії необхідний період часу.

Аналітична проба

Із середнього зразка, добре перемішавши його, відбирають методом квартування аналітичну пробу масою 50–150 г повітряно-сухої речовини в залежності від запланованого набору аналізів і розмелюють її.

Подрібнюють матеріал до розміру частинок 0,5–1,0 мм. Більш тонкий помел необхідний при використанні невеликих наважок (менше 200 мг).

Зберігаються зразки протягом 10 місяців в провітрюваному приміщенні в закритих картонних або металевих коробках (бюксах).

При взятті наважок аналітичну пробу ще раз старанно перемішують, щоб виключити відокремлення частинок за розміром і масою.

Зразки одного виду продукції (наприклад коріння або зерно) з всіх варіантів одного повторення дослідів повинні поступати на аналіз одночасно.

Такі загальні положення умов відбору рослинних зразків в різних за використанням і завданням дослідів. В аналізах за результатами яких будуть зроблені висновки про стан живих рослин, слід використовувати свіжий матеріал, так як в'янення викликає зміни складу речовин чи зменшення її кількості і навіть зникнення речовин, що містяться в живих рослинах. Наприклад, целюлоза не змінюється при руйнуванні рослинного матеріалу, а крохмаль, білки, органічні кислоти, і особливо вітаміни піддаються розкладанню після декількох годин в'янення. Це вимагає від експериментатора проводити аналізи на свіжому рослинному матеріалі і в стислі строки, що не завжди можливо. Тому часто використовують фіксацію рослинного матеріалу, ціль якої в стабілізації нестійких речовин рослини.

У біохімічному аналізі проводять попередню фіксацію зразків для інактивації рослинних ферментів і застереження розвитку мікробіологічних процесів. З цією метою свіжо відібрані зразки розташовують у попередньо нагріту до 120–130°C сушильну шафу у відкритих паперових або картонних коробках чи лотках (при цьому температура відразу опускається до 100–105°C) і фіксують 20–30 хв при $t = 105^{\circ}\text{C}$, а потім досушують.

Рослинний матеріал фіксують термічним способом, парою, спиртом або ліофільно висушують.

Термічна фіксація рослинного матеріалу

Рослинний матеріал подрібнюють до 1–3 см, нещільно укладають у кювети та висушують в сушильній шафі при температурі 80°C протягом 30 хв, а потім при температурі 40°C до повітряно-сухого стану. Повітряно-сухий матеріал зберігають у скляних банках з притертими кришками та етикетками, де вказано назву рослинної проби, фазу розвитку рослини, строки відбору зразка. При використанні цього методу фіксації рослин необхідно пам'ятати, що тривале висушування рослинного матеріалу за температури 80°C і вище веде до втрати та зміни речовини внаслідок хімічних перетворень (термічного розкладання деяких речовин, карамелізація вуглеводів), а також внаслідок летучих амонійних солей та деяких органічних сполук. Оскільки деякі речовини, що містяться в рослинах мають здатність самоокислюватися навіть в сухому стані, рекомендується зберігати висушений матеріал в щільно закритих банках із притертою кришкою, повністю заповнених матеріалом, щоб в посудинах не залишалося багато повітря.

Фіксація парою

Даний вид фіксації рослинного матеріалу використовується тоді, коли не має необхідності аналізу водорозчинних сполук. Під час обробки сирого рослинного матеріалу може проходити настільки сильний автоліз, що склад кінцевого продукту інколи зна-

чно відрізняється від вихідного. Фіксацію парою проводять таким способом: всередині водяної бані підвішують металеву сітку, зверху баню накривають щільним негорючим матеріалом, і вода підігрівається до сильного виділення парів. Після цього на сітку в середину бані вміщують свіжий рослинний матеріал. Час фіксації 15–20 хв. Потім рослини висушують у термостаті за температури 60°C.

Заморожування рослинного матеріалу

Рослинний матеріал добре зберігається при температурі від – 20 до –30°C, за умови, що заморожування проходить достатньо швидко (не більше 1 год). Переваги зберігання рослинного матеріалу в замороженому стані обумовлено як дією охолодження, так і обезводненням матеріалу внаслідок переходу води в твердий стан. Потрібно враховувати, що при замороженні ферменти інактивуються лише тимчасово і після розморожування в рослинному матеріалі можуть проходити ферментативні перетворення.

Ліофілізація матеріалу

Ліофілізація (висушування шляхом розгонки) ґрунтується на випаровуванні льоду без проміжної фази рідини. Висушування рослинного матеріалу ліофілізацією проводять так: рослинний матеріал заморожують до твердого стану. Потім матеріал швидко переносять до ексикатора із сушкою. Ексикатор закривають і відкачують повітря. Після створення вакууму закривають кран і відключають насос. За таких умов проходить висушування рослинного матеріалу. В якості речовини висушувача використовують хлористий магній, хлористий кальцій, п'ятивалентний оксид фосфору та ін. Дуже часто використовують сірчану кислоту, хоча вона і має багато недоліків, так як може взаємодіяти з матеріалом. Ліофільне висушування гальмує ферментативні зміни, але самі ферменти залишаються активними.

Обробка рослин органічними розчинниками

В якості фіксуючих речовин можна використовувати киплячий спирт, ацетон, ефір та ін. Фіксацію рослинного матеріалу таким способом проводять шляхом опускання останнього у відповідний розчин. Але при цьому проходить не лише фіксація рослинного матеріалу, але і екстракція ряду речовин. Тому використання такої фіксації можливе лише тоді, коли ми знаємо наперед, що речовина, яку ми будемо визначати, не вилучається даним розчинником.

ВИЗНАЧЕННЯ ВОЛОГИ В РОСЛИННОМУ МАТЕРІАЛІ

Вміст сухої речовини в рослинній продукції дає уявлення про наявність різноманітних поживних елементів, які складають вегетативну або репродуктивну частину рослинного матеріалу. Має велике значення при оцінці якості врожаю сільськогосподарських культур: плодових, овочевих, кормових та якісних показників насіннєвого матеріалу. Рослинна маса, що залишається після висушування або визначення води є сухою речовиною.

Вміст води (сухої речовини) в рослинному матеріалі необхідно також знати для розрахунків результатів аналізу рослин на суху речовину.

Вода в рослинному матеріалі перебуває у вільному і зв'язаному (слабо зв'язана та міцно зв'язана) стані. Вільна вода міститься в клітинах рослин, в ній розчинені різні речовини (сахари, органічні кислоти, амінокислоти). Вона більш рухлива, ніж зв'язана, яка з колоїдними речовинами утворює поверхневу водяну плівку колоїдів. Співвідношення між вільною і зв'язаною водою змінюється в процесі росту від співвідношення елементів живлення рослин. Із збільшенням вмісту вільної води активність перебігу процесів обміну підвищується.

У листках посухо – та морозостійких сортів рослин вміст зв'язаної води підвищений; в насінні переважає зв'язана вода, в свіжих овочах і плодах в основному міститься вільна вода. В рослинному матеріалі вільна вода може видалятися вже при кімнатній температурі, а зв'язана – лише при температурі 100–105°C.

Загальний вміст води в рослинному матеріалі визначають термогравіметричним методом, методом дистиляції та за допомогою рефрактометра. Найчастіше визначають загальний вміст води (вільної і зв'язаної) у свіжому, а вміст зв'язаної (гігроскопічної) – у повітряно-сухому матеріалі термогравіметричним методом. Метод дистиляції застосовують для визначення води в ефіроолійному насінні з вмістом ефірних масел більше як 1%. За допомогою рефрактометра визначають вміст сухої речовини в соці коренеплодів, овочів, плодів.

Визначення вологи і сухої речовини в рослинному матеріалі термогравіметричним методом

Суть методу. Вміст вологи та сухої речовини в рослинному матеріалі визначають шляхом висушування його в сушильній шафі при температурі 100–105°C до сталої маси.

Прилади. Сушильна шафа, бюкси, ваги.

Хід аналізу. У попередньо висушений, зважений і пронумерований бюкс насипають нещільно 10–15–20 г подрібненого свіжого рослинного матеріалу і зважують на аналітичних терезах. Бюкс відкривають вміщують у сушильну шафу і висушують рослинний матеріал спочатку при температурі 50–60°C, поки речовина в бюксі не стане крихкою (4–5 год), а потім 4–6 год при 100–105°C. При вищій температурі висушування не рекомендується, оскільки відбувається збільшення маси за рахунок окислення рослинного матеріалу.

Після висушування бюкс закривають кришкою, охолоджують і зважують. Бюкс знову відкривають і висушують протягом 1,5–2 год та зважують. Так повторюють до сталої маси (різниця між двома зважуваннями повинна становити не більше як 0,02 г). Вміст вологи (Y), у відсотках на суху масу, обчислюють за формулою:

$$Y = \frac{(a - b) \cdot 100}{M},$$

де a – маса бюкса з рослинним матеріалом до висушування, г; b – маса бюкса з рослинним матеріалом після висушування, г; m – маса наважки рослинного матеріалу, після висушування, г; 100 – для перерахунку у відсотки.

Вміст сухої речовини (X) у відсотках розраховується за формулою:

$$X = 100 - Y,$$

де Y – вміст вологи в рослинному матеріалі, %

Визначення гігроскопічної вологи і сухої речовини в повітряно-сухому матеріалі

У попередньо висушений і зважений бюкс вміщують 3–5 г подрібненого повітряно-сухого матеріалу, закривають бюкс кришкою, зважують на аналітичних терезах, відкривають кришку, ставлять у сушильну шафу, і висушують при температурі 100–105°C протягом 4–6 год. Потім бюкс виймають, закривають кришкою, охолоджують в ексікаторі 20–30 хв і зважують. Кінець висушування перевіряють шляхом контрольного зважування після висушування бюкса з відкритою кришкою ще протягом 2 год при тій же температурі. Різниця між двома зважуваннями на аналітичних терезах не повинна перевищувати 0,0003 г. Вміст гігроскопічної вологи і сухої речовини в рослинному матеріалі обчислюють за формулами наведеними при визначенні загальної вологи та сухої речовини у свіжому рослинному матеріалі.

Визначення сухої речовини рефрактометром дисперсійним РДУ

Для оцінки якості врожаю овочевих культур, цукрових буряків, плодів, ягід у процесі дозрівання, а також при відбиранні коренеплодів для насінників на підвищений вміст сухої речовини, цінним показником є вміст сухої речовини в соці рослин, який визначають за допомогою рефрактометра.

Суть методу. При переході світлового променя із одного середовища в інше він змінює свій напрям, тобто заломлюється. Відношення синуса кута падіння до синуса кута заломлення називається коефіцієнтом заломлення світлового променя. Коефіцієнт заломлення залежить від довжини хвилі світлового променя, температури середовища і природи самої речовини. Для дистильованої води при температурі 20°C коефіцієнт заломлення променя світла дорівнює 1,333, що відповідає вмісту в ній сухої речовини рівному нулю.

Чим вища концентрація речовини у розчині, тим вищі показники коефіцієнта заломлення світлового променя. Залежність між коефіцієнтом заломлення світлового променя і щільністю досліджуваної речовини та вимірювання коефіцієнта заломлення покладено в основу роботи рефрактометра. За величиною коефіцієнта заломлення визначають вміст сухої речовини в соці коренеплодів, овочевих культур, плодів та ягід. Рефрактометр ИРФ-22 має одну шкалу, яка показує величину коефіцієнта заломлення світлового променя. Рефрактометр РДУ має дві шкали: одна шкала показує коефіцієнт заломлення світлового променя, а друга – процентний вміст сухої речовини. У польовому рефрактометрі шкала показує процентний вміст сухої речовини або цукру.

Прилади. Рефрактометр, свердло для взяття проб (свічок діаметром 10–15 мм), лабораторний прес.

Хід аналізу. З середньої проби рослинного матеріалу за допомогою пресу видавлюють сік. При аналізі окремих коренеплодів із кожного кореня відібраної партії беруть свердлом проби у вигляді свічок, під кутом близько 60° до вертикальної осі кореня. З відібраних проб видавлюють сік. Перші краплі соку відкидають. На рефрактометрі визначають вміст сухої речовини в соці. Під час кожного аналізу беруть 3–5 відліків і обчислюють середній показник заломлення, який залежить від температури; тому при кожному визначенні записують температуру. Якщо визначення проводиться не при температурі 20°C, до результату аналізу вносять поправку на температуру (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

**Поправки на температуру при рефрактометричному визначенні
сухої речовини в розчині**

Температура, °C	Суха речовина, %									
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Від знайденої величини сухої речовини відняти										
10	0,50	0,54	0,58	0,61	0,64	0,66	0,68	0,70	0,72	0,73
12	0,42	0,45	0,48	0,50	0,52	0,54	0,56	0,57	0,58	0,59
14	0,33	0,35	0,37	0,39	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44	0,45
16	0,20	0,24	0,25	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,30
18	0,12	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15
До знайденої величини сухої речовини додати										
22	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16
24	0,26	0,27	0,28	0,29	0,30	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31
26	0,40	0,42	0,43	0,44	0,45	0,46	0,47	0,48	0,48	0,48
28	0,56	0,57	0,60	0,61	0,63	0,63	0,63	0,64	0,64	0,64

ОЗОЛЕННЯ РОСЛИННОГО МАТЕРІАЛУ

При проведенні аналізів необхідно

– *знати*:

1. Ціль озолення рослин, види озолення (сухого та мокрого) їх суть виражену в хімічних реакціях та хід роботи.
2. Температуру озолення рослин і причини, що обумовлюють її величину.
3. Поняття "сира" зола, її масову частку та ціль її визначення, динаміку зміни складу і вміст останньої протягом вегетації.

– *уміти*:

1. Вибирати правильно вид і метод озолення рослин.
2. Підготувати посуд, матеріали і реактиви для озолення рослин. Дотримуватися умов озолення.
3. Працювати під витяжкою, з муфельною піччю та концентрованими кислотами.
4. Розрахувати масову частку "сирої" золи в рослинах (за різної вологи та на суху речовину), оформити звіт роботи у вигляді таблиці.

Суха речовина рослин містить як органічні так і мінеральні сполуки. Останні залишаються після спалювання органічних сполук у вигляді "сирої" золи і складають в середньому 5–15% сухої речовини рослин.

"Сира" зола – це суміш зольних елементів (солей фосфору, калію, кальцію, магнію, марганцю, заліза тощо) і домішок (піску, глини та інших включень). "Сиру" золу рослинного матеріалу знаходять після сухого озолення. Кількість і склад золи змінюється в залежності від культури, органу рослин, строків його розвитку, від ґрунтових та кліматичних умов, використання форм та доз добрив, агротехнічних прийомів вирощування та інших факторів. Листя рослин більш багате зольними елементами, ніж стебла. З віком відносний вміст золи зменшується, змінюється її якісний склад: збільшується вміст кальцію, магнію, зменшується кількість калію, фосфору та інших зольних елементів. Елементи живлення в рослинному матеріалі визначають після сухого або мокрого озолення.

Визначення вмісту “сирої” золи

Суть методу ґрунтується на спалюванні органічної речовини в муфельній печі. Озолення проводять при температурі не більш як 525°C. Подальше підвищення температури призводить до втрат фосфору та інших елементів. Можна проводити озолення як свіжих, так і висушених рослинних зразків.

Прилади та реактиви. Аналітичні терези, муфельна піч, фарфорові бюкси, 25%-на соляна кислота.

Хід аналізу. У пронумеровані і попередньо прожарені фарфорові тиглі нещільно насипають 3–8 г сухого рослинного матеріалу, зваженого на аналітичних терезах. Тигель з наважкою рослинного матеріалу ставлять на електричну плитку або газовий пальник і попередньо нагрівають до обвуглення матеріалу, стежачи, щоб не було самозаймання. Після обвуглення рослинного матеріалу тигель переносять у муфельну піч і проводять озолення. Озолення вважають закінченим тоді, коли зола набула світло-сірого, майже білого, кольору. Потім тигель із золою охолоджують в ексікаторі. Зважений тигель із золою повторно прожарюють протягом 15 хв, охолоджують і зважують. Маса тигля із золою має бути сталою.

Вміст сирої золи (X) в рослинному матеріалі, у відсотках, обчислюють за формулою:

$$X = \frac{a \cdot 100 \cdot 100}{m(100 - y)},$$

де a – маса сирої золи, г; m – маса рослинного матеріалу г; y – вміст гігроскопічної вологи, %; 100 – для перерахунку в відсотки; $100/(100-y)$ – для перерахунку на суху речовину.

Сухе озолення

Прилади та реактиви. Аналітичні терези, муфельна піч, фарфорові тиглі, 25%-на соляна кислота.

Хід аналізу. У пронумеровані та попередньо прожарені фарфорові тиглі нещільно насипають 3–5 г сухого рослинного матеріалу, зваженого на аналітичних терезах. Тигель з наважкою рослинного матеріалу ставлять на електричну плитку або газовий пальник і попередньо спалюють до обвуглення матеріалу, стежачи, щоб не було самозаймання. Після обвуглення рослинного матеріалу тигель переносять у муфельну піч і проводять озолення при температурі не більш як 500°C (муфель нагрітий до червоного жару). Озолення вважають закінченим, якщо зола набула світло-сірого або майже білого кольору.

Розчинення золи. Після охолодження тигля золу змочують кількома краплями дистильованої води і розчиняють у 2–5 мл 25%-го розчину HCl. Розчин золи за допомогою води кількісно переносять у мірну колбу на 100 мл і доводять об'єм водою до риски. Розчин фільтрують, 10 мл фільтрату переносять у мірну колбу на 100 мл, розбавляють водою і нейтралізують, додавши 1–2 краплі фенолфталеїну, 1%-м розчином NaOH, доводять до риски водою і перемішують. В аліквотній частині визначають фосфор, калій, натрій та інші елементи.

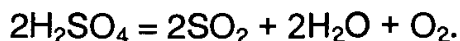
Мокре озолення

Мокре озолення – це процес окислення органічної речовини рослин за допомогою концентрованих кислот, сильних окислювачів у присутності каталізаторів для визначення вмісту азоту, фосфору, калію, кальцію тощо. Мокре озолення має суттєві переваги перед сухим озоленням: зменшуються втрати елементів при озоленні, можливо визначати не тільки зольні елементи, а й азот при менших затратах часу. Тепер відомо цілий ряд методів мокрого озолення рослинного матеріалу.

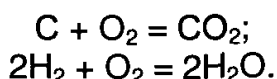
Мокре озолення рослинного матеріалу за методом К'ельдаля

Суть методу. Рослинний матеріал озолють за допомогою концентрованої сірчаної кислоти при температурі кипіння – 338°C. Хімічні реакції, що відбуваються в процесі озолення, досить складні, їх можна подати лише схематично.

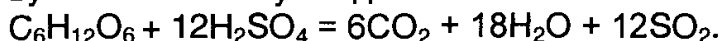
Сірчана кислота при температурі кипіння в присутності органічних речовин розкладається на SO₂, H₂O і O₂:



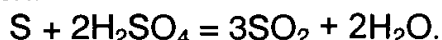
Концентрована сірчана кислота має властивість "віднімати" воду від багатьох органічних речовин, які при цьому чорніють (обвуглюються). Вуглеводи, втрачаючи воду, виділяють вуглець. Кисень, що виділяється при розкладанні органічної речовини, має високу окислювальну здатність. Він окислює вуглець органічної речовини до CO₂, а водень – до води:



Безазотисті органічні речовини (клітковина, цукри) також руйнуються сірчаною кислотою з утворенням вуглекислого газу і води:



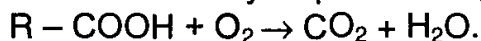
Білки під дією кислоти гідролізуються до амінокислот, а сірка, яка виділяється при розкладанні білків, окислюється:



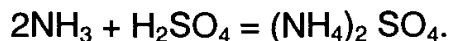
Під впливом кисню, який виділяється при розкладанні сірчаної кислоти, відбувається дезамінування амінокислот:



Органічні кислоти потім окислюються з утворенням води і вуглекислого газу:



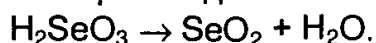
CO₂, S, SO₄, що утворилися в процесі озолення, звітрюються, а аміак зв'язується з сірчаною кислотою:



Озолення рослинного матеріалу тільки сірчаною кислотою – процес досить тривалий, тому в різних модифікаціях методу К'ельдаля застосовують різні каталізатори: сульфат калію, сульфат міді, ртуть, селен та ін. Їх роль зводиться до підвищення температури кипіння сірчаної кислоти, прискорення окислення органічних речовин. Каталізатори також переносять кисень від сірчаної кислоти до речовини, яку озолють. Наприклад, селен при кип'ятінні з концентрованою сірчаною кислотою утворює SO₂, селенисту кислоту і воду:



У свою чергу, селениста кислота розкладається на селенистий ангідрид і воду:



Селенистий ангідрид легко віддає кисень на окислення відновлених речовин, а селен, який вивільняється, знову взаємодіє з сірчаною кислотою, і процес повторюється. Для процесу окислення досить 0,005 г селену на кожний мілілітр сірчаної кислоти, яку додають для спалювання рослинного матеріалу.

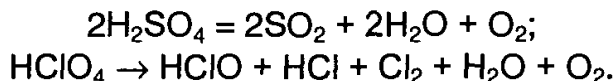
Реактиви. Концентрована сірчана кислота (густина 1,84 г/см³), металічний селен.

Хід аналізу. 1 г тонко розмеленого рослинного матеріалу зважують на торсійних або аналітичних терезах і переносять у колбу К'єльдаля або термостійку колбу місткістю 100 мл. Приливають 10 мл концентрованої H₂SO₄ і на кінчику шпателя додають 0,02–0,03 г металічного селену. Закривають колбу скляною кульковою пробкою або лійкою, які служать зворотним холодильником. Коловими рухами обережно перемішують вміст колби і починають озолення при невисокій температурі до утворення однорідної бурої маси. Після цього нагрівання поступово посилюють. Кип'ятити можна лише після утворення білих парів води з SO₂. У колбі підтримують тільки невелике кипіння, оскільки при температурі 513°C і більше сульфат амонію розкладається, що може призвести до втрат аміаку. Озолення проводять доти, поки вміст у колбі не знебарвиться. Якщо на шийці колби залишаються бурі краплі або темні тверді частинки неозолоного рослинного матеріалу, то після охолодження їх обережно змивають невеликою кількістю дистильованої води знову в колбу й озолюють до знебарвлення.

Після закінчення озолення колбу охолоджують і, використовуючи дистильовану воду, вміст кількісно переносять у мірну колбу місткістю 250 мл, доводять водою до риски і перемішують. У розчині визначають азот, фосфор, калій та інші елементи.

Озолення рослинного матеріалу за методом К. Гінзбург та ін.

Суть методу. Рослинний матеріал озолують сумішшю концентрованої сірчаної кислоти та 50–60%-го розчину хлорної кислоти. При кип'ятінні відбуваються такі реакції:



Кисень, який виділяється, а також кислоти озолують рослинний матеріал. Слід пам'ятати, що надлишок хлорної кислоти може призвести до виділення азоту в молекулярній формі:



Реактиви. Концентрована сірчана кислота (густина 1,84 г/см³), розчин 50–60%-ї хлорної кислоти (суміш кислот готують так: на 5 мл H₂SO₄ беруть 0,5 мл HClO₄. Суміш готують безпосередньо перед використанням).

Хід аналізу. Із тонкорозмеленого рослинного матеріалу беруть наважку на торсійних або аналітичних терезах (0,2 г) і вміщують у колбу К'єльдаля або термостійку колбу місткістю 100–150 мл. Наливають 5,5 мл суміші сірчаної і хлорної кислот. Вміст колби залишають стояти 30–60 хв, але краще на ніч, до обвуглення рослинної маси. Нагрівають на слабкому вогні 5–7 хв до утворення однорідної коричнево-бурої маси. Після цього температуру озолення підвищують і продовжують озолити до знебарвлення розчину. У процесі озолення вміст колби часто перемішують і весь час проводять спостереження. Для повного озолення треба 15–25 хв. Проте якщо за цей час воно не закінчилося, то додають ще 1–2 краплі хлорної кислоти і продовжують нагрівати. Після закінчення озолення колбу охолоджують і розчин кількісно переносять у мірну колбу на 250 мл, доводять водою до риски, перемішують і визначають необхідні елементи.

Мокре озолення рослинного матеріалу за методом В.Т. Куркаєва

Суть методу. Озолення рослинного матеріалу проводять за допомогою концентрованої сірчаної кислоти та пероксиду водню. У результаті озолення всі сполуки мінералізуються, що дає змогу визначати елементи загальноприйнятими методами.

Реактиви. Концентрована сірчана кислота (густина $1,84 \text{ г/см}^3$), 30%-й розчин пероксиду водню.

Хід аналізу. Наважку рослинного матеріалу (0,2 г) переносять у колбу К'ельдаля або термостійку колбу місткістю 100 мл, приливають 2 мл концентрованої H_2SO_4 , перемішують коловими рухами так, щоб суміш якомога менше потрапляла на стінки колби і відразу ж додають краплями 2 мл 30%-го розчину H_2O_2 . При цьому починається бурхлива реакція, в результаті якої наважка повністю розчиняється в сірчаній кислоті, а вміст у колбі знебарвлюється. Колбу ставлять на заздалегідь нагріту електричну плитку і нагрівають до побуріння рідини та виділення білих парів. Потім колбу знімають з плитки, трохи охолоджують і додають 1–2 краплі H_2O_2 до знебарвлення рідини. Знову нагрівають колбу на плитці. Якщо рідина побуріє, то знову додають 1–2 краплі H_2O_2 . Озолення вважають закінченим тоді, коли при інтенсивному виділенні білих парів рідина залишається безбарвною. Колбу охолоджують і вміст кількісно переносять у мірну колбу на 250 мл, доводять водою до риски, перемішують і беруть проби для визначення азоту, фосфору, калію тощо.

Для аналізу можна брати також і сиру речовину, відповідно збільшуючи наважку. Якщо в рослинному матеріалі є багато нітратів, то нагрівання, після того як перший раз додали розчин H_2O_2 , необхідно продовжити ще на 1 хв після появи білих парів. Це сприяє переходу нітратів в аміак. Повторно додавати більш як 3–5 крапель пероксиду водню не можна, оскільки при його надлишку і відсутності органічної речовини відбувається окислення аміаку.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ АЗОТУ В РОСЛИНАХ

При проведенні аналізів необхідно

– *знати:*

1. Фізіологічну роль азоту в рослинах та його масову частку в зелених рослинах, у сухій речовині рослин, та в різних органах рослин.
2. Динаміку зміни вмісту азоту протягом вегетації рослин.
3. Органічні та мінеральні сполуки азоту їх кількість зовнішні ознаки азотного голодування рослин.
4. Вилучення загального азоту із рослини, принцип його визначення об'ємним методом, колориметричним за допомогою реактиву Несслера; схему, будову та принцип дії фотоелектроколориметра та приборів К'ельдаля і Серенєва, хід роботи, правила роботи на даних приладах.

– *уміти:*

1. Правильно вибрати метод визначення азоту в рослинах, виконати аналіз рослин на вміст у них загального, білкового, нітратного азоту та фракцій білку.
2. Працювати на приладах.
3. Встановити рівень вмісту азоту в рослинах, масову частку і винос азоту та потребу в добривах.
4. Оформити звіт у вигляді таблиці.

Вміст загального азоту в рослинах коливається від 1,5 до 6% (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

**Вміст елементів живлення в рослинах (відсотки на повітряно-суху речовину;
для коренеплодів та зеленої маси – на сиру речовину)**

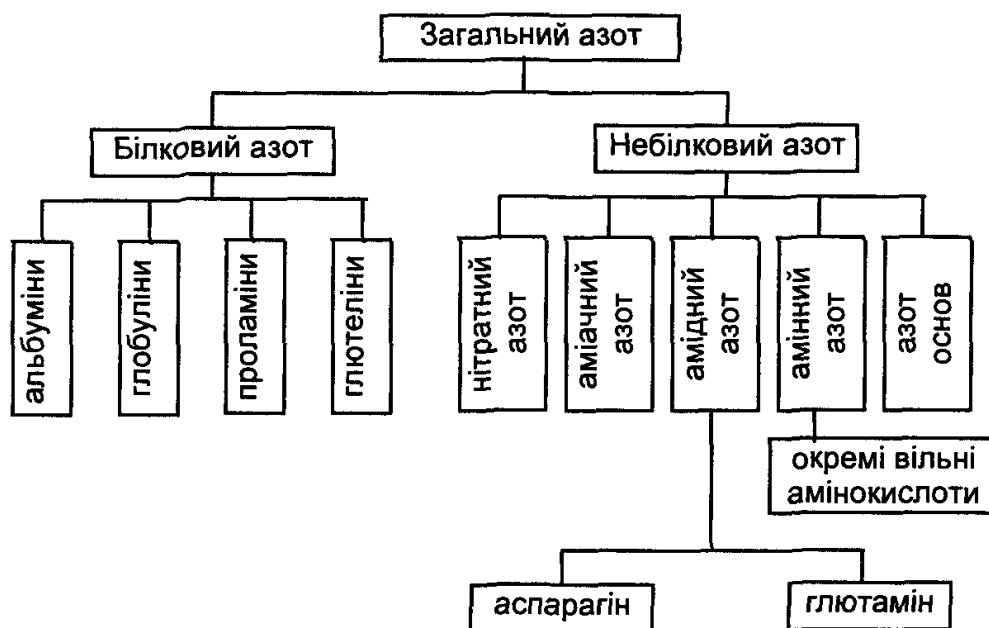
Культура	Азот	Зольні елементи				Зола
		P ₂ O ₅	K ₂ O	MgO	CaO	
1	2	3	4	5	6	7
Пшениця						
Зерно	2,50	0,85	0,50	0,15	0,07	1,70
Солома	0,30	0,20	0,90	0,10	0,28	4,80
Озиме жито						
Зерно	2,00	0,85	0,60	0,12	0,10	1,80
Солома	0,45	0,26	1,00	0,09	0,29	3,90
Кукурудза на зерно	1,80	0,57	0,37	0,20	0,03	1,50
Ячмінь зерно	2,10	0,85	0,55	0,16	0,10	3,00
Овес зерно	2,10	0,85	0,50	0,17	0,16	2,90
Горох зерно	4,50	1,00	1,25	0,13	0,09	2,60
Люпин зерно	4,80	1,42	0,14	0,45	0,28	3,30
Зелена маса	0,55	0,11	0,30	0,06	0,16	0,90
Соя зерно	5,80	1,04	1,26	0,25	0,17	2,80
Льон насіння	4,00	1,35	1,00	0,47	0,27	3,30
Соняшник насіння	2,61	1,39	0,96	0,51	0,20	3,30
Цукрові буряки	0,24	0,08	0,25	0,05	0,06	0,60
Картопля бульби	0,32	0,14	0,60	0,06	0,03	1,00
Трави лучні сіно	0,70	0,70	1,80	0,41	0,95	7,48
Конюшина	1,97	0,56	1,50	0,76	2,35	5,38
Люцерна	2,60	0,65	1,30	0,31	2,52	3,29
Тимофіївка	1,55	0,70	2,04	0,20	0,49	2,91
Вика	2,27	0,62	1,00	0,46	1,63	4,54

У рослинах азот в основному входить до складу органічних сполук, мінеральних сполук азоту мало. Більша частина органічних сполук представлена білковими речовинами, які становлять 70–80% загального вмісту азоту в рослинах. Вміст азоту в білках становить від 14,7 до 19,5%. До небілкових органічних сполук азоту належать амінокислоти, аміді, нуклеїнові кислоти (РНК і ДНК). Азот входить також до складу хлорофілу, фосфатидів, алкалоїдів, глюкозидів та інших органічних сполук. Незначна кількість неорганічних сполук азоту в рослинах перебуває у формі аміачного азоту, а також нітратів. Вміст їх залежить від рівня азотного живлення і забезпеченості елементами живлення. Відносний вміст небілкових речовин зменшується у міру старіння рослин і дозрівання насіння.

У рослинах в основному визначають вміст загального, білкового та небілкового азоту, вміст амінокислот, а також нітратів. Щоб визначити винос азоту рослинами в процесі росту, розподіл його між органами рослини, потребу для формування врожаю основної і побічної продукції, проводять аналіз рослин на вміст загального азоту.

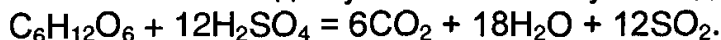
Вміст загального азоту в рослинах найчастіше визначають фотометричним методом з реактивом Несслера або з нітропрусидом натрію, а також титриметрично за методом К'ельдаля. При визначенні загального азоту в рослинах широко застосовують різні модифікації методу К'ельдаля – зв'язування амонію борною кислотою, використання для аналізу малих наважок, застосування приладів для мікродистиляції (Серенєва, Парнаса – Вагнера).

Кількісне визначення азотних сполук в рослинах проводять за такою схемою:

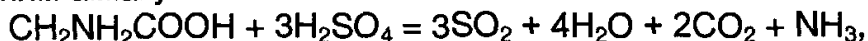


Визначення загального вмісту азоту в рослинному матеріалі за методом К'ельдаля

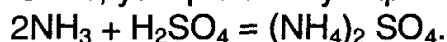
Суть методу. При озоленні рослинного матеріалу концентрованою сірчаною кислотою в присутності каталізатора відбувається окислення органічних сполук. Безазотисті органічні речовини окислюються до вуглекислого газу та води:



Білкові речовини гідролізуються до амінокислот, які окислюються сірчаною кислотою з відщепленням аміаку:

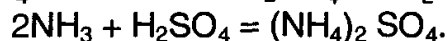
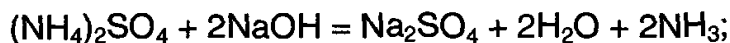


який зв'язується сірчаною кислотою, утворюючи сульфат амонію:



Для прискорення озолення як каталізатор використовують ртуть, селен або сульфат міді. Каталізатор є переносником кисню від кислоти до органічної речовини.

Аміачний азот після озолення з лужного розчину дистильовується за допомогою апарата К'ельдаля в титрований розчин сірчаної кислоти. При цьому відбуваються такі реакції:



За кількістю зв'язаної сірчаної кислоти знаходять вміст азоту в рослинному матеріалі.

Прилади та реактиви. Апарат К'ельдаля або Серенєва; сірчана кислота (густина 1,84 г/см³); селен, ртуть або сульфат міді; 0,1 н. розчин сірчаної кислоти, 40%-й розчин їдкого натру; метиловий червоний або змішаний індикатор (готують метиловий червоний так: 1 г метилового червоного розчиняють у 750 мл 96%-го спирту. Змішаний індикатор готують так: спочатку готують метиленовий синій. 1 г метиленового синього розчиняють у 800 мл 96%-го спирту. 50 мл розчину метиленового синього змішують із 100 мл метилового червоного. У кислому середовищі змішаний індикатор дає червоно-фіолетове забарвлення, а в лужному – зелене. У перехідній стадії при pH = 5,5 індикатор безбарвний); 0,1 н. розчин їдкого натру (щоб позбутися солей карбонатів, що є в

кристалічному лузі, відважують дещо більшу його масу, ніж це треба (4,5 г замість 4 г), переносять у фарфоровий стакан і розчиняють у дистильованій воді без CO_2 . Потім у розчин додають невелику кількість 10%-го розчину хлориду барію для зв'язування солей карбонатів. Після того, як осад карбонату барію осяде, рідину над ним обережно зливають сифоном і переносять у мірну колбу на 1 л. Доводять до rischi дистильованою водою без CO_2 . Титр лугу перевіряють 0,1 н. розчином H_2SO_4).

Хід аналізу. 0,5–1 г (0,5 г насіння або 1 г сіна, соломи тощо) тонкоподрібненого рослинного матеріалу, зваженого на торсійних або аналітичних терезах, переносять на дно колби К'ельдаля. Якщо рослини аналізують у свіжому стані, масу наважки збільшують до 4–6 г. Проба, взята для аналізу, повинна містити 20–40 мг азоту.

Пробу на дно колби опускають у вигляді кульки, загорнувши її попередньо в шматочок беззольного фільтра. Якщо досліджуваний матеріал зважують на аналітичних терезах у підвищеній пробірці, то на дно колби його переносять за допомогою довгої каучукової трубки, в яку вставляють дно пробірки. Колбу К'ельдаля перевертають шийкою вниз, вводять в неї майже до дна пробірку з рослинним матеріалом, перевертають колбу горизонтально і висипають пробу на дно колби. Потім пробірку виймають і зважують. За різницею маси пробірки з пробєю і маси порожньої пробірки знаходять масу проби, взятої для озолення.

У колбу К'ельдаля мірним циліндром або автоматичною піпеткою приливають концентровану сірчану кислоту із розрахунку 10–15 мл на 1 г маси, включаючи і беззольний фільтр, додають каталізатор, закривають склянкою лійкою і ставлять під витяжну шафу для озолення на електричну плитку або інший нагрівний прилад. Щоб запобігти втратам розчину від поштовхів та утворення піни, в колбу опускають шматочок пемзи. В разі утворення піни на початку озолення колбу знімають з нагрівного приладу, дають піні осісти, потім знову нагрівають.

Озолення проводять при повільному кип'ятінні до повного знебарвлення розчину. Якщо на стінках колби залишаються бурі краплі або темні часточки, то після охолодження колби їх обережно змивають невеликою кількістю дистильованої води в розчин і знову нагрівають до повного знебарвлення.

Після озолення рослинного матеріалу колбу охолоджують, розчин переносять у відгінну колбу (з водою) апарата К'ельдаля. Колбу, в якій озолювали рослинний матеріал, споліскують 3–4 рази невеликими порціями води, зливаючи їх у відгінну колбу. Якщо на дні колби К'ельдаля є осад, його також повністю переносять у відгінну колбу. Загальний об'єм рідини у відгінній колбі має становити 500–600 мл (1/2–2/3 об'єму колби).

У приймальну колбу наливають 30–40 мл 0,1 н. розчину H_2SO_4 і 3–4 краплі метилового червоного або змішаного індикатора (для контролю за наявністю кислоти в колбі). У розчин кислоти занурюють кінець трубки холодильника, щоб запобігти втратам аміаку, який до початку кипіння розчину надходить у приймальну колбу в газоподібному стані. У відгінну колбу опускають 1–2 гранули металічного цинку для рівномірного кипіння і додають 2–3 краплі фенолфталеїну для встановлення реакції розчину. Обережно по стінці колби (щоб не змочити шийку) приливають 60 мл 40%-го розчину NaOH для створення лужної реакції розчину і витіснення аміаку. Щоб розчин у відгінній колбі мав лужну реакцію, концентрованого лугу приливають у чотири рази більше (за об'ємом), ніж брали сірчаної кислоти для озолення.

Колбу швидко закривають пробкою краплевловлювача і з'єднують з холодильником. Після цього вміст колби злегка збовтують. Рідина у відгінній колбі відразу ж набуває малинового кольору, а потім темнішає (якщо вона лишається безбарвною і не утворюється осад, то це вказує на недостатню кількість прилитого лугу). Потім вклю-

чають холодильник, нагрівний прилад і нагрівають розчин до кипіння. При нормальному кипінні розчину через 15–20 хв близько 70–90% всього аміаку дистилується. Через 15–20 хв після початку кипіння, коли аміак надходить у розчин кислоти не у вигляді газу (NH_3), а у розчині конденсованих водяних парів (NH_4OH), кінець трубки холодильника виймають з розчину кислоти. Після перегонки 2/3 об'єму рідини з відгінної колби беруть пробу на відсутність аміаку. Повноту дистиляції перевіряють за допомогою реактиву Несслера. Кінець трубки холодильника змивають з промивалки дистильованою водою в приймальну колбу, в пробірку набирають 1–2 мл дистилату і додають 1 краплю реактиву Несслера. Відсутність жовтого забарвлення з реактивом Несслера свідчить про повноту дистиляції аміаку.

Після закінчення дистиляції розчин дистилату титрують 0,1 н. розчином NaOH до зміни рожевого забарвлення на жовте (якщо використовували індикатор метиловий червоний) і червоно-фіолетового забарвлення на зелене (при використанні змішаного індикатора).

Зміна забарвлення розчину в приймальній колбі під час дистиляції вказує на недостатню кількість кислоти для зв'язування аміаку. Тому після зміни забарвлення розчину в приймальну колбу додатково приливають 15 або 20 мл 0,1 н. розчину H_2SO_4 .

Вміст загального азоту (N) в досліджуваному матеріалі, у відсотках на суху масу, обчислюють за формулою:

$$N = \frac{(aT_1 - bT_2) \cdot 0,0014 \cdot 100 \cdot 100}{m(100 - y)},$$

де a – кількість 0,1 н. розчину H_2SO_4 , наливої в приймальну колбу, мл; T_1 – поправка до титру кислоти; b – кількість 0,1 н. розчину NaOH , витраченого на титрування залишку кислоти, мл; T_2 – поправка до титру лугу; m – маса наважки рослинного матеріалу, г; 100 – для перерахунку в відсотки; y – вміст гігроскопічної вологи, %; $100/(100-y)$ – для перерахунку на суху речовину; 0,0014 – кількість азоту в грамах, що зв'язується 1 мл 0,1 н. розчину H_2SO_4 .

Мікрометод визначення азоту

Нерідко зустрічається необхідність проаналізувати вміст азоту в окремих частинах зерна, листу, кореня та інших органів рослини з дуже малою наважкою (5–50 мг).

У цьому випадку виникає трудність при користуванні описаними вище макрометадами аналізу, для яких варто брати набагато більші наважки, щоб забезпечити необхідну точність визначення. При таких обставинах особливу цінність здобувають мікрометоди аналізу; один з них викладається нижче.

Суть методу і хід аналізу. Проба досліджуваного матеріалу озолується при нагріванні з концентрованою сірчаною кислотою, як описано. Тільки колбу К'ельдаля для озолення бажано брати невеликого об'єму – близько 50 мл. Прозорий розчин по закінченні озолення з колби К'ельдаля кількісно переноситься в мірну колбу ємністю 50–100 мл; вміст останньої доводиться до мітки дистильованою водою і певна частина отриманого розчину переноситься в дистиляційну колбу апарата для мікровідгону аміаку (рис. 4.1). В узятому для відгону об'ємі розчину повинно міститися 0,1–3 мг азоту. У приймач цього приладу наливають 0,05–0,01-нормальної сірчаної кислоти, у яку і відганяють аміак за допомогою парів з лужного розчину. Відгін займає звичайно не більше 10–15 хв. Залишок невитраченої в приймачі кислоти відтитровують по закінченні відгону аміаку лугом приблизно тієї ж нормальності, що й узята в приймач кислота. Титрування ведуть з мікробюретки.

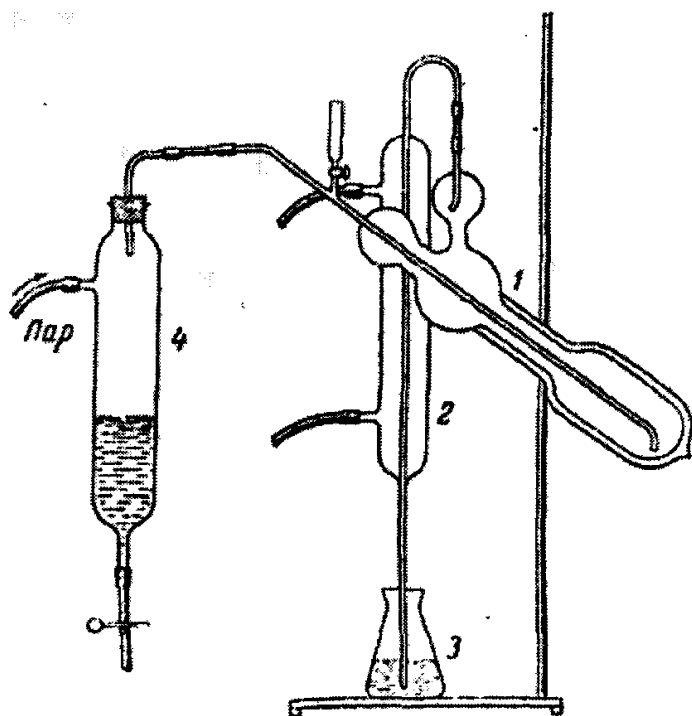


Рис. 4.1. Прилад для мікрівідгону аміаку

По кількості витраченої кислоти можна легко обчислити вміст азоту в пробі речовини (по тій же в основному формулі, що і для макрометоду). Дуже корисно для прискорення роботи й економії реактивів об'єднати макрометод озолення азотистої речовини з мікрометодом відгону аміаку.

При цьому розчин після озолення доводять водою до 100–250 мл (у залежності від очікуваного вмісту аміаку) і певну частину його беруть для відгону мікрометодом.

Опис приладу для мікрівідгону аміаку (за А.І. Єрмаковим) і роботи з ним. Прилад складається з чотирьох з'єднаних частин: посудини 1 із двома стінками, через який проходить упаяна і зігнута наприкінці посудини трубка (до цієї трубки припаяна невелика лійка, а до верхньої частини посудини 1 припаяний каплевловлювач); холодильник 2, який з'єднують верхнім кінцем з каплевловлювачем

та тупоплавкою, що не роз'їдається (кислотами і лугами) трубкою; конічної колби 3 ємністю 100 мл; циліндричної посудини 4 з відтягнутим кінцем для надягання гумової трубки і з припаяною трубкою у верхній частині для з'єднання з пароутворювачем. Ця посудина служить для створення вакууму і для регулювання тиску парів.

Перед початком визначення прилад у зібраному виді пропарюють 15–20 хв.

У конічну колбу 3 наливають з мікробюретки 2 мл 0,1 нормальної сірчаної кислоти і додають 10 мл води. Колбу підставляють під холодильник так, щоб кінець трубки його знаходився в кислоті. Очікуваний вміст азоту в пробі звичайно дорівнює 1–2 мг. Розчин з озоленої наважки (чи тільки частину розчину) кількісно переносять через лійку у посудину з подвійними стінками, споліскуючи її кілька разів порціями по 3–5 мл дистильованої води. Разом з дистильованою водою вводять краплю індикатора, після чого через ту ж лійку вливають 5–6 мл 30-відсоткового розчину їдкого натру. Зміна забарвлення індикатора повинна вказувати на лужне середовище.

Прилад із пароутворювачем з'єднують через посудину 4. Пропускають пар, відгвинчуючи гвинтовий затиск на шляху до посудини 4 і закриваючи вільний вихід парів. Рідина в посудині 1 швидко нагрівається і переходить у кипіння. Відгін аміаку закінчується через 10–15 хв. Протягом останніх 5–10 хв відгону прийомну колбу з титрованою кислотою опускають так, щоб кінець трубки холодильника не торкався розчину. Потім надлишок кислоти відтитровують 0,05-нормальним розчином лугу з мікробюретки і проводять обчислення.

Після закінчення відгону відкривають затиск, що з'єднує посудину з зовнішнім середовищем, і закривають на кілька секунд затиском, що з'єднує прилад з пароутворювачем. У результаті цього, завдяки більш швидкому охолодженню посудини 4, створюється розрідження, уся рідина із посудини 1 перетікає в посудину 4. Потім через лійку додають води, пропускають знову пари до нагрівання, і промивні води також переводять у посудину 4. Звільнений від розчинів і промитий прилад готовий до нового визначення.

Ці прилади можуть бути змонтовані попарно і працювати від одного пароутворювача.

Зручна в роботі і модель апарата для озолення та відгону при визначенні азоту мікрометодом, прийнятим на кафедрі агрономічної і біологічної хімії Тимирязевської сільськогосподарської академії (на рис. 4.2 зображена близька до неї модель Л.Г. Урусовської і Т.М. Ширяєвої). Колби К'ельдаля ємністю близько 50 мл мають шліф на горлечку для приєднання трубки від пароутворювача, що доходить майже до дна колби.

Після озолення невеликої наважки досліджуваного матеріалу (близько 0,01–0,05 г) з 1–3 мл концентрованої сірчаної кислоти в присутності каталізатора (яким може служити один кристалик сульфату міді 0,001–0,003 г металевого селену), відгін аміаку проводиться з цієї ж колби після приєднання до неї трубки від пароутворювача. На цій же трубці (перед входом її в колбу) є лійка для підливання лугу і розширення, що переходить у краплевловлювач, з'єднаний з кульковим холодильником, кінець якого опущений у прийомну колбу з титрованою сірчаною кислотою.

Додавши в колбу з озолоною речовиною концентрованого розчину лугу (у чотири-кратній кількості, по об'єму, проти узятій для озолення концентрованої сірчаної кислоти) і відмірявши з бюретки необхідну кількість 0,01–0,05 нормальної сірчаної кислоти в прийомну колбу чи склянку, запалюють пальники під колбочкою з аміачним розчином, що відганяється, і пароутворювачем (вода в ньому вже попередньо повинна бути нагріта до кипіння), відпускають затиск, що з'єднує пароутворювач з відгонною колбою, і продовжують відгін протягом 5–20 хв (до припинення реакції на лакмус у рідині, що стікає з кінця холодильника в прийомну колбу; у перший період відгону кінець холодильника повинний бути занурений у розчин титрованої сірчаної кислоти).

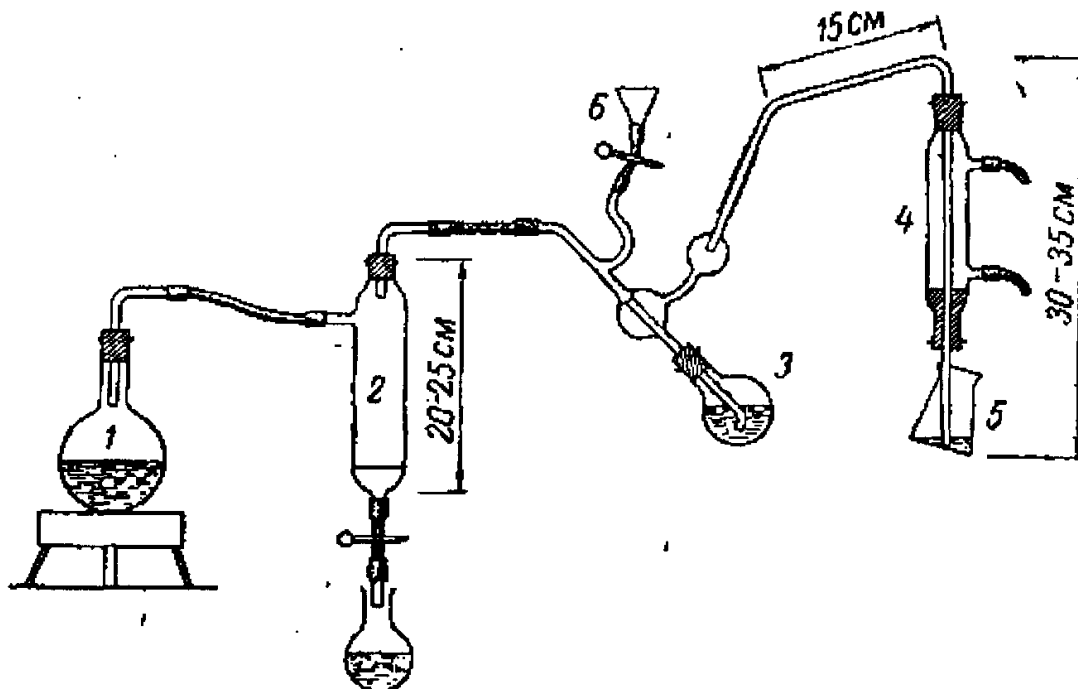


Рис. 4.2. Апарат для мікровизначення аміачного азоту:

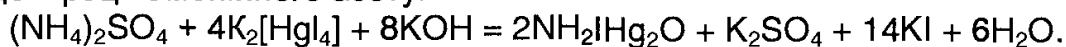
1 – пароутворювач; 2 – водовідокремлювач; 3 – колба для відгону (у ній можна вести й озолення); 4 – холодильник; 5 – приймальна колбочка; 6 – скляна трубка для підведення парів (приєднана до відгінної колби через каучукову пробку; у розширеній верхній частині трубки приєднана лійка для підливання лугу і каплевловлювач)

Залишок невитраченої на зв'язування аміаку титрованої сірчаної кислоти відтитрують 0,01–0,05-нормальним лугом з індикатором (див. "Визначення азоту за методом К'ельдаля") з мікробюретки. До одного пароутворювача приєднують дві відгінні колби.

Існують інші методи визначення вмісту "сирого" протеїну. Один із них – прискорений метод.

Визначення вмісту сполук азоту в рослинах фотометричним методом із реактивом Несслера

Суть методу. Після мокрого озолення рослинного матеріалу всі сполуки азоту переходять в амонійну сполуку. При взаємодії амонійного азоту з реактивом Несслера утворюється йодид меркурамонію, забарвлений у жовтий колір різних відтінків залежно від концентрації амонійного азоту:



Інтенсивність забарвлення пропорційна в певних межах концентрації амонійного азоту. Щоб уникнути помутніння розчину внаслідок утворення гідроксидів кальцію і магнію з лужним реактивом Несслера, іони кальцію і магнію зв'язують сегнетовою сіллю в недисоціюючі комплексні сполуки. Вимірюючи оптичну густину забарвленого розчину фотоелектроколориметром, за допомогою калібрувального графіка знаходять концентрацію азоту в розчині й обчислюють його вміст у рослинному матеріалі.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр; основний зразковий розчин сульфату амонію (2,358 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ розчиняють у дистильованій воді (без вмісту аміаку) і доводять об'єм до 500 мл. 1 мл такого розчину містить 1 мг амонійного азоту); зразковий робочий розчин сульфату амонію (25 мл основного розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ переносять піпеткою в мірну колбу на 500 мл і доводять до риски дистильованою водою, в якій немає аміаку. 1 мл такого розчину містить 0,05 мг азоту. 50 мл цього розчину переносять піпеткою в мірну колбу на 500 мл і доводять дистильованою водою (без вмісту аміаку) до риски. 1 мл зразкового робочого розчину містить 0,005 мг азоту); реактив Несслера, 50%-й розчин сегнетової солі, 10%-й розчин їдкого натру; фенолфталеїн.

Хід аналізу. 1–5–10 мл розчину після мокрого озолення рослинного матеріалу переносять піпеткою в мірну колбу на 100 мл. Вміст амонійного азоту в колбі місткістю 100 мл не повинен перевищувати 0,5–0,6 мг.

Надлишок кислоти у розчині нейтралізують 10%-м розчином NaOH, перевіряючи кінець нейтралізації лакмусовим папірцем. Папірець повинен злегка посиніти. Якщо на нейтралізацію окремо взятої проби витяжки об'ємом 5 мл витрачається не більш, як 2 мл 10%-го розчину NaOH, то нейтралізацію витяжки можна не проводити. Після нейтралізації розчин у колбі розбавляють водою, в якій немає аміаку, до 80–90 мл і перемішують. Із бюретки приливають 2 мл 50%-го розчину сегнетової солі і перемішують. Потім приливають 2 мл реактиву Несслера, доводять водою до риски, перемішують і через 10 хв фотометрують.

Щоб визначити концентрацію амонію в розчині, за даними оптичної густини забарвленого розчину будують калібрувальний графік. Для побудови калібрувального графіка в пронумеровані колби місткістю 100 мл наливають послідовно з бюретки 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 мл зразкового розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Об'єм всіх колб доводять дистильованою водою, яка не має аміаку, до 90 мл, збовтують, додають 2 мл 50%-го розчину сегнетової солі і 2 мл реактиву Несслера, об'єм доводять до риски дистильованою во-

дою і переміщують. Розчин першої колби, що містить усі реактиви, крім амонійного азоту, які використовуються при реакції, є розчином порівняння.

Для роботи фотоелектроколориметр настроюють за розчином порівняння. Вміст загального азоту (N) в рослинному матеріалі, у відсотках на суху речовину, обчислюють за формулою:

$$N = \frac{a \cdot 100 \cdot 100}{m(100 - y)},$$

де a – кількість азоту, знайдена за калібрувальним графіком, мг; m – розрахункова маса рослинного матеріалу, мг; 100 – для перерахунку у відсотки; y – вміст гігроскопічної вологи, %.

Визначення вмісту нітратного азоту в рослинах фотометричним методом за Х. Починком

При проведенні аналізів необхідно

– *знати*:

1. Значення аналізу, поглинання і перетворення нітратів рослинами, масову частку та максимально допустимий вміст нітратів у рослинах та їх токсичність.
2. Умови вилучення нітратів із рослин, принцип та хімізм фотометричного визначення нітратів за допомогою реактиву Грісса.
3. Суть потенціометричного визначення нітратного азоту за допомогою іонселективних електродів.
4. Принцип та техніку роботи на фотоелектроколориметрі та потенціометрі.

– *уміти*:

1. Правильно вибирати метод визначення нітратів у рослинах.
2. Приготувати відповідний посуд, матеріали та реактиви.
3. Працювати на ФЕЦі, потенціометрі з іонселективним електродом.
4. Вилучити нітрати із рослин, визначати їх у фільтраті та розрахувати масову частку останніх у рослинах.
5. Оформити звіт у вигляді таблиці.

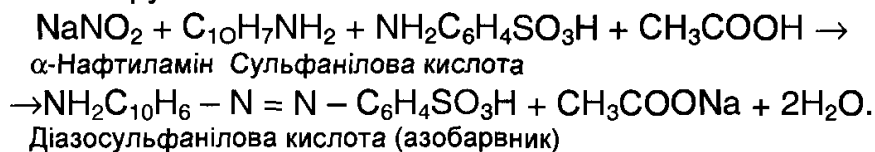
Поряд із підвищенням урожайності сільськогосподарських культур при застосуванні високих норм азотних добрив виникає цілий ряд проблем, одна з яких – нагромадження нітратів у продукції сільського господарства. При досягненні певного рівня вмісту нітратів у рослинах останні можуть бути причиною отруєння людей і тварин. Особливо це спостерігається в кормових і овочевих культурах. Проте нітрати не нагромаджуються в зерні злакових культур і продукції плодівництва.

Самі нітрати не викликають отруєння, але в організмі людей і тварин, а також у рослинних продуктах під час їх зберігання нітрати перетворюються в нітрити, які і є токсичними речовинами. Надходячи в кров людей і тварин, вони викликають перетворення гемоглобіну в метабемоглобін, нормальний вміст якого в крові людини становить 1–2% загального вмісту гемоглобіну. При підвищенні вмісту метабемоглобіну до 10% у людей виявляються симптоми отруєння. Критичний рівень нітритів у кормах становить 0,2% в сухій речовині (або в перерахунку на нітрати – 0,88%). Для людини допустима кількість споживання нітратів за добу становить 500 мг.

Суть методу. Метод ґрунтується на відновленні в слабко кислому середовищі нітратів цинком до нітритів при $\text{pH} = 5,6$:



Утворену азотисту кислоту визначають за допомогою реактиву Грісса (α -нафтиламін + сульфанілова кислота), який з азотистою кислотою утворює азобарвник рожево-червоного кольору:



Інтенсивність забарвлення розчину пропорційна вмісту нітритів, що дає можливість вести аналіз фотометрично.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр; реактив Грісса (0,1 г α -нафтиламіну всипають у склянку місткістю 100 мл, приливають 60 мл дистильованої води, нагрівають до кипіння і кип'ять 1–2 хв. Якщо з'являються жирні фіолетові краплі, їх видаляють за допомогою стрічок фільтрувального паперу. До прозорого розчину додають 0,25 г сульфанілової кислоти і перемішують склянкою паличкою до повного її розчинення. Потім розчин із склянки переливають у мірну колбу на 100 мл, приливають 50 мл льодяної оцтової кислоти, охолоджують, доводять до риски водою і перемішують. Реактив зберігають у темному місці); 1%-й розчин оцтової кислоти; 0,8 М розчин ацетату натрію (зважують 27,2 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, розчиняють у дистильованій воді і розбавляють до об'єму 250 мл. При приготуванні 0,4 М розчину наважку зменшують у 2 рази), цинковий пил (очищають від нітратів так: 20 г цинкового пилу вміщують у склянку місткістю 200–250 мл, додають 100 мл гарячого 2%-го розчину CH_3COOH і настоюють при перемішуванні 30 хв. Фільтрують крізь лійку Бюхнера з відсмоктуванням водоструминним насосом. Осад на лійці промивають 50 мл 2%-го розчину CH_3COOH , потім дистильованою водою. Сушать при кімнатній температурі на папері); зразковий розчин (зважують 0,1806 г KNO_3 , розчиняють у мірній колбі на 500 мл, доводять водою до риски і перемішують. Беруть піпеткою 5 мл приготовленого розчину в мірну колбу на 100 мл, додають 1 мл льодяної оцтової кислоти, доводять до риски водою і перемішують. В 1 мл розчину міститься 2,5 мкг азоту або 11 мкг нітратів).

Хід аналізу. Із відібраної середньої проби беруть наважку масою 1 г свіжого рослинного матеріалу (або 0,2 г повітряно-сухого), переносять її у фарфорову ступку і розтирають з невеликою кількістю 1%-го розчину CH_3COOH до однорідної маси. При аналізі повітряно-сухого матеріалу використовують 0,5%-й розчин CH_3COOH . Суміш кількісно переносять у мірну колбу на 25 мл, доводять до риски цією самою кислотою, перемішують і фільтрують крізь сухий беззольний фільтр (біла стрічка) в склянку.

Беруть піпеткою 0,2–4 мл витяжки і виливають у суху пробірку з внутрішнім діаметром 16 мм. Кількість витяжки залежить від вмісту нітратів у досліджуваному матеріалі.

Відновлення нітратів цинком проводиться тільки в певному об'ємі розчину. Тому досліджуваного розчину витяжки повинно бути 4 мл. В тому випадку, якщо розчину менш як 4 мл, то його об'єм в пробірці доводять до 4 мл 1%-м (0,5%-м) розчином CH_3COOH . Потім до 4 мл досліджуваного розчину додають 4 мл 0,8 М розчину CH_3COONa (якщо аналізують повітряно-сухий матеріал, використовують 0,4 М розчин), ретельно перемішують і додають 10 мг цинкового пилу. Вміст у пробірці періодично збовтують коловими рухами протягом 10 хв (1–2 збовтування за 1 хв). Після цього розчин фільтрують у суху пробірку або колбу. Із фільтрату беруть піпеткою 4 мл витяжки, додають 1 мл реактиву на нітрити, перемішують і фотометрують у кюветі з товщиною шару 10 мм при зеленому світлофільтрі з довжиною хвилі 540 нм. Розчином для порівняння є залишок фільтрату.

Для побудови калібрувального графіка в пронумеровані сухі пробірки приливають послідовно таку кількість зразкового розчину KNO_3 : 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,4; 3,2; 4 мл, в 1 мл якого міститься 2,5 мкг азоту, додають до об'єму 4 мл 1%-го (або 0,5%-го) розчину CH_3COOH і по 4 мл 0,8 М (або 0,4 М) розчину CH_3COONa , перемішують, додають по 10 мг цинкового пилю і періодично збовтують протягом 10 хв. Після цього фільтрують. Із фільтратів беруть по 4 мл витяжки в сухі пробірки, додають по 1 мл реактиву на нітроти, перемішують і через 10 хв фотометрують у кюветі з товщиною шару 10 мм при 540 нм (зелений світлофільтр), розчином порівняння є вода. Потім будують калібрувальний графік.

Вміст нітратного азоту (X), в міліграмах на 100 г досліджуваної речовини, обчислюють за формулою:

$$X = \frac{0,1 \cdot 25 \cdot 10 \cdot C}{V \cdot m},$$

де C – концентрація нітратного азоту, знайдена за калібрувальним графіком, мкг/мл; V – об'єм оцтовокислої витяжки, взятий для відновлення цинком нітратів у нітроти, мл; 25 – загальний об'єм оцтовокислої витяжки, мл; 10 – об'єм розчину, який фотометрували, помножений на 2, оскільки для визначення брали тільки половину розчину, відновленого цинком, мл; 0,1 – коефіцієнт для переведення мікрограмів у міліграми і перерахунку на 100 г речовини; m – маса наважки, г.

Визначення вмісту нітратів за допомогою іонселективних електродів

Суть методу. Потенціометричний метод визначення нітратів у рослинах, крім хрестоцвітих, ґрунтується на вилученні нітратів 1%-м розчином алюмокалієвого галуна з наступним визначенням pNO_3 або ЕРС. Використання як екстрактора розчину алюмокалієвого галуна, який має велику іонну силу, дає змогу калібрувати вимірювальні прилади і визначати нітрати безпосередньо за їхньою концентрацією. Потенціал іонселективного електрода в розчині алюмокалієвого галуна швидко відновлюється. Вміст нітратів визначають безпосередньо в розчинах або суспензіях. Із хрестоцвітих рослин нітрати екстрагують розчином алюмокалієвого галуна, перманганату калію і сірчаної кислоти. Іонселективні електроди для визначення вмісту нітратів не придатні, якщо вміст хлоридів у пробі перевищує у 50 разів.

Прилади та реактиви. рН-метр (рН-340, рН-121 та інші); іонселективний нітратний електрод; електрод порівняння; 1%-й розчин алюмокалієвого галуна; $1 \cdot 10^{-1}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-4}$ М розчини KNO_3 ; екстрагент для хрестоцвітих рослин (10 г алюмокалієвого галуна розчиняють у воді в мірній колбі на 1 л, додають 1 г KMnO_4 і 0,6 мл концентрованої H_2SO_4 , об'єм доводять водою до риски).

Хід аналізу. рН-Метр, іонселективний нітратний електрод і електрод порівняння готують до роботи згідно з інструкцією.

Калібрування приладу для визначення вмісту нітратів проводять за допомогою зразкових $1 \cdot 10^{-1}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$ М розчинів KNO_3 з pNO_3 відповідно 1, 2, 3, 4.

Наважку зразка рослин (0,5 г висушеного при 60–65°C або 12,5 г сирого) переносять у гомогенізатор, приливають 25 мл 1%-го розчину алюмокалієвого галуна і гомогенізують 1 хв, а потім збовтують 5 хв. У суспензії або фільтраті визначають вміст нітратів. Після вимірювання електроди споліскують.

Для визначення вмісту нітратів у хрестоцвітих 10 г проби переносять у гомогенізатор, приливають 50 мл екстрагента, гомогенізують 2–3 хв або збовтують 3 хв, додають 2–3 краплі 30%-го розчину H_2O_2 до знебарвлення перманганату.

Вміст нітратного азоту (в мг/кг досліджуваного матеріалу) визначають за формулою:

$$X = 10^{-pNO_3} \cdot 14 \cdot \frac{V}{m} \cdot 10^3,$$

де pNO_3 – від'ємний логарифм концентрації іонів NO_3^- ; 14 – атомна маса азоту, г; 10^3 – коефіцієнт для перерахунку у міліграми; V – об'єм екстрагента, мл; m – маса навжки рослинного матеріалу, г.

Для розрахунків необхідно використовувати табл. 4.3, 4.4.

Таблиця 4.3

**Вміст N- NO_3 (мг/кг сухого рослинного матеріалу)
при співвідношенні зразка до екстрагента 1:50**

pNO_3	N- NO_3 , мг/кг	pNO_3	N- NO_3 , мг/кг	pNO_3	N- NO_3 , мг/кг	pNO_3	N- NO_3 , мг/кг
1	2	3	4	5	6	7	8
2,02	6760,8	2,50	2238,7	2,98	741,3	3,46	245,5
2,03	6606,9	2,51	2187,8	2,99	724,4	3,47	239,9
2,04	6456,5	2,52	2138,0	3,00	708,0	3,48	234,4
2,05	6309,6	2,53	2089,3	3,01	691,8	3,49	229,1
2,06	6165,9	2,54	2041,7	3,02	676,1	3,50	223,9
2,07	6025,6	2,55	1995,3	3,03	660,7	3,51	218,8
2,08	5888,4	2,56	1949,8	3,04	645,7	3,52	213,8
2,09	5754,4	2,57	1905,5	3,05	631,0	3,53	208,9
2,10	5623,4	2,58	1882,1	3,06	616,6	3,54	204,2
2,11	5495,4	2,59	1819,7	3,07	602,6	3,55	199,5
2,12	5370,3	2,60	1778,3	3,08	588,8	3,56	195,0
2,13	5248,1	2,61	1737,8	3,09	575,4	3,57	190,6
2,14	5128,6	2,62	1698,2	3,10	562,3	3,58	186,2
2,15	5011,9	2,63	1659,6	3,11	549,5	3,59	182,0
2,16	4897,8	2,64	1621,8	3,12	537,0	3,60	177,8
2,17	4788,3	2,65	1584,9	3,13	524,8	3,61	173,8
2,18	4677,4	2,66	1548,8	3,14	512,9	3,62	168,8
2,19	4570,9	2,67	1513,6	3,15	501,2	3,64	162,2
2,20	4460,8	2,68	1479,1	3,16	489,3	3,65	158,5
2,21	4365,2	2,69	1445,4	3,17	478,6	3,66	154,9
2,22	4265,8	2,70	1412,5	3,18	467,7	3,67	151,4
2,23	4168,7	2,71	1380,4	3,19	451,1	3,68	148,0
2,24	4073,8	2,72	1349,0	3,20	446,7	3,69	144,5
2,25	3981,1	2,73	1318,3	3,21	436,5	3,70	141,3
2,26	3890,5	2,74	1288,2	3,22	426,6	3,71	138,0
2,27	3801,9	2,75	1258,9	3,23	416,9	3,72	134,9
2,28	3715,4	2,76	1230,3	3,24	407,4	3,73	131,8
2,29	3630,8	2,77	1202,3	3,25	398,1	3,74	128,8
2,30	3548,1	2,78	1174,9	3,26	389,1	3,75	125,9
2,31	3467,4	2,79	1148,2	3,27	380,2	3,76	123,0
2,32	3388,4	2,80	1122,0	3,28	371,5	3,77	120,0

Продовження таблиці 4.3

1	2	3	4	5	6	7	8
2,33	3311,3	2,81	1096,5	2,29	363,1	3,78	117,5
2,34	3235,9	2,82	1071,5	3,30	354,8	3,79	114,8
2,35	3162,3	2,83	1047,1	3,31	346,7	3,80	112,2
2,36	3090,3	2,84	1023,3	3,32	338,8	3,81	109,7
2,37	3020,0	2,85	1000,0	3,33	331,1	3,82	107,2
2,38	2951,2	2,86	977,2	3,34	323,6	3,83	104,7
2,39	2884,0	2,87	955,0	3,35	316,2	3,84	102,3
2,40	1818,4	2,88	933,3	3,36	309,0	3,85	100,0
2,41	2754,2	2,89	912,0	3,37	302,0	3,86	97,7
2,42	2691,5	2,90	891,3	3,38	295,1	3,87	95,5
2,43	2630,3	2,91	871,0	3,39	288,4	3,88	93,3
2,44	2570,4	2,92	851,1	3,40	281,8	3,89	91,2
2,45	2511,9	2,93	831,8	3,41	275,6	5,90	89,1
2,46	2454,7	2,94	812,8	3,42	269,2	3,91	87,1
2,47	2398,8	2,95	794,3	3,43	263,0	3,92	85,1
2,48	2344,2	2,96	776,3	3,44	257,0	3,93	83,1
2,49	2290,9	2,97	758,6	3,45	251,2	3,94	81,3
3,95	79,4	4,15	50,1	4,35	31,6	4,54	20,4
3,97	75,9	4,16	49,0	4,36	40,9	4,55	19,9
3,98	74,1	4,17	47,9	4,37	30,2	4,56	19,5
3,99	72,4	4,18	46,8	4,38	29,5	4,57	19,1
4,00	70,8	4,19	45,7	4,39	28,8	4,58	18,6
4,01	69,2	4,20	44,7	4,40	28,2	4,59	18,2
4,02	67,6	4,21	43,7	4,41	27,5	4,60	17,8
4,03	66,1	4,22	42,7	4,42	26,9	4,61	17,4
4,04	64,6	4,23	41,7	4,43	26,3	4,62	16,9
4,05	63,1	4,24	40,7	4,44	25,7	4,63	16,6
4,06	61,7	4,25	39,8	4,45	25,1	4,65	15,8
4,07	60,3	4,26	38,9	4,46	24,5	4,66	15,5
4,08	58,9	4,27	38,0	4,47	24,0	4,67	15,1
4,09	57,5	4,28	37,2	4,48	23,4	4,68	14,8
4,10	56,2	4,29	36,3	4,49	22,9	4,69	14,4
4,11	55,0	4,31	34,7	4,50	22,4	4,70	14,1
4,12	53,7	4,32	33,9	4,51	21,3	4,71	13,8
4,13	52,5	4,33	33,1	4,52	21,4	4,72	13,5
4,14	51,3	4,34	32,4	4,53	20,9	4,73	13,2

Таблиця 4.4

**Вміст N-NO₃ (мг/кг сухого рослинного матеріалу)
при співвідношенні зразка до екстрагента 1: 4**

pNO ₃	N-NO ₃ , мг/кг	pNO ₃	N-NO ₃ , мг/кг	pNO ₃	N-NO ₃ , мг/кг	pNO ₃	N-NO ₃ , мг/кг	pNO ₃	N-NO ₃ , мг/кг
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1,00	5623	1,45	1995	1,90	707,9	2,35	251,2	2,80	89,1
1,01	5495	1,46	1950	1,91	691,8	2,36	245,5	2,81	87,1
1,02	5570	1,47	1905	1,92	676,1	2,37	239,9	2,82	85,1
1,03	5248	1,48	1862	1,93	660,7	2,38	234,4	2,83	83,2
1,04	5129	1,49	1820	1,94	645,7	2,39	229,1	2,84	81,3
1,05	5012	1,50	1778	1,95	631,0	2,40	223,9	2,85	79,4
1,06	4898	1,51	1738	1,96	616,0	2,41	218,8	2,86	77,6
1,07	4786	1,52	1698	1,97	602,6	2,42	213,8	2,87	75,9
1,08	4677	1,53	1660	1,98	588,8	2,43	208,9	2,88	74,1
1,09	4571	1,54	1622	1,99	575,4	2,44	204,2	2,89	72,4
1,10	4467	1,55	1586	2,00	562,3	2,45	199,5	2,90	70,8
1,11	4366	1,56	1549	2,01	549,5	2,46	195,0	2,91	69,2
1,12	4266	1,57	1514	2,02	537,0	2,47	190,5	2,92	67,6
1,13	4169	1,58	1479	2,03	524,8	2,48	186,2	2,93	66,1
1,14	4074	1,59	1445	2,04	512,9	2,49	182,0	2,94	64,6
1,15	3981	1,60	1413	2,05	501,2	2,50	177,8	2,95	63,1
1,16	3890	1,61	1380	2,06	489,6	2,51	173,8	2,96	61,7
1,17	3802	1,62	1349	2,07	478,6	2,52	169,8	2,97	60,3
1,18	3715	1,63	1316	2,08	467,7	2,53	166,0	2,98	58,9
1,19	3631	1,64	1288	2,09	457,1	2,54	162,2	2,99	57,5
1,20	3548	1,65	1259	2,10	446,7	2,55	158,5	3,00	56,2
1,21	3467	1,66	1230	2,11	436,5	2,56	154,9	3,01	54,9
1,22	3368	1,67	1202	2,12	426,6	2,57	151,4	3,02	53,7
1,23	3311	1,68	1175	2,13	416,9	2,58	147,9	3,03	52,5
1,24	3236	1,69	1148	2,14	407,4	2,59	144,5	3,04	51,3
1,25	3162	1,70	1122	2,15	398,1	2,60	141,3	3,05	50,1
1,26	3090	1,71	1096	2,16	389,0	2,61	138,0	3,06	49,0
1,27	3020	1,72	1072	2,17	380,2	2,62	134,9	3,07	47,9
1,28	2961	1,73	1047	2,18	371,5	2,63	131,8	3,08	46,8
1,29	2884	1,74	1023	2,19	363,1	2,64	128,8	3,09	45,7
1,30	2816	1,75	1000	2,20	354,8	2,65	126,9	3,10	44,7
1,31	2754	1,76	972	2,21	346,7	2,66	123,0	3,11	43,7
1,32	2692	1,77	955,0	2,22	338,8	2,67	120,2	3,12	42,7
1,33	2680	1,78	933,3	2,23	331,1	2,68	117,5	3,13	41,7
1,34	2570	1,79	912,0	2,24	323,6	2,69	114,8	3,14	40,7
1,35	2512	1,80	891,3	2,25	316,2	2,70	112,2	3,15	39,8
1,36	2455	1,81	871,0	2,26	309,0	2,71	109,6	3,16	38,9
1,37	2399	1,82	851,1	2,27	302,0	2,72	107,2	3,17	38,0
1,38	2344	1,83	831,8	2,28	295,1	2,73	104,7	3,18	37,2
1,39	2291	1,84	812,8	2,29	288,4	2,74	102,3	3,19	36,3

Продовження таблиці 4.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1,40	2239	1,85	794,3	2,30	281,8	2,75	100,0	3,20	35,5
1,41	2188	1,86	776,2	2,31	275,4	2,76	97,7	3,21	34,7
1,42	2138	1,87	758,6	2,32	269,2	2,77	95,5	3,22	33,9
1,43	2089	1,88	741,3	2,33	263,0	2,78	93,3	3,23	33,0
1,44	2042	1,89	724,4	2,34	257,0	2,79	91,2	3,24	32,4
3,25	31,6	3,55	15,9	3,85	7,9	4,15	4,0	4,45	2,0
3,26	30,9	3,56	15,5	3,86	7,8	4,16	3,9	4,46	1,9
3,27	30,2	3,57	15,1	3,87	7,6	4,17	3,8	4,47	1,9
3,28	29,5	3,58	14,8	3,88	7,4	4,18	3,7	4,48	1,9
3,29	28,8	3,59	14,4	3,89	7,2	4,19	3,6	4,49	1,8
3,30	28,2	3,60	14,1	3,90	7,1	4,20	3,5	4,50	1,8
3,31	27,5	3,61	13,8	3,91	6,9	4,21	3,5	4,51	1,7
3,32	26,9	3,62	13,5	3,92	6,8	4,22	3,4	4,52	1,7
3,33	26,3	3,63	13,2	3,93	6,6	4,23	3,3	4,53	1,7
3,34	25,7	3,64	12,9	3,94	6,5	4,24	3,2	4,54	1,6
3,35	25,1	3,65	12,6	3,95	6,3	4,25	3,2	4,55	1,6
3,36	24,6	3,66	12,3	3,96	6,2	4,26	3,1	4,56	1,5
3,37	24,0	3,67	12,3	3,97	6,0	4,27	3,0	4,57	1,5
3,38	23,4	3,68	11,8	3,98	5,9	4,28	3,0	4,58	1,5
3,39	22,9	3,69	11,5	3,99	5,8	4,29	2,9	4,59	1,4
3,40	22,4	3,70	11,2	4,00	5,6	4,30	2,8	4,60	1,4
3,41	21,9	3,71	11,0	4,01	5,5	4,31	2,8	4,61	1,4
3,42	21,4	3,72	10,7	4,02	5,4	4,32	2,7	4,62	1,3
3,43	20,9	3,73	10,5	4,03	5,2	4,33	2,6	4,63	1,3
3,44	20,4	3,74	10,2	4,04	5,1	4,34	2,6	4,64	1,3
3,45	20,0	3,75	10,0	4,05	5,0	4,35	2,5	4,65	1,3
3,46	19,5	3,76	9,7	4,06	4,9	4,36	2,5	4,66	1,2
3,47	19,1	3,77	9,6	4,07	4,8	4,37	2,4	4,67	1,2
3,48	18,6	3,78	9,3	4,08	4,7	4,38	2,3	4,68	1,2
3,49	18,2	3,79	9,1	4,09	4,6	4,39	2,3	4,69	1,1
3,50	17,8	3,80	8,9	4,10	4,5	4,40	2,2	4,70	1,1
3,51	17,4	3,81	8,7	4,11	4,4	4,41	2,2	4,71	1,1
3,52	17,0	3,82	8,5	4,12	4,3	4,42	2,1	4,72	1,1
3,53	16,6	3,83	8,3	4,13	4,2	4,43	2,1	4,73	1,0
3,54	16,2	3,84	8,1	4,14	4,1	4,44	2,0		

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ФОСФОРУ В РОСЛИНАХ

При проведенні аналізів необхідно

– *знати*:

1. Фізіологічну роль фосфору в рослинах.
2. Масову частку фосфору в сирому рослинному матеріалі, в сухій речовині рослин, у різних їх органах та золі.
3. Динаміку вмісту фосфору протягом вегетації рослин, органічні та мінеральні сполуки фосфору в рослині та їх якість, вплив добрив на вміст останніх.
4. Вилучення сполук фосфору із рослинного матеріалу шляхом озолення та принцип і хімізм фотометричного визначення в розчині за методом Деніже.

– *уміти*:

1. Правильно вибирати метод озолення рослин, підготувати відповідний посуд, матеріали та реактиви.
2. Вилучити фосфор із рослинного матеріалу та визначити вміст його в кислотному розчині колориметричним методом за Деніже, працювати.
3. Визначити масову частку фосфору в рослинах, а також винос фосфору врожаєм, встановити рівень вмісту фосфору в рослинах і відповідно до нього потребу в добривах.
4. Оформити звіт у вигляді таблиці.

У рослинах фосфор міститься у вигляді органічних та мінеральних сполук. Більше фосфору в органічних сполуках. Це фосфатиди, гексозофосфати, фітин, лецитин, нуклеїнові кислоти, нуклеопротеїди. Мінеральні сполуки фосфору представлені в основному солями ортофосфорної кислоти. Вони є найбільш рухомими і використовуються для синтезу фосфорорганічних сполук у рослинах.

Загальний вміст фосфору в рослинах досить різноманітний. Більше його міститься в насінні, менше – у вегетативній масі. У коренеплодів, навпаки, більше – фосфору у вегетативних органах, менше – в коренях. Середній вміст фосфору в деяких культурах наведено в табл. 4.2.

Вміст фосфору в рослинах визначають, щоб встановити, скільки його виносять з ґрунту сільськогосподарські культури, при вивченні динаміки надходження фосфору в рослину, розподілу по її органах та процесів реутилізації. Визначають вміст фосфору також у кормах і кормових культурах, оскільки при складанні раціонів враховується потреба тварин у фосфорі.

Розроблено ряд методів кількісного визначення фосфору в рослинах: гравіметричні, титриметричні і фотометричні. Суть гравіметричного методу полягає в осадженні фосфорної кислоти за допомогою молібдату амонію. За масою осаду роблять висновки про вміст фосфору в досліджуваному матеріалі. Титриметричні методи визначення фосфору (за Нейманом, Нісенсом, Лоренцом) ґрунтуються на осадженні фосфору молібдатом амонію і наступним розчиненням осаду в титрованому розчині КОН. За кількістю лугу, витраченого на розчинення осаду, роблять висновок про вміст фосфору.

Найбільш поширений фотометричний метод визначення фосфору за Деніже. Він ґрунтується на властивості фосфорної кислоти при взаємодії з молібдатом амонію в присутності відновника утворювати забарвлені сполуки. У лабораторній практиці застосовуються різні модифікації методу Деніже, в яких використовуються різні відновники. Так, у модифікації А. Левицького – це хлорид олова (II), Бувають – аскорбінова кислота.

Визначення вмісту фосфору в рослинах фотометрично за методом Деніже в модифікації А. Левицького

Суть методу. Після мокрого та сухого озолення рослинного матеріалу всі сполуки фосфору переходять у мінеральну форму у вигляді ортофосфорної кислоти та її розчинних солей. При взаємодії їх з молібдатом амонію утворюється фосфорномолібденова гетерополікислота $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot H_2O$, а при добавлянні відновника хлориду олова (II) відбувається часткове відновлення шестивалентного молібдену в п'ятивалентний. Внаслідок цього утворюється сполука "молібденова синь", забарвлена в синій колір. Приблизний склад сполуки такий: $(MoO_2 \cdot 4MoO_3)_2 \cdot H_3PO_4 \cdot 4H_2O$. Інтенсивність забарвлення сполуки за певних умов пропорційна концентрації фосфору в досліджуваному розчині.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр; розчин молібдату амонію (змішують однакові об'єми 10%-го водного розчину молібдату амонію і концентрованої H_2SO_4 густиною $1,84 \text{ г/см}^3$); 1%-й розчин NH_4OH ; розчин хлориду олова (II); фенолфталеїн; зразковий розчин KH_2PO_4 .

Хід аналізу. Беруть 5–10 мл досліджуваного розчину (після сухого або мокрого озолення) в мірну колбу на 100 мл і нейтралізують (якщо це не було зроблено раніше) 1%-м розчином NH_4OH в присутності індикатора фенолфталеїну до слабко-рожевого забарвлення. Доливають 75–80 мл дистильованої води, додають 2,5 мл молібдату амонію і зміст колби перемішують. Потім додають 0,25 мл, 6 крапель хлориду олова (II), доводять водою до риски і перемішують. При наявності в досліджуваному розчині сполук фосфору розчин забарвлюється в синій колір. Через 10 хв розчин фотометрують проти розчину порівняння, використовуючи червоний світлофільтр (625 нм). Фотометрування закінчують через 20–30 хв (не пізніше).

Щоб визначити концентрацію фосфору в розчині, за даними оптичної густини забарвленого розчину будують калібрувальний графік. Для цього готують шкалу зразкових розчинів. У пронумеровані колби місткістю 100 мл наливають послідовно із бюретки таку кількість мілілітрів зразкового розчину, мл: 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20. Об'єм доводять дистильованою водою до 90 мл, перемішують, додають 2,5 мл молібдату амонію, 0,25 мл (6 крапель) хлориду олова (II), доводять водою до риски і добре перемішують. Розчин першої колби, яка містить усі реактиви, крім фосфору, є розчином порівняння. Фотоелектроколориметр настраюють для роботи за розчином порівняння.

Загальний вміст фосфору (P_2O_5) в рослинному матеріалі, в відсотках на суху речовину, обчислюють за формулою:

$$P_2O_5 = \frac{a \cdot 100}{m},$$

де a – кількість фосфору, знайдена за калібрувальним графіком, мг; m – розрахункова маса рослинного матеріалу, мг; 100 – для перерахунку в відсотки.

Визначення фракційного складу фосфорних сполук у рослинах (за методом Соколова)

Визначення в рослинних зразках найголовніших фракцій фосфору дає уявлення про кількість фосфатидів, гексозофосфатів, фітину, нуклеопротейдів, неорганічних фосфатів і в цілому про фосфорний обмін у рослині.

Суть методу. Наважку рослинного матеріалу обробляють певним розчинником, який екстрагує відповідну фракцію. Вміст фосфору у здобутому екстракті визначають одним із прийнятих у лабораторії методів.

Обладнання та реактиви. Патрон (фільтрувальний папір або беззольний фільтр діаметром 15 см двічі обмотують навколо трубки діаметром близько 2 см, трубку виймають, загинають кінці паперового патрона з одного боку так, щоб утворилося дно, з другого залишають отвір, в який висипають взятую наважку, потім його загинають так само, як і перший); абсолютний етанол; 1%-й розчин HCl; молібдат амонію; концентрована сірчана кислота (х. ч) густиною $1,84 \text{ г/см}^3$; концентрована азотна кислота (х. ч.) густиною $1,41 \text{ г/см}^3$; розчин хлориду олова (до $0,255 \text{ г}$ хлориду олова у пробірці додають 2 мл концентрованої HCl густиною $1,19 \text{ г/см}^3$ і ставлять у склянку з киплячою водою на електроплитку, через 10–15 хв розчин світлішає, тоді пробірку охолоджують, після чого додають 8 мл дистильованої води і збовтують, здобутий відновник можна використовувати протягом 3 год); стандартні розчини ($0,192 \text{ г}$ KH_2PO_4 (х. ч.) розчиняють в 1 л дистильованої води (розчин 1); 100 мл розчину 1 розбавляють дистильованою водою до 1 л (розчин 2); 50 мл розчину 2 розбавляють дистильованою водою до 100 мл (розчин 3, стандартний), титр стандартного розчину дорівнює $0,005 \text{ мг}$ P_2O_5); 10%-й розчин NaOH; фенолфталеїн, 1%-й спиртовий розчин.

Хід аналізу. З тонкоподрібненого висушеного при 60°C рослинного матеріалу беруть наважку $1\text{--}2 \text{ г}$ (для насіння наважку зменшують до $0,2\text{--}0,5 \text{ г}$), переносять у виготовлений з фільтрувального паперу патрон і проводять екстракцію в апараті Сокслета або Грефе, який значно простіший за апарат Сокслета і його легко виготовити. Для цього у конічну колбу Ерленмейєра на $250\text{--}300 \text{ мл}$ вставляють кульковий холодильник. З обох боків від трубки холодильника в пробку вставляють дротяні гачки, до яких прикріплюють патрон із наважкою так, щоб під час екстракції він містився в колбі над рідиною прямо під кінцем трубки холодильника.

Спиртова витяжка (фосфатиди). Фосфатиди екстрагують абсолютним етанолом, який добувають, збовтуючи звичайний спирт з прожареним мідним купоросом з наступним відстоюванням протягом ночі. Перегонку спирту можна замінити його декантацією або фільтруванням.

Для екстракції фосфатидів у колбу Ерленмейєра на $250\text{--}300 \text{ мл}$ наливають 50 мл абсолютного етанолу. Верх патрона, виготовленого з фільтрувального паперу, потрібно змочити $2\text{--}3 \text{ мл}$ спирту, інакше доведеться довго відмивати забарвлені речовини, які залишаються у верхній частині фільтра, вставляють холодильник із прикріпленим патроном, підключають воду і ставлять у баню.

Пари спирту, який конденсується в кульковому холодильнику, повинна стікати безперервними краплями в центр патрона з наважкою. Щоб запобігти втратам спирту через холодильник, останній закривають зверху шматочком вати.

Екстракцію продовжують 5 год. Більшість фосфатидів екстрагується вже в перші $2\text{--}3$ години.

Спочатку екстракцію ефіром проводять тоді, коли досліджуванним об'єктом є олійні рослини або коли треба розділити фосфатиди, на ефіро- та спирторозчинні сполуки.

Після закінчення екстрагування патрон знімають з гачків, просушують у термостаті при 50°C , після чого в наважці визначають вміст мінеральних фосфатів, а в здобутій спиртовій витяжці – вміст фосфатидів.

Визначення вмісту фосфатидів. Спиртовий екстракт із колби Ерленмейєра переносять у колбу К'ельдаля, споліскуючи перцу двічі спиртом по 5 мл , який теж зливають у колбу К'ельдаля. Останню під'єднують до холодильника і відганяють спирт, а

далі проводять мокре озолення (краще за методом Гінзбург). Після озолення вміст колби К'ельдаля переносять у мірну колбу на 100 мл, дистильованою водою доливають до риски і беруть для колориметрування 5–10 мл розчину. Визначення P_2O_5 спиртової фракції проводять одним із прийнятих у лабораторії методів (за Деніже або сульфатгідразиновим методом).

Застосовуючи метод Деніже, досліджуваний розчин перед додаванням молібдату амонію, якщо він сильно кислий, нейтралізують за фенолфталеїном 10%-м розчином NaOH до появи від останньої краплі лугу червоного забарвлення. Після цього надлишок NaOH нейтралізують, додаючи по краплях слабкий розчин H_2SO_4 (поки зникне червоне забарвлення від першої краплі).

Молібдат амонію доливають з бюретки так, щоб жодна крапля його не потрапила на стінку колби.

Вміст колби збовтують, а далі з бюретки додають по краплях розчин $SnCl_2$, уникаючи потрапляння їх на стінку колби.

Мірний посуд миють гарячою водою, а час від часу – розчином лугу.

Для колориметричного визначення вмісту фосфору найзручнішою є концентрація розчину 0,03–0,06 мг P_2O_5 /100 мл.

Визначення вмісту мінеральних фосфатів. Для визначення вмісту мінеральних фосфатів у рослинах готують водну або 1%-ну солянокислу витяжку (останню можна замінити також на 1%-ву оцтовокислу або сірчанокислу витяжку).

Наважку матеріалу з патрона переносять у мірну колбу на 200 мл. Для цього розкривають патрон і його вміст висипають через лійку в колбу, згортаючи скляною паличкою частинки, які прилипли до фільтра. В колбу наливають 120 мл 1%-го розчину HCl (або води), збовтують 1 год, розбавляють водою до риски і фільтрують. Поправку на об'єм досліджуваної наважки обчислюють, вважаючи, що густина речовини дорівнює $1,4 \text{ г/см}^3$.

Зі здобутого фільтрату беруть для аналізу 5–10 мл витяжки з насіння і 1–2 мл витяжки із зелених рослин. Якщо беруть понад 2 мл витяжки, обов'язково проводять нейтралізацію.

P_2O_5 визначають за методом Деніже. Коли в рослинному матеріалі є багато мінеральних фосфатів, аналіз зробити легко. Якщо ж неорганічного фосфору в цьому матеріалі мало, визначення ускладнюється.

Слід мати на увазі, що при визначенні мінеральних фосфатів може утворитися каламуть, яка негативно впливає на точність аналізу. В цьому разі треба слабкіше розбавити одержану витяжку, а реактиви доливати тільки після того, як долито не менш, ніж 80 мл води. Вимірювання слід проводити відразу після 15-хвилинного відстоювання. Якщо забарвлення дуже інтенсивне, до стандартного розчину додають досліджуваний розчин. Може трапитись, що досліджуваний розчин замість синього кольору набуває зеленкуватого відтінку; орієнтовне визначення показує, що в 10 мл досліджуваного розчину міститься приблизно стільки P_2O_5 , скільки і в 20 мл стандартного. Тоді роблять так: до 10 мл стандартного розчину доливають 5 мл досліджуваного, забарвлюють і порівнюють із забарвленням досліджуваного розчину, якого було взято 5 мл.

Визначення вмісту органічних кислоторозчинних фосфатів. Спочатку в солянокислій витяжці визначають загальну кількість P_2O_5 . Для цього беруть 50 мл фільтрату 1%-ї солянокислої витяжки, озолують за допомогою H_2SO_4 і $HClO_4$ і визначають вміст P_2O_5 . Від знайденої величини віднімають масу мінеральних фосфатів і дістають масу органічних кислоторозчинних.

Визначення вмісту фосфору нуклеопротеїдів. Щоб визначити кількість P_2O_5 нуклеопротеїдів, від величини вмісту в рослині загального фосфору, визначеного звичайним методом, віднімають величину сумарного вмісту фосфору фосфатидів і кислоторозчинних фосфатів (загальна кількість P_2O_5 визначається в солянокислій витяжці).

Водна витяжка. Визначення вмісту неорганічних та органічних фосфатів у водній витяжці проводять так само, як і в солянокислій. Водну витяжку можна використовувати для визначення в рослинах вмісту мінеральних фосфатів без попередньої екстракції фосфатидів.

Визначення вмісту мінеральних фосфатів без попередньої екстракції фосфатидів. Щоб визначити кількість неорганічного фосфору в зелених невисушених рослинах, наважку тонкоподрібненого матеріалу заливають у ступці невеликою кількістю 1%-го розчину HCl і розтирають з кварцовим піском до однорідної маси. Далі переносять у колбу для збовтування, додають десятикратну кількість води, збовтують протягом 1 години і фільтрують.

Для колориметрування беруть 5–20 мл здобутої витяжки (при високому вмісті P_2O_5 її розбавляють). Якщо вміст P_2O_5 у рослинах незначний, без попереднього розбавлення беруть 5 мл витяжки для безпосереднього визначення вмісту фосфору за методом Деніже.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КАЛІЮ В РОСЛИНАХ

При проведенні аналізів необхідно

– *знати:*

1. Фізіологічну роль калію в рослинах, форми та місцезнаходження його, масову частку в сирому рослинному матеріалі, в різних органах рослин та в золі.
2. Динаміку зміни калію протягом вегетації.
3. Вплив добрив на вміст калію в рослинах.
4. Вилучення калію шляхом озолення.
5. Принцип спектрофотометричного визначення калію в рослинах, схему будови полуменевого фотометра, атомно-адсорбційного аналізатора, принцип та схему їх роботи.

– *уміти:*

1. Правильно вибирати метод озолення рослинного матеріалу.
2. Підготувати відповідні посуд, прилади та реактиви.
3. Працювати на полуменовому фотометрі та атомно-адсорбційному аналізаторі.
4. Вилучити та визначити калій у розчині фотометрично.
5. Розрахувати масову частку калію в рослинах та його винос урожаєм, встановити рівень вмісту та визначити потребу в добривах.
6. Оформити звіт у вигляді таблиці.

У рослинах калій перебуває в мінеральній формі. Досі в рослинах не виявлено органічних сполук, складовою частиною яких був би калій. Калій взаємодіє з деякими органічними речовинами, що утворилися в рослинах внаслідок синтезу, в лабільні стійкі на світлі зв'язки, які легко руйнуються в темряві. Значна частина калію в рослинах перебуває в іонній формі.

Найбільше калію в молодих органах рослин, в золі листя та насінні. Визначають вміст калію в рослинах насамперед для того, щоб встановити, скільки виноситься його урожаєм сільськогосподарських культур, а також, щоб знати динаміку надходження

калію в рослини по періодах росту та розподіл його в окремих органах. Середній вміст калію в деяких культурах представлено в табл. 4.2.

Визначають калій після сухого та мокрого озолення на полуменевому фотометрі.

Визначення вмісту калію в рослинах за допомогою полуменевого фотометра

Суть методу. У розчинах, добутих після сухого та мокрого озолення, калій визначають за допомогою полуменевого фотометра.

Прилади та реактиви. Полуменевий фотометр, зразковий розчин хлориду калію.

Хід аналізу. Беруть розчин, добутий після сухого або мокрого озолення рослинного матеріалу, і вводять його в полум'я пальника полуменевого фотометра. Записують покази гальванометра. Щоб визначити концентрацію калію в досліджуваному розчині, будують калібрувальний графік. Для цього в десять мірних колб на 250 мл із бюретки приливають 0; 0,5; 7,5; 10; 15; 20; 25 мл зразкового розчину KCl і доводять дистильованою водою до риски. У перерахунку на 1 л розчину вміст калію відповідно становить 0; 2; 4; 10; 20; 30; 40; 60; 80; 100 мг K_2O . Перший розчин використовують для настроювання приладу. Розчин вводять у полум'я пальника приладу і записують покази гальванометра. За даними показів гальванометра і вмісту калію (K_2O) у зразковому розчині будують калібрувальний графік.

Вміст калію в рослинах (K_2O), у відсотках на суху речовину, обчислюють за формулою:

$$K_2O = \frac{a \cdot V \cdot 100}{1000 \cdot m},$$

де a – кількість калію (K_2O), знайдена за калібрувальним графіком, мг/л; V – загальний об'єм розчину після сухого або мокрого озолення, мл; m – маса наважки, мг; 100 – для перерахунку у відсотки; 1000 – для перерахунку концентрації калію, мг (K_2O) в 1 мл.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ НАТРІЮ В РОСЛИНАХ ЗА ДОПОМОГОЮ ПОЛУМЕНЕВОГО ФОТОМЕТРА

Вміст натрію в більшості культурних рослин становить від 0,05 до 0,3% на суху речовину. Із сільськогосподарських культур багаті на натрій кормова морква, турнепс, вегетативна маса вики, ячменю, вівса. Винятково високий вміст натрію у буряків.

Для оптимального росту і розвитку буряків натрій є необхідним елементом живлення. Вміст Na_2O , у відсотках на суху речовину, для кормових буряків становить 4,8% в листках і 2% в коренях, для цукрових буряків – відповідно 3% і 0,4%. Під впливом натрію швидше закінчується ріст листків, найінтенсивніше відбувається синтез вуглеводів у листках і процес дозрівання рослин. Крім того, натрій посилює засвоєння рослинами калію. Певну роль відіграє натрій як складова частина зольних елементів, які характеризують поживну цінність кормових культур. При помірному забезпеченні буряків калієм натрій позитивно впливає на їхню врожайність.

Вміст натрію в рослинах визначають для характеристики винесення його з ґрунту рослинами, а також для характеристики хімічного складу, зокрема кормових культур.

Суть методу. Натрій визначають у рослинному матеріалі після сухого або мокрого озолення методом полуменевої фотометрії. У розчинах золи рослинного матеріалу містяться елементи (кальцій, фосфор тощо), які впливають на інтенсивність випромі-

нювання натрію. Зменшення негативного впливу хімічного складу золи на результати фотометрії досягається розбавленням досліджуваного розчину до вмісту 2–10 і менше міліграм на 1 мілілітр.

Прилади та реактиви. Полуменевий фотометр; суміш сірчаної і хлорної кислот (для мокрого озолення рослинного матеріалу); вихідний зразковий розчин хлориду натрію (зважують 2,542 г NaCl, розчиняють у невеликій кількості дистильованої води, підкисленої розбавленою H_2SO_4 . Потім доводять об'єм у мірній колбі на 1 л до риски дистильованою водою; в 1 мл приготовленого розчину міститься 1 мг натрію).

Хід аналізу. Відважують на торсійних або аналітичних терезах 0,2 г тонкоподрібненого рослинного матеріалу і переносять у колбу К'ельдаля або круглодонну колбу з жаростійкого скла місткістю 100 мл. Для того, щоб досліджуваний матеріал опустився на дно колби, використовують пробірку і каучукову трубку. Приливають у колбу 5,5 мл суміші сірчаної і хлорної кислот і розчин озолують.

Після озолення розчин переносять у мірну колбу на 250 мл, ополіскують кілька разів дистильованою водою колбу, в якій озолювали, і зливають у ту саму мірну колбу. Розчин у колбі доводять водою до риски, перемішують і визначають вміст натрію за допомогою полуменевого фотометра.

Для побудови калібрувального графіка готують шкалу зразкових розчинів. У дев'ять мірних колб на 500 мл наливають 0,5; 1; 2; 4; 8; 10; 20; 30; 40 мл вихідного зразкового розчину і доводять об'єм до риски підкисленою дистильованою водою. Такий зразковий розчин відповідно містить 1; 2; 4; 8; 10; 20; 40; 60; 80 мг натрію в 1 л.

Вміст натрію (Na) в досліджуваному матеріалі, у відсотках на суху масу, обчислюють за формулою:

$$Na = \frac{a \cdot V \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

де a – кількість натрію в розчині, знайдена за калібрувальним графіком, мг на 1 л; V – об'єм розчину після озолення, мл; m – маса досліджуваного матеріалу, мг; 100 – для перерахунку у відсотки; 1000 – для перерахунку кількості натрію, мг в 1 мл розчину.

ВИЗНАЧЕННЯ КАЛЬЦІЮ КОМПЛЕКСОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Суть методу. Метод ґрунтується на здатності кальцію утворювати з індикатором мурексидом (амонійна сіль пурпурової кислоти $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_5\text{NH}_4$) комплексу сполуку рожевого забарвлення. Отриманий комплекс відтитровується трилоном Б до зміни забарвлення від рожевого до фіолетового. Комплексна сполука мурексиду з іоном кальцію має наступну будову:

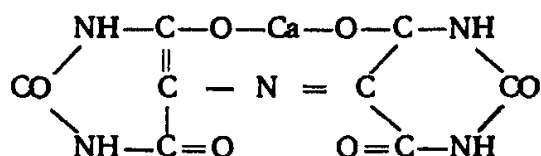
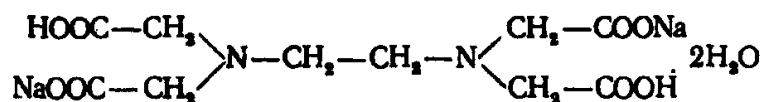


Схема реакції при титруванні може бути представлена таким чином:

$(\text{Ca} + \text{індикатор}) + \text{трилон Б} = (\text{Ca} + \text{трилон Б}) + \text{індикатор} + 2\text{H}^+$

Трилон Б є двохрантрієвою сіллю етилендіамінооцтової кислоти і здатний утворювати стійкі комплексні сполуки з іонами кальцію, магнію і деякими іншими елементами.

Структура цієї солі:



Зміна забарвлення при титруванні трилоном відбувається в інтервалі pH від 9,6 до 11,6. Для створення сильнолужного середовища до випробовуваного розчину додається луг – KOH або NaOH. Присутність в розчині великої кількості аміаку, міді, марганцю, заліза заважає проведенню даного аналізу. Негативну роль може при цьому зіграти і надлишок магнію, який випадає в осад у вигляді $\text{Mg}(\text{OH})_2$ і перешкоджає нормальному титруванню. Тому в аналізі робиться велике розведення розчину.

Для усунення шкідливого впливу міді до випробовуваного розчину додаємо сульфід натрію, щоб перевести мідь в нерозчинний сульфід міді. Для запобігання шкідливої дії марганцю, який у лужному середовищі може випадати в осад і обезбарвлювати розчин, до випробовуваного розчину слід додати розчин гідроксиламіна. Шкідлива дія заліза усувається як добавкою гідроксиламіна, так і великим розведенням випробовуваного розчину.

Сульфід натрію може бути замінений сірководнем (додають одну краплю розчину H_2S).

Реактиви. Гідроксиламін солянокислий $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (5%-вий водний розчин). 1%-вий водний розчин сульфиду натрію $\text{Na}_2 \cdot \text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, свіжоприготований. 10%-вий розчин KOH. Суміш мурексиду (0,25 г) і хлористого натрію (25 г): $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$. Сухі реактиви добре розтерти і берегти в темній щільно закритій склянці. Трилон Б – 0,01 н. розчин двонатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (комплексон): наважку х.ч. реактиву (93 г) розчинити в 1 л дистильованої води, що не містить кальцію. З колби узяти 200 мл розчину в мірну колбу на 1 л, довести до мітки дистильованою водою без кальцію. Встановити нормальність трилону по 0,01 н. розчину $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Хід аналізу. Після озолення рослинного матеріалу із колби з розчином узяти піпеткою 5 мл в колбу Ерленмейєра об'ємом 200 мл. Прилити циліндром 100 мл дистильованої води, збовтати. Додати 3 краплі 2,5%-вого розчину сульфиду натрію $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (розчин повинен бути свіжо приготовленим). Додати 8 крапель солянокислого розчину гідроксиламіна. Підлити 3 мл 10%-вого розчину KOH (pH випробовуваного розчину повинен бути близько 12). На кінчику скальпеля внести суміш мурексиду з хлористим натрієм (0,02–3 г). Поволі, при безперервному збовтуванні, титрувати розчином трилону Б з мікробюретки до чіткого переходу до фіолетового забарвлення. Титрування потрібно проводити з "свідком", тобто з перетитрованим розчином. Необхідно також провести контрольне визначення чистоти води і реактивів на вміст Ca.

Вміст кальцію (в мекв/100 г сухої речовини) визначають за формулою:

$$\text{CaO} = \frac{a \cdot n \cdot p \cdot 100}{m},$$

де a – кількість трилону Б, що пішло на титрування, мл; n – нормальність трилону Б; m – наважка повітряно-сухого рослинного матеріалу, г; p – розведення.

При необхідності перерахунку на відсотки, слід отриману цифру помножити на міліеквівалент кальцію – 0,2 г.

Визначення суми кальцію і магнію комплексометричним методом

Кальцій і магній є важливими елементами живлення для рослин. Входячи до складу золи, ці елементи в значній мірі визначають її якість, отже, кормову цінність і поживну цінність сільськогосподарської продукції. Кальцій і магній, як правило, вно-

сяться одночасно при використуванні вапнякових добрив. Надходження елементів у рослини пов'язано із забезпеченістю ґрунту кальцієм і магнієм.

Суть методу. Комплексонометричний (трилонометричний) метод дозволяє визначити суму кальцію і магнію. Метод заснований на вилученні цих елементів трилоном Б (двохнатрієвая сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти) з внутрішніх комплексних сполук цих іонів з органічним барвником хромогеном чорним. Забарвлення барвника (індикатора) при титруванні трилоном змінюється від малиново-червоного до яскраво-синього.

Кальцій утворює з трилоном міцну сполуку і вилучається ним у першу чергу, але не дає чітко забарвлену сполуку, тому з хромогеном чорним окремо кальцій не визначають. Реакція протікає при чітко визначеному рН, яке повинне бути в межах 9–10. Для цього в розчин додають аміачний буфер, який нейтралізує іони водню, що утворюються в процесі взаємодії кальцію і магнію з трилоном Б. Присутність у розчині іонів міді, марганцю, заліза і деяких інших елементів заважає визначенню кальцію і магнію. Пояснюється це утворенням сполук що не дають зміни забарвлення. Так, мідь утворює з хромогеном чорним комплекс, який не руйнується трилоном Б, і тому забарвлення розчину не міняється. Марганець обезбарвлює розчин унаслідок утворення в лужному середовищі двоокису марганцю – осаду, що адсорбує на своїй поверхні індикатор.

Для усунення шкідливого впливу міді до розчину додають сульфід натрію або сірководень. Внесення в розчин солянокислого або сірчанокислого розчину гідроксиламіна знімає негативний вплив марганцю і заліза.

Реактиви. 3%-вий розчин солянокислого гідроксиламіна $\text{Na}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (або сірчанокислого гідроксиламіна $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$). Свіжо приготований 1%-й розчин сульфиду натрію ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Аміачний буферний розчин: 25 г х.ч. NH_4Cl розчинити в 100 мл дистильованої води без Ca і Mg , прилити 200 мл 20%-вого розчину NH_4OH , довести водою до 1 л в мірній колбі. Зберігати в колбі з притертою кришкою. Перед визначенням перевірити рН: в пробу розчину додати 1–2 краплі фенолфталеїну (якщо з'явиться забарвлення, розчин придатний). Хромоген чорний: розтерти в ступці 0,25 г індикатора з 25 г безводного х.ч. KCl або NaCl до однорідно забарвленого порошку. Берегти в темній добре закритій склянці. 0,01 н. розчин трилону Б. На аналітичних терезах узяти наважку 3,722 г х.ч. комплексона $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, розчинити в 100 мл дистильованої води без Ca і Mg , перенести в мірну колбу об'ємом 1 л, довести водою до мітки, закрити склянню пробкою і добре перемішати. Встановити нормальність розчину по 0,1 н. розчину сірчанокислого магнію, приготованому з фіксаналу. Берегти краще в поліетиленовому посуді (концентрація практично не змінюється протягом декількох місяців).

Примітка. Перевірити дистильовану воду на вміст Ca і Mg – до 100 мл води долити 10 мл аміачного буфера і внести на кінчику скальпеля індикатора хромогена чорного, добре збовтати. Якщо розчин забарвиться в синій або синьо-зелений колір, Ca і Mg у ньому немає; провести контрольне визначення на забрудненість води та реактивів.

Хід аналізу. 5 мл розчину помістити в колбу Ерленмейєра місткістю 200 мл. Підлити циліндром 100 мл дистильованої води. Додати 8 крапель розчину гідроксиламіна, збовтати, залишити на 3 хв. Внести 3 краплі розчину сульфиду натрію, збовтати. Підлити піпеткою 5 мл аміачного буфера. На кінчику скальпеля (0,02–0,03 г) внести сухий індикатор хромоген чорний. При безперервному помішуванні титрувати з мікробюретки 0,01 н. розчином трилону Б до синього забарвлення розчину.

Вміст суми кальцію і магнію (в мекв/100 г) визначають за формулою:

$$\text{CaO} + \text{MgO} = \frac{a \cdot n \cdot p \cdot 100}{m},$$

де a – кількість трилон Б, що пішло на титрування, мл; n – нормальність розчину трилону Б; m – наважка повітряно-сухого матеріалу, г; p – розведення.

Визначивши окремо кальцій комплексонометричним методом з індикатором мурексидом, визначають по різниці вміст в рослинах магнію в міліеквівалентах на 100 г повітряно-сухої речовини.

Для виразу вмісту магнію у відсотках отриману величину множать на 0,012 (міліеквівалент магнію).

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У РОСЛИНАХ

Визначення марганцю персульфатним методом

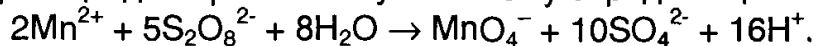
Фізіологічне значення марганцю полягає в тому, що він бере участь в окисно-відновних реакціях у рослинних клітинах і пов'язаний з діяльністю окиснювальних ферментів – оксидаз. У разі нестачі цього елемента знижується інтенсивність окисно-відновних процесів і синтезу органічних речовин у рослинах.

Марганець бере участь і в переміщенні речовин по органах рослин. Він відіграє важливу роль у процесах засвоєння рослинами амонійного й нітратного азоту. За амонійного живлення рослин він діє як сильний окисник, а за нітратного – як сильний відновник. Отже, у разі нестачі марганцю порушується відновлення нітратного азоту, що призводить до нагромадження нітратів у тканинах рослин.

Марганець бере участь не тільки в процесі фотосинтезу, а й у синтезі вітаміну С. За нестачі марганцю знижується синтез органічних речовин, зменшується вміст хлорофілу в рослинах, що призводить до захворювання їх на хлороз.

Вміст марганцю в рослинах становить від 30 до 150 мг на 1 кг сухої речовини.

Суть методу. Метод заснований на визначенні марганцю в рослинах окисненням двовалентного марганцю до перманганату в кислому середовищі:



Реакція досить чутлива, забарвлення перманганату характерне й стійке. Метод дозволяє визначати марганець, що є присутнім у рослинах у незначних кількостях. Для окислення застосовують персульфат амонію. Реакція проходить у присутності іонів срібла. Іони срібла каталізують реакцію.

Дія тривалентного заліза (забарвленого в розчині в жовтий колір), що заважає, усувається за допомогою фосфорної кислоти, при цьому Fe^{+3} зв'язується в безбарвне комплексне з'єднання. Однак нагрівати розчин потрібно обережно, тому що бурхливе кип'ятіння приводить до відновлення Mn^{+7} .

Обладнання та реактиви. Фотоелектроколориметр; 5%-й водний розчин нітрату срібла; концентрована фосфорна кислота (густина 1,70); 50%-й водний розчин персульфату амонію (готують через день).

Хід аналізу. Із зольного розчину відбирають аліквоту, що відповідає 2 г рослинного матеріалу, додають 2 мл сірчані кислоти і випарюють досуха на водяній бані для видалення соляної кислоти.

Додають декілька мілілітрів дистильованої води і залишають на 2 години. Розчин фільтрують через щільний фільтр у мірну колбу місткістю 25 мл. Склянку ретельно обполіскують водою, але так, щоб об'єм фільтрату не перевищував 19 мл. Після дода-

вання 15 крапель розчину нітрату срібла, 2 мл розчини фосфорної кислоти і 3 мл розчину персульфату амонію розчин кип'ятять 10–15 хв до повного руйнування надлишку $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ і після охолодження доводять дистильованою водою до мітки, колориметрують і за графіком визначають вміст марганцю в розчині.

Виготовлення стандартної шкали. Наважку 0,3077 г $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 1 н. розчині H_2SO_4 і доводять бідистильованою водою до 1 л. 10 мл цього розчину вміщують у мірну колбу на 100 мл і доводять об'єм до мітки. 1 мл отриманого розчину містить 10 мкг марганцю. З цього розчину беруть 1, 2, 3, 4, 5 і 6 мл, вміщують у мірні колби на 25 мл і далі проводять всі операції, як і при аналізі розчину золи.

Результати спектрофотометрування цих шести розчинів використовують для побудови калібрувального графіка.

Розрахунок результатів аналізу проводять за формулою:

$$x = \frac{C \cdot 1000 \cdot y}{m \cdot y_1},$$

де x – вміст марганцю в розчині, мг/кг; C – кількість марганцю, що відповідає (за графіком) знайденій екстинкції, мг; y – обсяг, у якому розчинена зола, мл; y_1 – об'єм аліквоти, мл; m – наважка, г; 1000 – для перерахування на 1 кг рослинного матеріалу.

Визначення молібдену в рослинному матеріалі

Вміст молібдену в рослинах становить тисячні або десятитисячні частки відсотка на суху речовину (від 0,09 до 1,4 мг на 1 кг сухої речовини). Найбільше його міститься в насінні, особливо бобових рослин.

Молібден відіграє важливу роль у процесах фіксації молекулярного азоту з атмосфери бульбочковими та вільно існуючими азотфіксуючими бактеріями. За нестачі молібдену бульбочки на коренях бобових розвиваються слабо, тому азотфіксуючі бактерії не можуть нормально фіксувати азот із повітря.

Молібден – складова частина ферментів нітратредуктаз, які беруть участь у відновленні нітратів до аміаку в клітинах коренів і листків рослин. Якщо цього елемента не вистачає, у тканинах рослин нагромаджується багато нітратів, відновлення їх затримується, внаслідок чого порушується нормальний хід азотного обміну, тому після внесення нітратних добрив потреба рослин у молібдені значно вища, ніж після внесення аміачних добрив. Крім того, під впливом молібдену аміак інтенсивніше використовується рослиною для утворення амінокислот і білків.

Молібден, як і марганець, бере участь в окисно-відновних реакціях і відіграє важливу роль у перенесенні електронів від субстрату, який окислюється, до речовини, яка відновлюється. Вважають, що молібден бере участь у вуглеводному обміні та в обміні фосфорних сполук, синтезі вітамінів і хлорофілу.

Суть методу. Молібден у рослинному матеріалі визначають роданідним методом. Метод заснований на відновленні молібдену хлоридом олова до Mo^{5+} , що дає з роданідом у кислому середовищі оранжево-червоне забарвлення. Залізо відновлюється у двовалентне, тому не заважає реакції. Роданід молібдену у водних розчинах малостійкий. Більш стійкий він у циклогексані, бутилацетаті, ізопропіл- і діетилефірі. Суміш толуолу і діетилефіру в співвідношенні 1:4 є оптимальною. Стабільність молібдено-роданідного комплексу залежить від кислотності середовища. Для підкислення розчину застосовують 4–5%-й розчин соляної кислоти. При низькій концентрації кислоти спостерігається занадто повільна поява забарвлення, при високій концентрації жовтогаряче забарвлення розчину бліде. Колір розчину визначають відразу ж після екст-

ракції. Оптичну щільність ефірного екстракту фотометрують проти розчину порівняння при синьому світлофільтрі (довжина хвилі 450–470 нм), використовуючи кювету з товщиною шару рідини 30 мм. Забарвлення розчину не змінюється протягом 30 хв.

Обладнання та реактиви. Фотоелектроколориметр; ділільні лійки; соляна кислота (550 мл концентрованої соляної кислоти (густина 1,19) розводять бідистильованою водою до 1 л); 5 н. розчин нітрату натрію (425 г нітрату натрію розчиняють бідистильованою водою до 1 л); 10%-й розчин хлориду заліза; 10%-й розчин роданіда калію; розчин хлориду олова (10 г SnCl_2 розчиняють 10 мл 20%-го розчину соляної кислоти і доводять бідистильованою водою до 500 мл. Розчин готують щодня); стандартний розчин молібдата амонію (0,2042 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ розчиняють бідистильованою водою і доводять до 1 л. 1 мл такого розчину містить 0,1 мг молібдену. Для одержання робочого стандартного розчину цей розчин розводять у 200 разів. 1 мл робочого стандартного розчину містить 0,5 мкг молібдену); діетилефір або суміш толуолу з діетилефіром.

Хід аналізу. 10 г сухого розмеленого рослинного матеріалу вміщують у фарфоровий тигель і ставлять у холодну муфельну піч. Озолюють спочатку при температурі 250–300°C і відкритих дверцятах муфеля. Потім муфель закривають і озолюють при температурі 500°C протягом 4 год. Після прожарювання в муфелі тигель охолоджують, приливають 2 мл концентрованої HNO_3 і ретельно перемішують скляною паличкою, змивають часточки, які прилипли до тигля, бідистильованою водою. Вміст тигля випарюють досуха на плитці, ставлять у муфель і знову прожарюють 15 хв при температурі 500°C. При наявності часточок вуглецю в золі обробку азотною кислотою з наступним прожарюванням повторюють. Золю охолоджують, змочують 5 мл 20%-го розчину HCl і обережно випарюють досуха на плитці, не допускаючи розбризкування і прожарювання золи. Знову приливають 20 мл 20%-го розчину HCl і при нагріванні розчиняють золу. Після охолодження розчин золи фільтрують у мірну колбу на 50 мл, обмивають стінки тигля й фільтр на лійці невеликими порціями бідистильованої води. Потім об'єм доводять водою до риски і перемішують.

5 мл розчину золи переносять у ділільну лійку, місткістю 100 мл. Додають туди 5 мл розчину соляної кислоти, 1 мл розчину нітрату натрію, 5 мл розчину роданіда калію, 5 мл розчину хлориду олова і 7 мл діетилефіру (або суміші толуолу з діетилефіром). Вміст лійки збовтують протягом 2 хв. Воду зливають, а прозорий екстракт оранжево-жовтого кольору (ефірну фазу) фотометрують проти розчину порівняння.

Паралельно проводять контрольний дослід. Для цього в ділільну лійку додають усі реактиви і проводять такі самі операції, як і з досліджуваними розчинами. Тільки спочатку замість зольної витяжки беруть 25 мл бідистильованої води. Таким чином робиться поправка на вміст молібдену в реактивах, а також досягається принцип єдиної різниці під час проведення аналізу. Цей розчин є розчином порівняння.

Щоб визначити концентрацію молібдену в досліджуваному розчині, будують калібрувальний графік. Для цього піпеткою переносять у ділільні лійки 0,1; 2; 3,5 і 10 мл робочого зразкового розчину молібдату амонію. Далі роблять так, як при аналізі досліджуваних зразків, фотометруючи проти розчину порівняння. Будують калібрувальний графік, відкладаючи на осі абсцис кількість молібдену (в мкг) у зразкових розчинах, а по осі ординат – значення оптичної густини.

Загальний вміст молібдену (Mo) в рослинному матеріалі, в міліграмах на кілограм сухої речовини, обчислюють за формулою:

$$Mo = \frac{a \cdot V}{m \cdot V_1},$$

де a – кількість молібдену, визначена за калібрувальним графіком, мкг; V – загальний об'єм витяжки золи, мл; m – маса наважки рослинного матеріалу, г; V_1 – об'єм витяжки золи, взятий для аналізу, мл.

Визначення вмісту цинку в рослинах дитизоновим методом

Цинк відіграє важливу роль в організмі рослин. Під впливом цинку підвищується загальний вміст вуглеводів, крохмалю та білкових речовин. Велике значення цинку в окисно-відновних реакціях дихання, у регулюванні синтезу АТФ, в обміні ауксинів та РНК.

Цинк позитивно впливає на жаростійкість рослин і формування зернівок пшениці в умовах суховіїв, де він сприяє нагромадженню у квітках органічних кислот як захисних речовин. Крім того, цей елемент підвищує ще й холодостійкість рослин.

За нестачі цинку порушується синтез білка і його вміст у рослинах зменшується. Це пояснюється тим, що за його нестачі в рослинах нагромаджуються амідри та амінокислоти, тобто розчинні азотні сполуки. Деякі ферменти активуються цинком, а деякі з них містять цей елемент, наприклад, карбоангідраза, що активує розкладання вугільної кислоти.

Вважають, що у разі нестачі цинку в рослинах порушується біосинтез вітамінів В і В₆, які відіграють важливу роль в утворенні триптофану, зменшується вміст аскорбінової кислоти, сухої речовини та хлорофілу в листках кукурудзи. Потреба рослин у цинку зростає з поліпшенням освітлення.

Вміст цинку в рослинах становить від 10 до 65 мг на 1 кг сухої речовини.

Суть методу. Метод заснований на утворенні забарвленого комплексного з'єднання цинку з дитизоном при $\text{pH} = 8,5$. Для екстракції використовують чотирихлористий вуглець.

Для запобігання шкідливої дії сторонніх металів необхідно застосовувати комплексоутворюючі реагенти. При $\text{pH} = 4\text{--}5,5$ тіосульфат натрію значною мірою запобігає взаємодії дитизона з міддю, ртуттю, сріблом, свинцем і кадмієм, не заважаючи реакції з цинком. В якості загального комплексоутворювача в аміачних розчинах при визначенні цинку застосовується також диетилдитіокарбамат натрію.

Розчин дитизоната цинку, забарвлений у червоний колір, фотометрують на фотоелектроколориметрі із зеленим світлофільтром (530 нм) не пізніше, чим через 15–20 хв після відмивання надлишку дитизоната.

Обладнання та реактиви. Фотоелектроколориметр; ділильні лійки; розчин цитрату натрію (500 г нейтрального цитрату натрію розчиняють при нагріванні в 1 л бідистильованої води); буферний розчин (272 г кристалічного ацетату натрію і 65 г льодяної оцтової кислоти розчиняють при нагріванні в 1 л бідистильованої води); розчин тіосульфату натрію (100 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розчиняють бідистильованою водою в мірній колбі на 200 мл).

Ці реактиви звільняють від забруднень у такий спосіб: 10 мг дитизона розчиняють у 100 мл чотирихлористого вуглецю при нагріванні і малими кількостями цього розчину екстрагують реактиви в ділильній лійці до появи зеленого забарвлення. Після цього реактиви екстрагують малими кількостями чистого толуолу до знебарвлення розчинів.

Розчин аміаку (до 1 мл аміаку (щільність 0,910) додають 199 мл води); дитизон (100 мл дитизона розчиняють при нагріванні в 500 мл чотирихлористого вуглецю. Отриманий розчин відфільтровують у ділильну лійку на 2 л, додають 1–2 мл розчину аміаку для одержання $\text{pH} = 8,5$ і збовтують протягом декількох хвилин. У лужному се-

редовищі розчин забарвлюється в жовто-червоний колір. Зливають із ділильної лійки чотирьохлористий вуглець, промивають вміст лійки 25 мл CCl_4 . Розчин підкислюють 30 мл 25%-го розчину соляної кислоти і додають близько 1000 мл толуолу (безбарвний). Для аналізу використовують екстрагований у толуолі дитизон. Водну частину розчину зливають з ділильної лійки. Розчин сульфід натрію (0,4 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 200 мл води).

Хід аналізу. Зважують 10 г сухого рослинного матеріалу і переносять у фарфоровий тигель. Вміщують тигель у холодний муфель і обвуглюють при відкритих дверцятах, підвищуючи температуру до 250–300°C. Потім муфель закривають, підвищують температуру до 500°C (до темно-червоного жару) і витримують при такій температурі протягом 4 год. Після повного озолення рослинного матеріалу тигель із золою охолоджують в ексикаторі. Потім додають у тигель 5 мл 20%-го розчину перегнаної HCl і обережно випарюють на закритій електричній плитці досуха, не допускаючи розбризкування маси й прожарювання залишку.

Для розчинення золи до залишку в тиглі додають 2,5 мл 20%-го розчину перегнаної HCl , 5 мл бідистильованої води, закривають тигель годинниковим скельцем і кип'ятять розчин 10 хв. Потім розчин без фільтрування переносять за допомогою лійки в мірну колбу на 50 мл. Залишки в тиглі змивають кілька разів бідистильованою водою в ту саму колбу. Розчин у колбі доводять бідистильованою водою до риски, перемішують і залишають для освітлення. Приготовлений розчин золи в колбі матиме 0,3 н. концентрацію. Залежно від досліджуваного матеріалу й вмісту в ньому цинку розчин золи розбавляють.

У ділильну лійку вносять 1 мл зольного розчину (при середньому вмісті цинку), додають 19 мл бідистильованої води, 2 мл розчину цитрату натрію, 5 мл буферного розчину і перемішують. Потім додають 3 мл розчину тіосульфату натрію і точно 15 мл розчину дитизона. Вміст лійки збовтують протягом 5 хв і водну фазу зливають. Додають у лійку 10–15 мл води, сильно струшують і воду зливають. Цю операцію повторюють 3 рази з додаванням щораз по 20 мл розчину сульфід натрію. Вода, що зливається третій раз, повинна бути прозорою. Після повного відділення водну фазу виливають з ділильної лійки. Розчин, забарвлений у червоний колір, фотометрують на електрофотокolorиметрі із зеленим світлофільтром (530 нм).

Виготовлення стандартної шкали. 0,4398 г $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 1 н. розчині H_2SO_4 і доводять бідистильованою водою до 1 л. З цього розчину беруть 10 мл, вміщують у мірну колбу на 500 мл і доводять об'єм водою до мітки. 1 мл такого розчину містить 2 мкг цинку.

З робочого розчину готують серію колб зі зростаючою концентрацією розчинів, для чого беруть 0,5; 1; 2; 5; 10 і 15 мл, вміщують у ділильні лійки і екстрагують цинк із розчину по описаній вище методиці.

Після фотокolorиметрування будують калібрувальний графік, на осі абсцис якого відкладають вміст цинку в кожному з об'ємів розчину, а на осі ординат – відповідну йому екстинкцію.

Розрахунок результатів аналізу проводять за формулою:

$$x = \frac{C \cdot y \cdot 1000}{m \cdot y_1},$$

де C – кількість цинку, що відповідає знайденій екстинкції, мг; m – наважка корму, що взята на озолення, м; y – об'єм, в якому розчинена зола, мл; y_1 – обсяг аліквоти, мл; 1000 – для перерахування на 1 кг.

Визначення вмісту міді в рослинному матеріалі

Мідь потрібна рослинам у невеликих кількостях (винос її з урожаєм культурних рослин становить десятки грамів із гектара), проте у разі її нестачі рослини гинуть ще на початку появи сходів.

Мідь входить до складу окислювальних ферментів (поліфенолоксидази, аскорбінооксидази, лактази, дегідрогенази), які мають велике значення в окислювальних процесах, що відбуваються в рослинах. Цей елемент підсилює інтенсивність дихання рослин.

Недостатня кількість міді в рослинах знижує активність процесів синтезу та призводить до нагромадження розчинних вуглеводів, амінокислот та інших продуктів розкладання складних органічних речовин. Мідь відіграє важливу роль і в процесах фотосинтезу: надає хлорофілу більшої стійкості. Характерною особливістю дії міді є те, що цей елемент підвищує стійкість рослин проти грибкових і бактеріальних захворювань.

Вміст міді в рослинах становить 3–15 мг на 1 кг сухої речовини.

Суть методу. Мідь є хромогенним елементом. Відомо багато органічних сполук, що дають із нею чутливі кольорові реакції. Для колориметричного визначення у більшості лабораторій як специфічний реактив на мідь використовують діетилдитіокарбамат натрію. Метод заснований на утворенні добре розчинного в неводних розчинах жовто-зеленого діетилдитіокарбаматного комплексу міді. Крім міді з діетилдитіокарбаматом реагують ще й інші метали.

Визначенню міді не заважають залізо, кобальт і нікель у кількостях до 10 мкг/мл, вісмут у кількості до 2 мкг/мл. Марганець заважає визначенню міді тільки в тому випадку, якщо його концентрація перевищує 0,5 мг/мл. Якщо вміст заліза перевищує 3 мг/мл, його вплив усувається додаванням розчину цитрату натрію. Осад або забарвлення з реактивом дають ще V, Mo, Ni і Co. Забарвлення екстрактів стійке в темряві. Максимум світлопоглинання діетилдитіокарбамата міді відповідає довжині хвилі 435 нм і лежить у видимій області спектра як для чотирихлористого вуглецю, так і для хлороформу. На фотоколориметрі оптичну щільність вимірюють із синім світлофільтром. Чутливість методу $2 \cdot 10^{-6}\%$.

Обладнання та реактиви. Фотоелектроколориметр; соляна кислота (густиною 1,15, перегнана, вільна від міді); сірчана кислота (густиною 1,84); аміак чистий (водний розчин готують перегонкою розчину NH_4OH); чотирихлористий вуглець (реактив повинен бути цілком безбарвним; не можна застосовувати гумові пробки); 1 н. розчин їдко-го натрію; 0,1%-й розчин діетилдитіокарбамата натрію (1 г діетилдитіокарбамата натрію розчиняють у колбі на 1 л 0,01 н. розчином NaOH); розчин цитрату натрію (500 г нейтрального цитрату натрію розчиняють у 1 л води при нагріванні); насичений розчин фосфату натрію; фенолфталеїн; бідистильована вода (звичайна дистильована вода часто містить мідь. Для перегонки краще використовувати апаратуру, що зроблена цілком із скла або кварцу).

Кращим способом перевірки чистоти реактивів є проба на вміст міді з діетилдитіокарбаматом натрію. Для цієї мети кислоти попередньо нейтралізують аміаком, призначеним для роботи, і отриманий розчин солі випробують на мідь. Проведення контрольного дослідів обов'язкове.

Хід аналізу. 10 г сухого розмолотого рослинного матеріалу вміщують у фарфоровий тигель, ставлять у муфельну піч і озолують із відкритими дверцятами при 250–300°C. Потім муфель закривають і продовжують озолення при температурі 500°C протягом 4 год. Золу охолоджують, змочують 5 мл 20%-го розчину перегнаної HCl і обе-

режно упарюють на електричній плитці, не допускаючи прожарювання й розбризкування залишку.

Потім до золи в тигель приливають 2,5 мл 20%-го розчину HCl, 5 мл бідистильованої води, накривають тигель кришкою і кип'ятять 10 хв, а потім охолоджують. Добутий розчин золи кількісно переносять у мірну колбу місткістю 50 мл, доводять до rischi бідистильованою водою і перемішують. Розчин буде 0,3 н. Після відстоювання в розчині визначають вміст міді.

Аліквотну частину солянокислого розчину (5–10 мл зольного розчину) вміщують у ділительну лійку на 100 мл, додають 4 мл розчину цитрату натрію, 1 мл розчину фосфату натрію, збовтують і нейтралізують аміаком до слабколужної реакції в присутності двох крапель фенолфталеїну.

У лійку додають 2 мл 0,1%-го розчину діетилдитіокарбамата натрію і 15 мл чотирхлористого вуглецю (або толуолу). Вміст лійки збовтують протягом 3 хв, додають 10 мл 1 н. розчину NaOH і знову збовтують 3 хв. Після відстоювання чотирхлористий вуглець зливають у суху колбу з притертою пробкою. Після 10-хвилинного стояння отриманий розчин чотирхлористого вуглецю з мідним комплексом колориметрують із синім світлофільтром при довжині хвилі 435–470 нм.

Приготування стандартної шкали. Наважка 0,1964 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (перекристалізованої солі або відібраних прозорих кристалів) розчиняють у 5 мл 0,1 н. розчину H_2SO_4 і потім бідистильованою водою в мірній колбі на 500 мл доводять цей розчин до мітки. 1 мл такого розчину містить 0,1 мг міді. Потім у ділительні лійки вносять 1, 2, 3, 4, 5 і 6 мл вихідного розчину $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. У них міститься відповідно 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 і 0,6 мг міді. Мідь у розчинах визначають так, як зазначено для аналізу солянокислого розчину золи зразка.

Після колориметрування будують калібрувальний графік, на осі абсцис якого відкладають показники екстинкції, а на осі ординат – вміст міді в об'ємі чотирхлористого вуглецю.

Вміст міді визначають за формулою:

$$x = \frac{C \cdot 1000}{m},$$

де x – вміст міді, мг/кг; C – кількість міді (за графіком), що відповідає отриманій екстинкції, мг; m – наважка, г; 1000 – для перерахування на 1 кг рослинного матеріалу.

Визначення сірки в ґрунті та рослинах (Р.Х. Айдинян, М.С. Іванова, Т.Г. Соловйов)

Суть методу. Готують суміш ґрунту або рослинного матеріалу з бертолетовою сіллю, яка в результаті нагрівання розкладається з виділенням атомарного кисню. Атомарний кисень окислює органічні сполуки сірки, перетворюючи їх у легкорозчинні сульфати. Останні визначають ваговим, колориметричним або полярографічним методами.

Реактиви: KClO_3 , чистий пісок; 30%-на H_2O_2 , HCl (густина 1,19); 0,1 н. розчин KCl, 10%-ний розчин BaCl_2 , розчин AgNO_3 (для якісної реакції на хлор).

Хід аналізу. Підготовка зразків до аналізу. З подрібненого ґрунту ретельно відбирають рослинні рештки, потім знову ґрунт розтирають у ступці. Чим дрібніший помел, тим краще відбувається спалювання. Особливо ретельно готують рослинний зразок. Наважка ґрунту з вмістом гумусу 4–5% не повинна перевищувати 1,5–2,0 г, наважка рослинного матеріалу – 0,5 г.

Окислення сірки. Окислення проводять у пробірках, довжина яких 18, а діаметр 2,5 см (краще брати пробірки з кварцу), в них поміщають наважку, 2 г KClO_3 і 8 г чистого піску і добре перемішують, обертаючи пробірку в горизонтальному положенні. Змішування відбувається краще, якщо спочатку перемішати наважку з тонко подрібненою бертолетовою сіллю, а потім ще раз перемішати з піском. Бертолетову сіль і пісок треба сипати по стінках, щоб знімались таким чином частинки, які пристали до стінок. Особливо старанно слід змішувати компоненти суміші при спалюванні рослинних зразків.

Кварцову пробірку за допомогою трубки, зігнутої під прямим кутом, з'єднують із звичайною пробіркою (№2). Пробірку №2 наповнюють більш ніж на половину дистильованою водою, до якої додають 1–2 краплі 30%-ного розчину H_2O_2 . Один кінець зігнутої трубки опускають до дна пробірки №2. Газ, який утворюється в другій пробірці, виходить крізь отвір, зроблений у пробці. Для рівномірного спалювання треба правильно розташувати пробірки. Суміш розміщують так, щоб вона тонким рівномірним шаром лягла по нижній стінці пробірки на $2/3$ її довжини. Потім пробірку закріплюють у штативі так, щоб кут нахилу був невеликий, це поліпшує умови спалювання. Спалюють суміш на сильному вогні газової горілки, починаючи нагрівання з кінця кварцової пробірки.

При бурхливому спалюванні (інтенсивне виділення бульбашок) горілку відводять убік. Для більш повного спалювання частинок, які пристали до стінок пробірки, пробірку №2 рухають з боку в бік, примушуючи переміщатись і кварцову пробірку. Спалювання продовжують доти, поки не припиниться спалахування та виділення бульбашок.

Спалювання (перехід сірки у сульфатну форму) триває не більше 10–15 хв.

Вилучення сірки. Після спалювання з пробірки №2 переливають рідину, підкислену 2–3 краплями HCl , в охолоджену кварцову пробірку. Її вміст добре перемішують склянкою паличкою, потім фільтрують через лійку з щільним фільтром. Туди ж переносять гарячою дистильованою водою весь осад. Якщо аналізують ґрунт з високим вмістом гіпсу, треба в процесі фільтрування добавляти в пробірку додатково 2–3 рази по 1 краплі HCl . Осад промивають 0,1 н. розчином KCl , поки не набереться 250–300 мл фільтрату. Не можна промивати лише дистильованою водою, оскільки у фільтрат можуть потрапити дрібні частинки. В інших випадках промивають лише дистильованою водою. Якщо у фільтраті з'являється каламуть, то його нагрівають і фільтрують крізь новий фільтр.

Коли в рослинному зразку залишаються окремі чорні неспалені грудочки, вміст пробірок №1 і №2 разом з піском переносять у фарфорову чашку, туди додають 0,2 г KClO_3 , додають кілька крапель HCl і випаровують на водяній бані, повторюючи цю операцію кілька разів (або обробляють 1–2 рази 2–3 мл 30%-ним H_2O_2). Осад фільтрують доти, поки не набереться більше від зазначеного об'єму фільтрату.

Визначення сірки після її вилучення. Уся сірка після окислення перебуває у фільтраті у вигляді іонів SO_4^{2-} . Їх визначають ваговим, об'ємним або колориметричним методом.

Класичний ваговий метод. Фільтрат разом з промивною рідиною підкислюють 5–6 краплями HCl (густина 1,19), випаровують, доводячи розчин до кипіння, доливають 4–10 мл 10%-ного розчину BaCl_2 (залежно від вмісту сірки). Розчин з осадом залишають у теплому місці на 4 год (краще до наступного дня), потім фільтрують крізь щільний беззольний фільтр. Осад і фільтр промивають гарячою водою. Останні порції промивної води перевіряють на повноту осадження, додаючи 1–2 краплі розчину AgNO_3 (припустима лише ледь помітна опалесценція). Осад разом з фільтром переносять у за-

здалегідь зважений тигель, просушують, а потім прожарюють у муфелі при температурі 450–500°C.

Вага осаду, помножена на коефіцієнт 0,1373, 0,3430 або ж на 0,4115, дає відповідно вагу сірки, SO_3^{2-} або SO_4^{2-} у наважці.

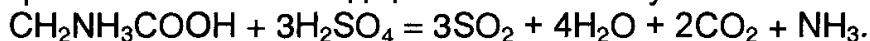
Роздільне визначення органічної та мінеральної сірки. Визначення органічної та мінеральної сірки проводять у такій послідовності.

Наважку повітряно-сухого ґрунту (від 3 до 5 г) промивають на лійці крізь зважений фільтр (блакитна стрічка) декантацією 0,2 н. розчином KCl, аж поки зникне реакція на SO_4^{2-} . Так з ґрунту вилучають мінеральну сірку. Залишок ґрунту з фільтром висушують при 45–50°C протягом 1,5–2 год, а після охолодження в ексікаторі зважують, ретельно перетирають і перемішують. Із залишку ґрунту беруть середню пробу 1–1,5 г, у якій визначають зв'язану сірку. Здобуті таким чином дані характеризують вміст сірки в органічній частині ґрунту. Мінеральну сірку розраховують за різницею між загальною кількістю сірки і кількістю її в органічній речовині. Цей спосіб придатний також для ґрунтів, в яких сірка міститься у вигляді гіпсу.

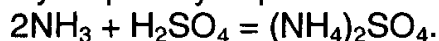
ВИЗНАЧЕННЯ ЯКОСТІ ПРОДУКЦІЇ РОСЛИННИЦТВА

Визначення вмісту білкового азоту в рослинах за методом Барнштейна

Суть методу. Білки здатні переходити в нерозчинний у воді стан і відокремлюватися від інших азотистих сполук рослин. Значна кількість білків зсідается і переходить в осад при нагріванні. Більш повно і швидко білки випадають в осад під дією солей і гідроксидів важких металів. За методом Барнштейна білки осаджують основною сіллю сульфату міді ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$). Відмитий від солей і розчинних сполук азоту осад білка озолують за методом К'ельдаля. Амінокислоти, які утворюються при гідролізі білка, окислюються до органічних кислот з відщепленням аміаку:



Із сірчаною кислотою аміак утворює сульфат амонію:



Вміст білкового азоту визначають за методом К'ельдаля. За вмістом білкового азоту обчислюють вміст білка в рослинах.

Прилади та реактиви. Апарат К'ельдаля або Серенєва; 6%-й розчин сульфату міді (60 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розчиняють в 1 л дистильованої води), 1,25%-й розчин їдкого натру (12,5 г NaOH розчиняють у невеликій кількості дистильованої води і доводять об'єм до 1 л); 10%-й розчин хлориду барію; сульфат калію; 0,1 н. розчин сірчаної кислоти; 40%-й і 0,1 н. розчини їдкого натру, селен і цинк у гранулах.

Хід аналізу. 0,5–1 г подрібненого повітряно-сухого рослинного матеріалу (0,5 г насіння або 1 г соломи чи сіна) зважують на аналітичних (торсійних) вагах і переносять у хімічний стакан на 150–200 мл. При аналізі свіжого рослинного матеріалу (коренеплоди, листя) масу наважки збільшують до 4–6 г.

Орієнтовно необхідну масу проби для аналізу відважують на технічних вагах. Повітряно-сухий рослинний матеріал зважують у пробірці, яку підвішують над чашкою вагів, у бюксі або на годинниковому скельці. Свіжий матеріал зважують у фарфоровій чашці. Точну масу проби знаходять за різницею маси тари з рослинним матеріалом і маси тари без рослинного матеріалу.

У стакан приливають 50 мл води і суміш нагрівають до кипіння. Якщо рослинний матеріал містить багато крохмалю, то нагрівають лише 10 хв при температурі 40–50°C, щоб уникнути клейстеризації крохмалю, який ускладнює фільтрування. Не охолоджуючи розчину, у стакан наливають 25 мл 6%-го розчину CuSO_4 , а потім при помішуванні невеликими порціями приливають 2,5 мл 1,25%-го розчину NaOH . При взаємодії цих двох розчинів утворюється основна сіль сульфату міді $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, причому розчин не повинен бути лужним, оскільки в такому середовищі білки не випадають в осад. Утворенню лужної реакції заважає сульфат міді, який додають з надлишком. Реакцію розчину у стакані визначають за допомогою червоного лакмусового папірця. Розчин залишають відстоюватися на 1 год або до наступного дня. Білок випадає в осад у вигляді комплексу білкових молекул міді.

Рідину над осадом зливають за допомогою скляної палички на фільтр. Осад у стакані промивають гарячою водою декантацією кілька разів. Воду приливають невеликими порціями для разового перенесення на фільтр. Потім осад кількісно переносять на фільтр за допомогою промивалки і продовжують промивати доти, поки в останніх промивних водах не буде реакції на сульфат-іони SO_4^{2-} з хлоридом барію (не утворюється осад з BaSO_4). Відсутність реакції на сульфат-іони SO_4^{2-} свідчить про те, що білок повністю очистився від небілкових азотних речовин.

Фільтр з осадом разом з лійкою підсушують у сушильній шафі 1–2 год при 50–60°C доти, поки він не зніматиметься легко з лійки. Потім фільтр з осадом скручують у трубку і переносять у колбу К'єльдаля, приливають 20 мл концентрованої H_2SO_4 , вкидають кусочок (з горошину) парафіну, щоб запобігти спінюванню, і ставлять на електричну плитку або інший нагрівний прилад для озолення.

Після закінчення спінювання, яке спостерігається при недостатньо підсушеному фільтрі, в колбу додають каталізатор (селен), нещільно закривають лійкою або скляною пробкою і продовжують озолення при повільному кипінні (при бурхливому кипінні можуть бути втрати азоту). Щоб запобігти втратам від поштовхів при кипінні рідини, колбу закріплюють у похилому положенні.

Озолення продовжують до знебарвлення рідини в колбі. Темні часточки або бурі краплини на шийці колби після охолодження обережно змивають невеликою кількістю води у розчин і знову нагрівають до знебарвлення розчину. У колбу приливають невелику кількість дистильованої води (20–30 мл), збовтують і переносять у відгінну колбу приладу К'єльдаля, кілька разів (3–4) споліскуючи колбу К'єльдаля водою. Загальний об'єм рідини у відгінній колбі має становити не більш як половину їхнього об'єму.

У приймальну колбу з бюретки приливають 30–40 мл 0,1 н. розчину H_2SO_4 , додають 3–4 краплі Індикатора метилового оранжевого або метилового червоного і занурюють кінець трубки холодильника в розчин. У відгінну колбу додають 2–3 краплі фенолфталеїну, 1–2 гранули цинку і з мірного циліндра обережно по стінці колби приливають 80 мл 40%-го розчину NaOH , не змішуючи його з розчином. Колбу швидко закривають попередньо підігнаною пробкою краплевловлювача і злегка збовтують. Рідина у відгінній колбі набуває малинового кольору, потім з'являється синій осад, який швидко стає темним, що свідчить про лужну реакцію розчину. Включають нагрівні прилади і проводять дистиляцію аміаку доти, поки об'єм рідини у відгінній колбі зменшиться приблизно наполовину. Після 10–15 хв кипіння трубку холодильника виймають з розчину. Повноту дистиляції перевіряють за допомогою реактиву Несслера. Після закінчення дистиляції трубку обмивають із промивалки водою і виймають з приймальної колби. Залишок кислоти в приймальній колбі, яка не прореагувала з аміаком, відтитровують 0,1 н. розчином NaOH до зміни рожевого забарвлення на жовте.

Вміст білкового азоту (N_6), у відсотках на суху масу, обчислюють за формулою:

$$N_6 = \frac{(a - b) \cdot 0,0014 \cdot 100 \cdot 100}{m(100 - y)},$$

де a – кількість точно 0,1 н. розчину H_2SO_4 , яку наливо в приймальну колбу, мл; b – кількість точно 0,1 н. розчину $NaOH$, витраченого на титрування залишку кислоти, мл; m – маса наважки, г; 0,0014 – кількість азоту, яка відповідає 1 мл 0,1 н. розчину H_2SO_4 , витраченого на зв'язування аміаку, г; 100 – для перерахунку в відсотки; $100/(100 - y)$ – для перерахунку на суху масу; y – гігроскопічна волога, %.

Вміст білка (B) в рослинному матеріалі, у відсотках на суху масу, обчислюють за формулою:

$$B = N_6 \cdot K,$$

де N_6 – вміст білкового азоту, у відсотках на суху масу; K – коефіцієнт для перерахунку азоту на білок.

Коефіцієнт для перерахунку азоту на білок залежить, від вмісту азоту в білку насіння культури (табл. 4.5).

Коефіцієнт для перерахунку азоту на білок визначають, виходячи із вмісту азоту в білку насіння відповідної культури або вегетативної маси. Наприклад, вміст азоту в білку насіння кукурудзи 16,66%. Отже, 16,66 г азоту міститься в 100 г білка, а 1 г азоту – в X г білка:

$$X = \frac{1 \cdot 100}{16,66} = 6,0.$$

Таблиця 4.5

Коефіцієнт для перерахунку азоту на білок (для насіння)

Культура	Вмісти азоту і білка, %	Коефіцієнт для перерахунку азоту на білок
Гречка, кукурудза, квасоля	16,66	6,00
Вика, боби, овес, пшениця, жито, ячмінь	17,80	5,70
Льон, коноплі, бавовник, кунжут, соняшник, люпин	18,20	5,50
Для вегетативної маси і кормових культур	16,00	6,25

Визначення вмісту “сирого” протеїну (прискорений метод)

Суть методу. Метод ґрунтується на спалюванні наважки досліджуваного матеріалу в концентрованій сірчаній кислоті і наступному колориметричному визначенні вмісту азоту за допомогою реактиву Несслера.

Обладнання та реактиви. Фотоелектроколориметр; аналітичні терези; технічні терези; вакуум-насос Комовського; лабораторний млинок ЛМ-3; сито з отворами діаметром 1 мм; фарфорова ступка з товчачиком; електрична плитка; колби Ерленмейєра (з важкоплавкого скла); скляні лійки діаметром 3,5–4 см; мірні піпетки на 1, 2, 5 і 10 мл; хімічна склянка на 500 мл; гумова груша; рідинний дозатор; скляна пробірка; лійка Бюхнера №3; колба Бунзена на 500 мл; мірні колби на 50, 100, 250 мл; азбестова сітка; універсальний лакмусовий папірець; фільтрувальний папір; сірчана кислота (х. ч.) густиною 1,84 г/см; пергідроль; сульфат амонію (х. ч.); їдкий натр, 1 н розчин; їдкий калій; тартрат калію-натрію (сегнетова сіль), 50%-й розчин; дистильована вода;

реактив Несслера; карбонат калію; 1 н. розчин їдкого натру (40 г їдкого натру розчиняють дистильованою водою в мірній колбі на 1 л і доливають водою до мітки); 50%-й розчин сегнетової солі (500 г сегнетової солі розчиняють дистильованою водою в мірній колбі на 1 л і доливають водою до мітки); реактив Несслера (10 г йодиду ртуті та 5 г йодиду калію розчиняють у 50 мл води, розчиняють 20 г їдкого калію в 50 мл води; розчини змішують, зберігають у посудині з темного або оранжевого скла в темряві; після приготування розчину дають відстоятися протягом 2–3 діб; у реактиві Несслера допускається наявність осаду); стандартний розчин солі амонію (перекристалізують сульфат амонію, розчиняють його в гарячій дистильованій воді до одержання насиченого розчину, який швидко охолоджують у холодній воді; кристали, що випали, відфільтровують на лійці Бюхнера, використовуючи вакуум-насос Комовського, відфільтровані кристали кладуть на фільтрувальний папір, висушують до сталої маси на повітрі або у сушильній шафі при температурі 60°C); зважують 1,1816 г перекристалізованого сульфату амонію, розчиняють його в дистильованій воді в мірній колбі на 1 л і доливають водою до риски; із стандартного розчину готують робочий розчин, для чого відбирають 5 мл розчину в мірну колбу на 1 л і доливають водою до риски; з приготовленого робочого розчину готують другий робочий розчин, для чого відбирають 5 мл розчину, вміщують у мірну колбу на 250 мл і доливають дистильованою водою до риски; 1 мл розчину містить 0,005 мг азоту.

Побудова калібрувального графіка для визначення вмісту азоту. У 6 мірних колб на 50 мл вносять відповідно 1, 3, 5, 8, 10, 12, 15 мл робочого розчину сульфату амонію, доливають дистильованою водою приблизно до 45 мл, добавляють 2 мл реактиву Несслера, доливають водою до риски і старанно перемішують. Кожний з приготовлених розчинів у 1 мл містить відповідно 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,2; 1,5 мг азоту. Розчини колориметрують при синьому світлофільтрі (400 нм) у кюветі з товщиною шару 20 мм. Розчином порівняння є вода. Будують калібрувальний графік, відкладаючи на осі абсцис вміст азоту, на осі ординат – оптичну густину.

Вміст азоту визначають, використовуючи емпіричний коефіцієнт K , величину якого обчислюють за формулою:

$$K = \frac{\sum m}{(\sum \varepsilon)},$$

де m – маса азоту в 1 мл фотометрованого розчину, мкг; ε – оптична густина розчину.

В аналізі використовують дистильовану воду, що не містить аміаку. За наявності у дистильованій воді аміаку його видаляють кип'ятінням протягом 30 хв із додаванням карбонату натрію (1 г карбонату натрію на 1 л води).

Хід аналізу. Пробу досліджуваного зразка масою 20 г подрібнюють на лабораторному млинку і просіюють крізь сито з діаметром отворів 1 мм. Залишок подрібнюють ножицями, добавляють до просіяної частини зразка і пробу ретельно перемішують.

Наважку матеріалу масою 0,1 г або комбікорму масою 0,2 г зважують із точністю до 0,0001 г і вміщують у колбу Ерленмейєра на 100 мл. Доливають дозатором 100 мл бури, перемішують коловими рухами так, щоб суміш не потрапляла на стінки колби, і додають 1–2 мл пероксиду водню. Колбу ставлять на заздалегідь нагріту електроплитку, вкриту азбестовою сіткою, і нагрівають у витяжній шафі.

Мінералізацію наважки проводять до повного знебарвлення вмісту колби. З метою прискорення процесу спалювання добавляють пероксид водню. Для цього колбу знімають з електроплитки, охолоджують і добавляють 1 мл H_2O_2 . Потім колбу знову

нагрівають. Пероксид водню додають декілька разів. Спалювання вважається закінченим, якщо при інтенсивному виділенні білих парів рідина залишається безбарвною.

Колбу знімають з електроплитки, охолоджують до кімнатної температури і вміст кількісно переносять у мірну колбу на 100 мл, а для сировини з вмістом азоту понад 50% – у мірну колбу на 200 мл. Розчин у мірній колбі після охолодження доливають дистильованою водою до риски та перемішують.

З колби відбирають певний об'єм (залежно від вмісту азоту в досліджуваного зразку) розчину, переносять у мірну колбу на 50 мл і додають 10 мл води. При вмісті азоту в досліджуваному продукті до 16% відбирають 1 мл розчину, від 16 до 19% – 0,7 мл, понад 19% – 0,5 мл.

Надлишок сірчаної кислоти нейтралізують 1 н. розчином їдкого натру (близько 3,5–4 мл) до посиніння червоного лакмусового папірця або до рН = 7,5–8 за універсальним лакмусовим папірцем. У колбу доливають близько 45 мл води, 2 мл реактиву Несслера (піпетку до дна не опускають), доводять водою до риски і одержаний розчин колориметрують при синьому світлофільтрі в кюветі з товщиною шару 20 мм. Розчином порівняння є вода.

Якщо розчин при підготовці до колориметрування тьмяніє, то перед додаванням реактиву Несслера доливають 2 мл 50%-го розчину сегнетової солі.

Проводять контрольний ("холостий") аналіз на вміст азоту в реактивах (без наважки продукту) і обчислюють вміст "сирого" протеїну. Масу "сирого" протеїну, визначеного в контрольному аналізі, віднімають від маси "сирого" протеїну в досліджуваному зразку.

Вміст "сирого" протеїну обчислюють за формулою:

$$X = \frac{m V V_1 \cdot 100}{V_2 m_1 \cdot 1000000} \cdot 6.25,$$

де m – маса азоту, знайдена за калібрувальним графіком, мкг; V – об'єм розчину після озолення, мл; V_1 – об'єм розчину, взятого для фотометрування, мл; V_2 – об'єм розчину, взятого для визначення азоту, мл; m_1 – маса наважки, г; 6,25 – коефіцієнт для перерахунку вмісту азоту на білок (використовують при розрахунку вмісту "сирого" протеїну в комбікормах, дріжджах, рибному борошні, кормах тваринного походження і сухому молоці; для розрахунку вмісту "сирого" протеїну в інших видах сировини використовують такі коефіцієнти: 6,0 – для кукурудзи; 5,7 – для вики, бобів, гороху, пшениці, жита, ячменю; 5,5 – для льону, конопель, бавовнику, кунжуту, соняшника, люпину). Допустимі розбіжності результатів паралельних визначень – не більше 0,8% для комбікорму і сировини з вмістом "сирого" протеїну до 40%; 1% – для сировини з вмістом протеїну понад 40%.

Рекомендовані методики для визначення біохімічних показників якості мають низьку продуктивність внаслідок великих витрат часу, ручної праці та реактивів, недостатньої кількості висококваліфікованих спеціалістів-аналітиків. Тому останнім часом зростає інтерес до використання нових швидкісних методів аналізу.

Широкі перспективи відкриваються перед методом інфрачервоної спектроскопії, особливо при визначенні якості зернових, зернобобових та олійних культур.

Визначення білка (сирого протеїну) на приладі системи Кьельтек-Авто-1030-Аналізатор (фірми "Текатор", Швеція)

Ця методика призначена для визначення вмісту масової частки сирого протеїну в зерні, макусі, шроті, гірчичному порошку, які одержують за переробки олійних культур, а також розповсюджується на широкий асортимент зразків, до складу яких входить азот.

Під "сирим" протеїном розуміють сумарну кількість азоту, який визначають методом К'ельдаля з подальшим перерахунком на білок. Метод К'ельдаля включає три основні етапи: дигерування, дистиляцію та титрування.

Суть методу. Визначення азоту ґрунтується на дигеруванні органічної речовини сірчаною кислотою в присутності каталізатора.

Весь азот, який при цьому вивільнюється, переходить в сульфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Останній у лужному середовищі виділяє аміак, який в результаті парової дистиляції відганяється в прийомну колбу з борною кислотою та змішаними індикаторними добавками.

Заключною процедурою вимірювання є титрування з використанням стандартного розчину кислоти і завершенням процесу за зміною кольору індикатора.

За кількістю аміаку визначають вміст азоту. Шляхом множення знайденої кількості азоту на відповідний коефіцієнт розраховують вміст білка ("сирого" протеїну).

Підготовка проби для проведення визначення. Зразки зерна (20–50 г) розмелюють на млинку "Циклотек" (діаметр отворів сита 0,8–1,0 мм), висушують у сушильній шафі протягом чотирьох годин за температури 100–105°C. Охолоджують в ексікаторі, нижній відділ якого заповнений шматочками прожареного хлористого кальцію.

Наважки беруть на аналітичних або торзійних вагах в двократній повторності. В пробірки з наважками додають близько 0,7 г каталізатора та 12 мл конц. сірчаної кислоти на 1 г досліджуваної речовини.

Суміші дають деякий час постояти, щоб наважка рівномірно просякла кислотою.

Спалюють зразки на приладі для спалювання за К'ельдалем виробництва фірми "Текатор" – дигестері із вмонтованими терморегулятором і центровим дисплеєм.

Пробірки вставляють у гнізда дигестера, накривають секційною кришкою з витяжним пристроєм у комплекті з водяним аспіратором, закривають тепловими заслінками.

Спалюють за температури $420 \pm 10^\circ\text{C}$ протягом 2–3-х годин (залежно від вмісту протеїну в зразках) до появи чистого (без жовтого відтінку) зелено-голубого забарвлення, яке зникає після охолодження. (За використання пігулок "Кьелтабз" голубуватий колір після охолодження не зникає).

Слід звернути увагу на те, що на початковій стадії дигерування, коли проходить бурхливе виділення газоподібних продуктів внаслідок високої швидкості реакції з кислотою, перші 5–10 хв витяжний блок має працювати в режимі максимальної швидкості струменя води. Потім затрати води слід зменшити (1,5 л/хв), щоб на наступних етапах дигерування парів кислоти залишалися в пробірках. Для мінімалізації випаровування кислоти в навколишнє середовище важливо понизити ступінь аспірації до потрібного рівня.

Крім того, при тривалому спалюванні та бурхливому кипінні речовини з сірчаною кислотою в присутності селену, який входить до складу каталізатора, можливі втрати молекулярного азоту.

Спалені зразки охолоджують до 50°C, пробки обполіскують дистильованою водою і в пробірки додають ще приблизно по 60 мл дистильованої води, після цього проба готова для визначення.

Пробки на секційній кришці мийуть спочатку звичайною водою, обполіскують дистильованою, злегка підсушують і накривають наступну партію пробірок.

Обладнання та реактиви. 0,1 н. розчину соляної кислоти (готують із фіксаналу); 40% розчину гідроксиду натрію (зважують $400 \pm 0,001$ г лугу, переносять у фарфоровий стакан, поступово додають 600 см³ дистильованої води, суміш постійно перемішують скляною паличкою); приготування каталізатора (зважують $2 \pm 0,001$ г металічного селену, наважку переносять у ступку і розтирають її до стану порошку; потім зважують $10 \pm 0,001$ г сірчаноокислої міді та $100 \pm 0,001$ г сірчаноокислого калію; ці наважки переносять у ступку з розтертим селеном, суміш ретельно перемішують, розтирають, просіюють через сито ($d=0,5$ мм); одержаний каталізатор зберігають у скляному посуді з притертою пробкою); 0,1% розчину бромкрезолового зеленого (в скляний стаканчик (на 100 мл) переносять наважку $0,1 \pm 0,001$ г індикатора бромкрезолового зеленого, додають 50 мл етилового спирту, перемішують скляною паличкою до повного розчинення індикатора; розчин із стаканчика переносять у мірну колбу місткістю 100 мл; стаканчик споліскують спиртом і знову розбавлений розчин переносять у колбу; об'єм мірної колби доводять спиртом до мітки); 0,1% розчину метилового червоного (розчин метилового червоного готують так, як і розчин бромкрезолового зеленого, тільки замість бромкрезолового, береться наважка $0,1 \pm 0,001$ метилового червоного); розчин борної кислоти з індикаторами (зважують $100 \pm 0,001$ г борної кислоти; наважку переносять у бутель на 10 л (перед цим готують 10 л дистильованої води, яку необхідно прокип'ятити протягом 15 хв); у бутель з борною кислотою додають 5–6 л гарячої (70°C) дистильованої води і ретельно перемішують до повного розчинення наважки; потім додають 100 мл 0,1%-го розчину бромкрезолового зеленого і 70 мл 0,1%-го розчину метилового червоного; розчин у бутелі доводять водою до мітки, перемішують).

Коригують 1%-ну борну кислоту за такою методикою.

У прийомну колбу з бутеля відбирають 25 мл розчину борної кислоти, додають 100 мл дистильованої води. Якщо розчин у колбі червоного кольору, його титрують 0,1 н. розчином гідроксиду натрію до нейтрального сірого забарвлення.

Підраховують об'єм розчину гідроксиду натрію, необхідного для коригування розчину борної кислоти в бутелі на 10 л за формулою:

Кількість 0,1 н. лугу = кількість мл титранту \times 40.

Додають знайдену кількість лугу до розчину борної кислоти, ретельно перемішують.

Готовий до використання розчин борної кислоти з індикаторами має бути темно-зеленого кольору.

Концентрація титранту. Для досягнення точних результатів аналізу на вміст у зразках азоту, протеїну необхідно бути абсолютно впевненим у вірній концентрації соляної кислоти (HCl), тому що це може призвести до грубих помилок.

Як стандартну речовину за визначення концентрації титранту використовують карбонат натрію.

Приблизно 10 г безводного карбонату натрію (Na_2CO_3) висушують протягом 2 год за 200°C.

Після охолодження в ексікаторі зважують 0,4 г стандартної речовини на аналітичних вагах. Наважку (W_1) переносять у прийомну колбу, додають 40 мл дистильованої води та 10 крапель змішаного індикатора (0,1 г бромкрезолового зеленого і 0,1 г метилового червоного в 100 мл етанолу). Титрують до рожевого забарвлення. Кількість використаних см³ – А. Прокип'ятити цей розчин протягом декількох хвилин, швидко охолодити водогінною водою до кімнатної температури. Продовжують титрування до

наступної зміни кольору на рожевий (об'єм A_2), процедуру повторюють ще раз (об'єм A_3):

$$\text{Молярність (M)} = \frac{18,870 \cdot W_1}{A_1 + A_2 + A_3}.$$

Концентрація має бути визначена з точністю до четвертого знаку після коми, наприклад, 0,1000 M.

Карбонат натрію зберігають в ексикаторі у скляному посуді з притертою пробкою.

Дистиляція для перевірки рівня відновлення дистиляційного блоку використовують стандартну речовину – сульфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ з чистотою щонайменшою 99,5%, молекулярною масою – 132,14 г/моль.

Висушений протягом 4-х годин при 102°C сульфат амонію зберігають в ексикаторі.

Процент азоту в сульфаті амонію (99,5%) = 21,09. Дистилують у пробірці 0,15 г сульфату амонію:

$$\% \text{ азоту} = \frac{(\text{мл} - \text{контроль}) \cdot N \cdot 0.401}{\text{грам зразку}},$$

де N – нормальність титранту з точністю до четвертого знаку після коми.

$$\% \text{ відновлення} = \frac{\text{Реальний \% азоту}}{21,09} \cdot 100.$$

За використання солі амонію з іншим ступенем чистоти, наведені вище розрахунки необхідно скоригувати.

Обладнання: шафа витяжна; шафа сушильна електрична з регулюванням температури та підтримкою (100–105°C); ваги лабораторні, класу точності 2 з найбільшою границею зважування 200 г, або інші ваги з таким же класом точності; електроплитка побутова; термометр контактний з рухомими робочими контактами типу ТПК-4П-163 450–500°C; млинок лабораторний ЛЗМ або іншого типу з числом обертів не менше 5000 хв; сита №1, 0,8, 0,5; сито з розміром отворів 0,25 мм із набору лабораторних сит; бюкси металічні з кришкою висотою 20 мм і діаметром 48 мм; колби.

Хід аналізу. Перед початком роботи на приладі перевіряють готовність всієї системи до запуску:

1. Спочатку необхідно впевнитися, що генератор пари порожній (для цього відкривають бокову панель зліва). Потім перекривають дренажний кран на задній панелі (ставлять його у вертикальне положення).

2. Піднімають до упору захисну прозору шторку. Віджимають тримач, ставлять у гніздо пусту пробірку (якщо вона там ще не стоїть), опускають шторку.

3. Перевіряють наявність реактивів у всіх ємностях приладу.

4. Відкривають кран подачі холодної води з водопроводу.

5. Включають вилку в мережу, натискають клавішу "POWER", на дисплеї висвічується напис "HELP".

6. Впевнитися, що в ємності з титрантом відсутні бульбашки повітря. Якщо вони там є, то їх обов'язково необхідно позбавитися.

В ручному режимі поршнем бюретки з титрантом можна керувати за допомогою клавіші "TITRANT".

При відкритті захисної шторці натискають клавішу "TITRANT" догори, доки поршень бюретки не зупиниться у верхньому положенні, витискуючи кислоту в ємність із титрантом. (При відкритті захисної шторці бюретка з'єднана через трійний клапан із ємністю, в якій знаходиться титрант).

Натискають клавішу "TITRANT" донизу, кислота заповнює бюретку.

Процедуру повторюють до того часу, поки бюретка не звільниться від бульбашок повітря.

Потім закривають захисну шторку і натискають клавішу "TITRANT" догори, кислота виливається знизу в титрувальну ємність. (При закритій захисній шторці бюретка з'єднана з ємністю для титрування).

7. Натискають клавішу "AVTO" догори і відкривають захисну шторку. Бюретка заповниться автоматично, після цього загориться лампочка "cycle over".

8. Відключають "AVTO". Натиснути клавішу донизу.

9. В ручному режимі перевіряють відсутність бульбашок повітря в ємності з гідроксидом натрію.

Пробірка має бути в гнізді, захисна шторка закрита, бокова панель відкрита:

а) натискають клавішу "ALKALI", насос робить один оберт. Процедру повторюють до того часу, поки луг не почне поступати в пробірку, а трубка звільниться від бульбашок повітря;

б) відмірюють 25 см³ дистильованої води, виливають в пробірку, роблять позначку рівня води в пробірці.

Виливають воду, пробірку ставлять у гніздо, закривають захисну шторку, натискають клавішу "ALKALI". При правильній роботі насосу в пробірку за один оберт має поступати 25 мл розчину луку (стандартна подача). Насос можна відрегулювати на максимальну подачу – 50 мл, за допомогою гайки, яка знаходиться на ньому.

В автоматичному режимі насос може робити 2–3 стандартні подачі луку.

10. Перевіряють систему поглинаючого розчину (буферного).

Аналізатор розрахований на використання поглинаючого розчину зі змішаними індикаторами (бромкрезоловим зеленим і метиловим червоним в 1%-му розчині борної кислоти).

В ручному режимі подача поглинаючого розчину в ємність для титрування здійснюється за допомогою клавіші "RECSOL". Рекомендований об'єм – 25 мл.

а) пробірка в гнізді, захисна шторка закрита, натискають клавішу "RECSOL", розчин має поступати в ємність для титрування;

б) забирають пробірку із гнізда, закривають захисну шторку, натискають клавішу "STEAM" догори, таким чином перекривають дренажний клапан під титраційною ємністю;

в) відмірюють 25 мл дистильованої води, виливають в ємність для титрування, роблять позначку рівня води (як раз під початком звуження ємності);

г) вимикають клавішу "STEAM", відкривають захисну шторку, натискають клавішу "AVTO" догори. Після того, як засвітиться лампочка "Cycle Over", шторку закривають, ємність автоматично заповниться поглинаючим розчином. Спостерігають відповідність рівня розчину в ємності для титрування (25 мл). Об'єм регулюється гайкою на насосі. За збільшення чи зменшення об'єму перевірку повторюють, починаючи з п.10 (б).

11. Перевірка дистиляційного об'єму. Дистиляція автоматично зупиниться, коли поверхня рідини в ємності для титрування опуститься нижче рівня стрижнів. Передній стрижень для програми К'ельдаль, задній – для програми "ДД". Середній, контрольний, має бути в найнижчому положенні:

а) генератор парів пустий, клавіша "STEAM" вимкнена, пробірка в гнізді, захисна шторка відкрита;

б) натискають клавішу "AVTO" догори, засвічується лампочка "Cycle Over";

в) вибирають програму і закривають захисну шторку;

г) відміряний контрольний об'єм дистильованої води через лійку виливають в ємність для титрування;

г) якщо рівень рідини досяг контрольних стрижнів, дренажний клапан під ємністю відкриється через декілька секунд;

д) якщо стрижні дуже високо чи низько, їх регулюють, підганяють під програму К'ельдаля в "ДД".

Пропоновані об'єми: для К'ельдаля – 75–100 мл для "ДД" – 125–150 мл.

12. Перевірка генерації парів:

а) впевнитися в тому, що дренажний клапан подачі води в генератор закритий. Кран подачі холодної води з водогону відкритий. Пробірка в гнізді, шторка закрита;

б) у ручному режимі натискаємо клавішу "STEAM" догори. Розчин із ємності з електролітом має поступати у верхню прозору ємність над апаратом самопливом;

в) відкриваємо клапан подачі води і спостерігаємо за індикатором парів;

г) як тільки стрілка індикатора почне рухатись, перекривають подачу води на декілька секунд.

Якщо індикатор зупиниться у нижній частині чорного поля, клапан відкриваємо знову, поки стрілка індикатора не зупиниться у верхній частині чорного поля, клапан закривають;

г) зазвичай через хвилину вода закипає і пари та гаряча вода з'являються в пробірці;

д) вода, яка конденсується, буде заповнювати ємність для титрування до контакту із стрижнями. Потім дренажний клапан відкривається (поки ємність звільниться від води) і знову закривається. Це буде повторюватись до того часу, поки включена клавіша "STEAM";

е) система прогривається 5–10 хв, після цього натискають клавішу "STEAM" донизу, процес зупиняється.

Прилад готовий до проведення аналізу.

У ручному режимі натискають шість разів на клавішу "RECSOL", таким чином звільняють систему подачі поглинаючого розчину в титрувальну ємність від бульбашок повітря.

Прилад працює за заданою програмою.

Для одержання на дисплеї результатів аналізу безпосередньо в% протеїну (білка) в програму приладу вводять постійний коефіцієнт і поправку на показники холостих дослідів за дистильованою водою.

Для цього на передній верхній панелі виставляємо на табло "B" – 1000, на табло "BLANK" – 00.

У пробірку відміряють 20 мл дистильованої води. Піднімають захисну шторку і ставлять пробірку в гніздо. Клавішу "AVTO" натискають догори. Засвічується лампочка "Cycle Over", шторку опускають. Дистиляція і титрування вмісту пробірки проходить автоматично. Процедуру повторюють декілька разів до встановлення постійного значення холостих дослідів.

Кожного разу, якщо B=1000, A=0000, BLANK=00 дисплей висвічує (мл) незалежно від маси зразка.

Встановлюють константу "BLANK" на це значення, наприклад, 00–99 мл результати будуть скориговані під значення "BLANK".

Крім цього, перед дослідженням кожної партії зразків, має аналізуватися повний хімічний контрольний зразок, щоб компенсувати будь-який внесок реактивів, які використовуються.

Контрольні зразки мають оброблятися аналогічно зразкам, які досліджуються. У нашому випадку має дигеруватися зразок, до складу якого входить 0,7 г каталізатора змішаного ($K_2SO_4:CuSO_4:Se = 100:10:2$) і 8 мл концентрованої сірчаної кислоти.

Після цього кнопками на табло "B" вводять у програму постійний коефіцієнт, який дорівнює:

$$B = \frac{N \cdot 0.014 \cdot 100 \cdot K}{H},$$

де N – нормальність соляної кислоти з точністю до четвертого знака; 0,014 – г-екв. азоту; H – наважка зразка, г; K – коефіцієнт переведення азот-протеїн (6,25; 5,7, залежно від зразка).

На табло "BLANK". Кнопочками вводять показники холостого титрування, два знаки після коми.

Якщо є поправка на повний хімічний контрольний зразок, то:

$$B = \frac{(T - B)N \cdot 0.014 \cdot 100 \cdot K}{H},$$

де T – об'єм титрування для зразка, мл; B – об'єм титрування для контролю, мл.

Після виконання всіх процедур, які описано вище, переходять до аналізу зразків.

Підіймають захисну шторку, пробірку з розчином зразка з'єднують з дистиляційною головкою, надівають на корок, фіксують тримачем з підпорою чашечкою (гніздом).

Опускають захисну шторку аналізатора, тим самим включають робочий цикл, при якому автоматично в пробірку поступає 25 чи 50 мл (залежно від режиму "МІКРО-МАКРО") 40%-го луку та 25–30 мл поглинаючого розчину в ємність для титрування.

Паровий клапан відкривається і пари із генератора проходять через тифлонову трубку в пробірку зі зразком (йде відгонка парами). В результаті взаємодії сульфату амонію з лугом виділяється аміак.

Звільнений газ (NH_4) разом з парами проходить через конденсатор, охолоджується, поступає в титрувальну колбу і поглинається розчином борної кислоти зі змішаним індикатором.

Одночасно з дистиляцією іде процес титрування, яким "керує" мікропроцесор (фотоелектричний сигналізатор). Індикатор у ємності для титрування постійно міняє колір із зеленого на червоний, суміш інтенсивно перемішується мішалкою, яка знаходиться в титрувальній камері. Коли рівень рідини в ємності для титрування досягне рівня контрольних електродів, мікропроцесор приймає рішення, чи відповідає колір розчину "кінцевому результату". Якщо це так, проходить компенсація доданого титранту (щоб досягти постійного об'єму дистиляції незалежно від кількості об'єму титранта). Сигнал з фотоприймача мікропроцесора подається на підсилювач, а потім – на цифровий індикатор. Після цього відкривається дренажний клапан і закривається паровий. Прилад автоматично відключає всі функції робочого циклу. Кінцевий результат висвічується на дисплеї.

Вимикання приладу:

- а) перекривають клапан подачі води в парогенератор;
- б) відкривають захисну шторку, знімають пробірку;
- в) вимикають клавішу "AUTO";
- г) вимикають клавішу "POWER";
- г') відключають прилад від мережі;
- д) відкривають дренажний клапан;
- е) закривають кран подачі холодної води;
- є) протирають всі пластикові частини;
- ж) заповнюють ємність для титрування дистильованою водою.

Профілактика приладу:

- а) щотижня очищують ємність із розчином електроліту для парогенератора;
- б) парогенератор промивають і заповнюють дистильованою водою;
- в) всі ємності очищують перед кожною новою заправкою реактивами.

Щоквартально:

1. Очищують:

- а) електроди парогенератора від накипу, для цього його заповнюють розчином лимонної кислоти концентрацією 125 г/л;
- б) дозатор подачі поглинаючого розчину;
- в) ємність для титрування (титрувальну камеру) та електроди дистиляційного рівня рідини;
- г) звільняють всі ємності від реактивів і промивають всю систему дистильованою водою.

2. Контролюють:

- а) об'єм подачі луку;
- б) об'єм подачі поглинаючого (буферного) розчину;
- в) дистиляційний об'єм;
- г) стан гумового корка на дистиляційній головці.

Примітка. Система контролю якості в "ТЕКАТОР АВ" сертифікована згідно зі стандартом ISO 9001 ЕК 29001 & В8 5750: частина 1:1987 р. Це означає, що як розробка, так і виробництво аналітичного обладнання проводиться згідно з чітко документованими процедурами. При виробництві обладнання вказані процедури використовуються як за складання, так і за тестування.

Визначення показників якості в зерні сільськогосподарських культур за допомогою "Infratek 1225"

Метод визначення показників якості за допомогою аналізатора "Infratek 1225" (фірма "Текатор", Швеція) поширюється на зерно пшениці, ячменю, кукурудзи, гороху, вівса, рису, жита, тритикале, сої насіння ріпаку. Робота "Infratek 1225" побудована на вимірюванні поглинання зразком електромагнітного випромінювання. Протягом аналізу основні компоненти зерна (протеїн, вода, жир та ін.) поглинають електромагнітне випромінювання в області ближнього інфрачервоного діапазону, тому зникає необхідність у підготовці зерна. Для аналізу використовують недроблене, необроблене протруйниками, регуляторами росту та іншими хімічними препаратами, зерно.

Метод відбору проб. Відбір проб для аналізу зерна за ГОСТ 13576.3–83. Маса взятої наважки для аналізу близько 250–350 г.

Підготовка приладу. "Infratek 1225" встановлюють у звичайному приміщенні, прилад вмикають в електромережу за 30 хв до початку аналізу.

До аналізатору приєднують принтер, заправлений папером. Після вмикання приладу проводиться автоматичне тестування комп'ютерної системи приладу і на дисплеї з'являється головне меню, яке дозволяє вибрати режим роботи:

Infratek main menu.

Select Analyze Set up Support

Cancel f₁ f₂ f₃ f₄ confirm

Analyze – ця функція використовується за стандартної експлуатації приладу "Infratek 1225". Вона дозволяє за вже існуючими прикладними моделями передбачити концепції різних компонентів невідомих зразків.

Для того щоб виконати аналіз, натискають клавішу "f₁", розташовану під надписом "Analyze" в головному меню. При цьому на дисплеї з'явиться наступне:

CALID: WH 00003 (Wheat) або CALID: Ba Barley

Select: next prev search

Cancel f₁ f₂ f₃ f₄ confirm

Для вибору необхідної моделі продивляються список встановлених зразкових моделей, натискаючи клавіші "f₁" та "f₂". Коли на екрані з'явиться потрібна модель, для виконання аналізу натискають "confirm".

Хід аналізу. Наважку дослідного зразка зерна (250–350 г) засипають у приймальну лійку (1) (рис. 4.3).

На початку аналізу проводиться контрольне сканування порожньої комірки. Потім відчиняються дверцята (2) і комірка заповнюється дослідним зразком. Після цього проводиться сканування першого субзразку і, обманене щіточками, розподільне колесо (7) повертається, звільняючи комірку від першого субзразку. Після аналізу останнього зразка колесо обертається, доки все зерно не опиниться у висувному ящику (8). Потім дверцята зачиняються і в приймальну лійку можна засипати наступний зразок. Кількість субзразків (частин), на які поділяють зразок зерна можна змінювати з клавіатури і через центральний комп'ютер. Процес аналізу триває близько 1 хв. Результати аналізу з'являються на дисплеї і виводяться одночасно на принтер.

Результати аналізу

Protein Moisture Gluten

(протеїн) (вологість) (клейковина)

12,4 11,5 25,1

Cancel f₁ f₂ f₃ f₄ confirm

Confirm: натискання цієї клавіші ініціює початок нового аналізу, на екран знову виводиться меню "Analyze". У приймальну лійку засипають новий зразок.

Важливо використовувати підходящу комірку для зразка. Для частинок меншого розміру потрібна більш коротка довжина оптичного шляху, тобто ширина комірки, а для більших частинок – довга. Комірка завширшки 18 мм використовується для ячменю, вівса, рису, жита, тритикале, пшениці, 30 мм – гороху, кукурудзи, сої, 6 мм – для насіння ріпаку (рис. 4.4).

Калібрування. Процес калібрування – це математична процедура, що дозволяє отримати модельні дані для одного конкретного компонента, тобто калібровочну модель.

Прикладна модель (пакет калібровочних моделей) може бути використана системою "Infratek 1225" для передбачення вмісту одного або декількох компонентів. Для цієї мети необхідно визначити початкові дані про хімічну будову зразка, що аналізується.

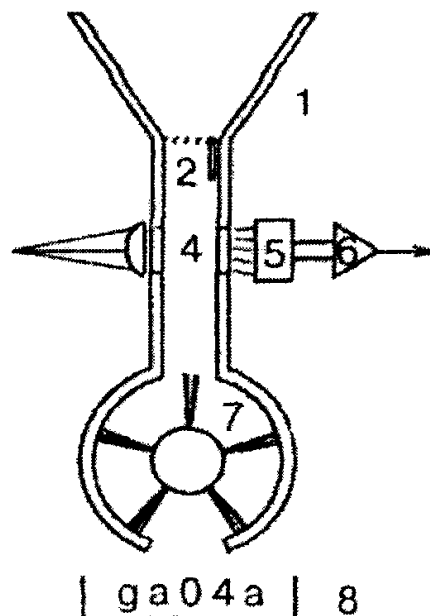


Рис. 4.3. Вимірювальний блок:

1 – приймальна лійка;

2 – дверцята; 3 – світловий промінь; 4 – комірка для зразка;

5 – детектор; 6 – підсилювач;

7 – колесо з щіточками;

8 – висувний ящик

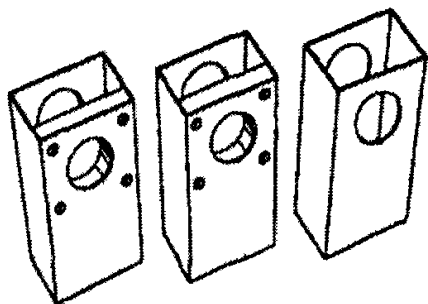


Рис. 4.4. Комірка для зразка з різною довжиною оптичного шляху

До початку сканування необхідно ввести назву компонентів та хімічні значення для зразків, які необхідно зв'язати зі спектром і провести сканування. Зразків з відомими хімічними значеннями для створення калібровочної моделі має бути близько 100.

За допомогою програмного забезпечення "Infratek 1225" потрібно опрацювати отримані спектри, одночасно пов'язуючи їх із хімічними даними.

Догляд за приладом. Всередині приладу при його очищенні не можна використовувати рідину, тільки щітки. Обдувати стиснутим повітрям можна тільки зовнішні частини приладу. За використання його всередині приладу існує ризик пошкодження оптичних лінз. Не можна торкатися лінз, їх можна лише протирати спеціальним папером, зволженим дистильованою водою.

Ця особливість жирів покладена в основу найбільш поширених їх визначення. Ефір, як і інші розчинники, при обробці ним рослинного матеріалу розчиняє не тільки жири, але і супроводжуючі їх речовини: жирні кислоти, стеарини, воски, деякі барвники тощо. Тому жир, екстрагований ефіром, називається "сирим".

Якість жирів змінюється в процесі зберігання: під дією кисню і ряду ферментів, особливо на світлі, жири псуються, гіркнуть. Вільні жирні кислоти, які виділяються при цьому, обумовлюють неприємний смак і запах. Кислотне число жирів при цьому підвищується. Для оцінки якості жирів використовують такі показники: кислотне число, йодне число, число омилення, перекисне число.

На сучасному етапі підприємства по переробці насіння соняшника приймають його за такими параметрами: вологість, домішки бур'янів, величина кислотного числа. Щодо величини кислотного числа насіння соняшнику поділяється на класи: вищий – 1,3 мг; I – 2,2 мг; II – 5,0 мг.

Визначення фракційного складу білків (за методом М.В. Козлова та М.М. Городнього)

У насінні та вегетативних органах рослин утворюються й накопичуються різноманітні групи білкових речовин. Білки утворюють складні комплекси з вуглеводами, ліпідами. Кожний білок характеризується не лише послідовністю окремих амінокислот у молекулі білка, а й кількісним співвідношенням амінокислот у білках. Фізико-хімічний стан білків у тканинах насіння та вегетативних органах залежить від ступеня рухливості і характеру зв'язку білків один з одним, із водою та з іншими речовинами клітин.

Білковий комплекс у рослинах представлений різними білками або групами білків, наявність яких зумовлена амінокислотним складом, структурою й станом зв'язку з іншими речовинами. Білки мають деякі важливі спільні властивості. Так, альбуміни насіння мають здатність розчинятися у воді та випадати в осад при ізоелектричній точці. Глобуліни розчиняються в нейтральних розчинах солей (5–10%-них) і випадвають в осад при діалізі.

Альбуміни – група білків, що розчиняються у воді. Альбуміни характеризуються високим вмістом лейцину, лізину, аспарагінової і глутамінової кислот. Глобулінами є фазеолін насіння квасолі, гліцидин насіння сої, віцилін гороху, едестин насіння конопель, туберин картоплі. Для здорового організму альбумін-глобуліновий коефіцієнт (А/Г-коефіцієнт) дорівнює 1,7–2,3 як у бульб картоплі. У тканинах людини найбільш розповсюдженим є лактоглобулін молока, фібриноген крові. Глобуліни містять більше гліцину і менше сірковмісних амінокислот.

Глобуліни – досить поширена група білків, розчинних у слабких розчинах нейтральних солей (у 4–10%-ному розчині NaCl або KCl). Глобуліни містять значну кількість гліцину.

Протаміни – група простих білків із характерним складом амінокислот, їх розчини мають лужні властивості. Білки розчинні у воді і не осаджуються при кип'ятінні.

Гістони – лужні білки, містять 20–35% лужних амінокислот.

Проламіни – група білків, розчинних у 70%-ному етиловому спирті. Знайдені в зерні злаків. Складають основну частку "сирої" клейковини пшениці та жита. Білки збіднені на лізин.

Глютеліни – група білків рослинного походження, які розчиняються в слабких лужних розчинах. До їх складу входить значна кількість глютамінової кислоти.

Суть методу. Визначення азоту альбумінів, глобулінів, гліадинів, глютелінів і нерозчинного залишку проводять із метою встановлення якості білка та харчової цінності продукції.

Білкові фракції послідовно екстрагують дистильованою водою (альбуміни), 5%-вим розчином K_2SO_4 (глобуліни), 60–80%-вим C_2H_5OH (проламіни) та 0,2%-вим $NaOH$ (глютеліни). Вміст окремих фракцій визначають спалюванням одержаних препаратів із наступним визначенням у них азоту за методом К'ельдаля або за допомогою реактиву Несслера.

Обладнання та реактиви. Центрифуга; фотоелектроколориметр; дистильована вода; 5%-ний K_2SO_4 ; 70%-вий етанол; 0,2%-ний розчин $NaOH$; концентрована сірчана кислота; хлорна кислота; металевий селен; реактив Несслера; 25%-ва сегнетова сіль (до 25 г сегнетової солі додають 75 мл дистильованої води); лакмусовий папірець; 20%-вий $NaOH$.

Хід аналізу. Визначення альбумінів і глобулінів. Наважку 1 г тонкоподрібненого зерна вміщують у ступку, додають битого скла, 5 мл 5%-ного K_2SO_4 і добре розтирають, після чого за допомогою розчину K_2SO_4 розтерту масу переносять у центрифужну пробірку на 15 мл (об'єм розчину в центрифужній пробірці має бути однаковий для всіх зразків і фракцій). Розчин у пробірці безперервно помішують склянкою паличкою (або збовтують на ротаторі) протягом 30 хв і центрифугують 15 хв при 1500–2000 об./хв. Закінчивши центрифугування, зливають верхній шар рідини в мірну колбу на 50 мл. До залишку в пробірці знову доливають 10 мл розчину K_2SO_4 і операції повторюють 5 разів. Останній раз у пробірку приливають не розчин солі, а дистильовану воду. Об'єм мірної колби доводять до риски розчином K_2SO_4 , перемішують і визначають вміст азоту.

Визначення вмісту проламінів. До залишку в пробірці додають 10 мл 70%-вого етанолу і, періодично помішуючи, залишають на 1 год. Далі центрифугують 10 хв при 2000 об./хв, верхній шар зливають у мірну колбу на 50 мл. Операцію здійснюють не менше 4 разів, розчин у мірній колбі розбавляють 70%-ним спиртом до риски, добре перемішують і визначають вміст азоту.

Визначення вмісту глютелінів. Закінчивши екстрагування проламінів, до залишку в пробірці додають 10 мл 0,2%-вого $NaOH$. Протягом 15 хв безперервно помішують склянкою паличкою, потім центрифугують при 2500 об./хв протягом 15 хв. Розчин зливають у мірну колбу на 50 мл. Екстрагування повторюють тричі, зливаючи кожний раз рідину в мірну колбу. Вміст колби доводять лугом до риски.

Визначення вмісту азоту нерозчинного залишку (білка строми). Нерозчинний залишок переносять із центрифужної пробірки в колбу для спалювання. Коли розчин у колбі стане зовсім прозорим, його переносять у мірну колбу на 200 або 250 мл, розбавляють водою до риски, добре перемішують і визначають азот за допомогою реактиву Несслера. 5 мл препарату переносять з колби на 250 мл у мірну колбу на 100 мл, розбавляють дистильованою водою приблизно на 3/4 об'єму, нейтралізують 20%-вим

розчином NaOH (використовуючи лакмус), додають 2 мл 25%-вої сегнетової солі, перемішують, приливають 2 мл реактиву Несслера, знову перемішують, розбавляють об'єм дистильованою водою до риски й розчин колориметрують.

Азот 1, 2 та 3-ї фракцій визначають так: із мірної колби на 50 мл беруть піпеткою 25 мл відповідної витяжки, переносять у колбу для спалювання, яку ставлять на киплячу водяну баню і випарюють. Приливають 10–15 мл концентрованої H_2SO_4 і залишають на ніч. Наступного дня додають селен і спалюють. Як тільки рідина в колбі світліє, до неї після охолодження додають 3–4 краплі $HClO_4$ і знову підігрівують. Через 5–10 хв розчин повністю знебарвлюється. Потім його переносять за допомогою дистильованої води в мірну колбу на 250 мл і проводять визначення азоту за реактивом Несслера.

Вміст азоту знаходять за формулою:

$$N = \frac{a \cdot 100}{m} \cdot \frac{100}{(100 - W)},$$

де a – концентрація азоту, знайдена за графіком, мг; m – розрахункова маса, мг; W – вологість рослинного матеріалу, %; $100/(100 - W)$ – коефіцієнт для перерахунку вмісту азоту на абсолютно суху речовину.

Визначення амінокислотного складу білків

Суть методу. Амінокислотний склад білків та вміст незамінних амінокислот – найважливіший показник харчової та кормової цінності рослинницької продукції. Перед визначенням амінокислотного складу білків необхідно провести їхній гідроліз, внаслідок чого в білках розриваються пептидні зв'язки й амінокислоти, що вивільнились, переходять у розчин.

Для гідролізу білків звичайно використовують соляну, сірчану та інші кислоти в достатньо високих концентраціях. Іноді проводять лужний чи ферментативний гідроліз. Найчастіше білок гідролізують 6 н. HCl при температурі 100–105°C протягом 20–24 годин. Якщо гідролізують невелику кількість білка, необхідно брати якнайбільше кислоти, оскільки чим більше співвідношення кислоти до білка, тим менше втрат при гідролізі.

При кислотному гідролізі білків у присутності вуглеводів або при нагріванні амінокислот із вуглеводами в присутності кислоти багато амінокислот розпадаються, і, крім того, значна частина їх витрачається на утворення темнозабарвлених гумінових речовин. Тому для гідролізу варто застосовувати лише добре очищені білкові препарати. Для гідролізу і визначення амінокислотного складу не можна брати вихідний рослинний матеріал (насіння, листя, корені) без попереднього вилучення білків, оскільки при цьому будуть спостерігатись грубі помилки у визначенні всіх амінокислот.

Температура, концентрація білків, об'єм кислоти та деякі інші фактори можуть впливати на кількісний вихід окремих амінокислот. Тому гідроліз білків необхідно проводити в суворо визначених умовах.

Обладнання та реактиви. Термостат із терморегулятором; скляні ампули для гідролізу; 6 н. HCl , 2 н. і 23,7 н. H_2SO_4 ; $NaNO_2$ 0,045%-вий; парадиметиламінобензальдегід.

Хід аналізу. На аналітичних вагах беруть наважки добре очищених препаратів білка в кількості 50 мг (± 1 –2 мг). Одночасно в цих же препаратах визначають вологість і вміст азоту. Наважки білка поміщають у скляні ампули і туди ж додають по 10 мл 6 н. HCl . Якщо маса отриманих білкових препаратів була менше 50 мг, відповідно змен-

шують об'єм кислоти. Ампули запаюють і ставлять у термостат із терморегулятором на 24 години. Температуру в термостаті підтримують у межах 103–105°C.

Протягом цього періоду вміст ампул 3–5 разів ретельно струшують, після закінчення гідролізу їх охолоджують, розкривають і вміст кількісно переносять у фарфорові чашки. Ампули кілька разів споліскують невеликими порціями дистильованої води. Чашки з гідролізатом ставлять на водяну баню у витяжну шафу і випарюють з вентилятором при температурі не вище 50°C. Після випарювання соляної кислоти в чашки додають невелику кількість дистильованої води і знову випарюють. Операцію повторюють 3–4 рази.

Після повного видалення соляної кислоти чашки охолоджують. У них додають по 4 мл 10%-вого ізопропілового спирту. Вміст чашок ретельно перемішують скляними паличками для повного розчинення амінокислот і переносять у маленькі центрифужні пробірки (мити чашки не можна). Центрифугують протягом 5–10 хв при 3–4 тис. об./хв для осадження гумінових речовин. Чисті розчини амінокислот зливають у маленькі пробірки, які щільно закривають пробками, заморожують у холодильнику і зберігають для кількісних визначень. Розчини можуть зберігатися в холодильнику кілька тижнів.

Кількісне визначення амінокислот у гідролізатах проводять таким же методом, як і при визначенні вмісту вільних амінокислот у рослинах. Об'єм розчину, що наноситься на одну хроматограму, повинен становити 0,1 мл. Хроматографію проводять у триразовому повторенні.

Визначення триптофану. При кислотному гідролізі триптофан руйнується. Його визначають без попереднього гідролізу білків.

Зразки білків масою 40–50 мг розчиняють при слабкому нагріванні в 5 мл 0,2 н. NaOH.

Реактив для визначення триптофану: до 8 мл 23,7 н H_2SO_4 додають 1 мл 2 н. H_2SO_4 , що містить 30 мг на 1 мл парадиметиламінобензальдегіду. Суміш охолоджують до 25°C і додають до неї 1 мл розчину білків, вміст пробірок перемішують і залишають на 12 год. Потім у пробірки додають по 0,1 мл 0,045%-вого розчину NaNO_2 і через 30 год визначають оптичну щільність розчинів, порівнюючи їх із контролями, на фотоелектроколориметрі чи спектрофотометрі при 600 нм. Для контролю замість розчину білка використовують воду. Аналогічно готують стандартні розчини триптофану. Після визначення їх оптичної щільності будують калібрувальний графік. Концентрацію триптофану в досліджуваних зразках білка знаходять за графіком.

Кількісне визначення вмісту вільних амінокислот

У рослин у вільному стані можна знайти до 100 різних амінокислот. Вміст вільних амінокислот не залишається постійним. Він змінюється залежно від дії зовнішніх факторів, загального стану рослини, спрямованості в них процесів обміну речовин. Амінокислотний склад листків та інших органів, а також абсолютний і відносний вміст окремих амінокислот можуть істотно змінюватися в залежності від віку рослин, температурного і світлового режимів, а також від умов живлення. Підвищення загального вмісту вільних амінокислот у рослинах і нагромадження великої кількості окремих амінокислот спостерігалось при недостатньому живленні рослин калієм, сіркою, кальцієм, магнієм, деякими мікроелементами (цинком, міддю, марганцем, залізом). На відміну від впливу інших елементів, нестача молібдену призводить до зниження кількості амінокислот і амідів у вегетативних органах рослин.

Вміст вільних амінокислот визначають для детального вивчення поживної цінності кормів і харчових продуктів, а також при дослідженні окремих ланок азотного обміну рослин.

Суть методу. Вільні амінокислоти екстрагують із вегетативних органів рослин спиртом, а з насіння – водою. Екстракти очищають і визначають у них вміст амінокислот хроматографією на папері.

Обладнання та реактиви. Спектрофотометр або фотоелектроколориметр; хроматографічна колонка; гомогенізатори; центрифуги; холодильник; обладнання для відгонки спирту під вакуумом; вакуум-ексикатори; водяні бані; чашки фарфорові; ступки; ділильні лійки; колби; склянки; лійки; пробірки градуйовані. Катіоніти КУ-2, Дауекс-50, Зео-карб-215, Зео-карб-225. Етиловий спирт 96, 80 і 75%-вий; ізопропіловий спирт 10%-вий; 1 н. HCl; ацетон; гліцерин; H_2SO_4 концентрована; 0,1 н. KOH; 0,1 н. і 0,2 н. NaOH; 6 н. NH_4OH ; хлороформ; метилцелосольв; 6 М H_3PO_4 . Цитратний буфер pH 5,0 (200 мл 1 н. лимонної кислоти змішують з 200 мл 1 н. NaOH і розбавляють водою до 1 л). Фосфатний буфер pH = 12,0 (500 мл 0,67 М Na_2HPO_4 + 500 мл 0,067 М NaOH).

Хід аналізу. Екстракція амінокислот. Наважки свіжих листків або вегетативних органів (по 5–10 г) фіксують киплячим спиртом і ретельно розтирають у ступці. Для кращого подрібнення суспензію зі ступок переносять у скляний гомогенізатор; ступку споліскують 80%-вим спиртом. У гомогенізаторі листки розтирають протягом 5–10 хв, після чого залишки клітин відокремлюють центрифугуванням при 2–3 тис. об./хв протягом 5 хв. Центрифугат зливають, а осад ще тричі екстрагують і гомогенізують з 80%-вим спиртом, відокремлюючи спирт центрифугуванням. У результаті такої обробки в екстракти переходять усі амінокислоти. Ці екстракти змішують і видаляють із них спирт.

Видалити спирт можна трьома способами: простим випарюванням у фарфорових чашках на водяній бані з вентилятором; випарюванням у вакуум-ексикаторі при кімнатній температурі і відгонкою спирту під вакуумом. Останні два способи мають переваги перед першим.

Крім амінокислот, у спиртовий екстракт переходять цукри, пігменти, багато мінеральних речовин і ін., тому перед хроматографуванням необхідно його очистити, оскільки ці сполуки перешкоджають розподілу амінокислот на хроматограмах. Для очищення екстракт пропускають через іонообмінник. Останній є синтетичним адсорбентом, здатним до обмінного поглинання катіонів чи аніонів. Відповідно до цього всі іонообмінники поділяють на катіоніти або аніоніти. Для очищення екстрактів амінокислот використовуються вітчизняний катіоніт КУ-2, а також іонообмінники іноземного виробництва – Дауекс-50, Зео-карб-215, Зео-карб-225 та ін.

Перед використанням іонообмінники необхідно активувати. Для цього 5–10 г іонообмінника струшують протягом 1–2 годин із 200–300 мл 1 н. HCl, після чого на фільтрі відмивають від кислоти дистильованою водою до нейтральної реакції. У результаті такої обробки катіоніт насичується іонами водню.

Після цього іонообмінник збовтують із водою і переносять у хроматографічну колонку, в нижню вузьку частину якої вставлений невеликий тампон із скляної вати. Довжина стовпчика 20–25 см, діаметр 1–1,5 см. Необхідно стежити, щоб у колонці між частками іонообмінника не було повітря, а під час роботи поверх іонообмінника в колонці повинен знаходитись шар води або розчину.

Отриманий розчин амінокислот розбавляють водою до об'єму 1 мл і пропускають через хроматографічну колонку зі швидкістю 1 мл за хвилину. При пропусканні розчину електронейтральні молекули (цукру та ін.) і аніони в колонці не затримуються, а амінокислоти та катіони адсорбуються іонообмінником, обмінюючись на іони водню. Колон-

ку промивають 30–40 мл води, і починають вимивання (елюювання) амінокислот. Їх пропускають через стовпчик 50 мл 6 н. NH_4OH із швидкістю ≈ 1 мл за хвилину. Потім колонку промивають 30 мл води.

Розчин амінокислот випарюють під вакуумом чи на бані до сухого стану, додають 15–20 мл води і знову випарюють для видалення залишків аміаку. Таке випарювання проводять тричі.

Описаний вище метод придатний для екстракції вільних амінокислот з листків, стебел, солом, коренів рослин. Однак, при роботі з об'єктами, що містять багато білків, у тому числі розчинних у спирті, екстракція амінокислот спиртом не проводиться. Якщо спиртом екстрагувати борошно, отримане з насіння, така витяжка буде містити поряд з амінокислотами велику кількість білків, які можуть негативно впливати на результати кількісного визначення амінокислот. Тому з насіння вільні амінокислоти екстрагують водою.

Наважки борошна (по 5 г), отримані з насіння, заливають 100 мл води в колбах, додають по 2 краплі толуолу і збовтують протягом 1 год. Суміш витримують у холодильнику 17–20 годин при температурі 4–5°C. Потім вміст колб центрифугують 5–10 хв при 4 тис. об./хв, рідину над осадом зливають, а осад екстрагують ще 5–6 разів із наступним центрифугуванням. У розчин переходять вільні амінокислоти. Екстракти змішують і випарюють під вакуумом на водяній бані з вентилятором до об'єму 50 мл. Температура екстракту при випарюванні не повинна перевищувати 50°C.

Після охолодження екстракт, що містить амінокислоти, переносять у ділильну лійку. Туди ж для осадження білків додають потрібний об'єм хлороформу. Суміш струшують протягом 5 хв. Потім лійку із сумішшю витримують протягом 16–20 год у прохолодному місці. За таких умов білки осаджуються, а чистий верхній шар, що утворився, відокремлюють і використовують для аналізів. Для очищення від мінеральних солей та інших речовин розчин амінокислот пропускають через іонообмінник, як описано вище.

Після видалення води і слідів аміаку сухий залишок амінокислот розчиняють у 2 мл 10%-ного підкисленого соляною кислотою ізопропілового спирту. У замороженому стані екстракти можна зберігати в холодильнику протягом декількох тижнів.

Хроматографія амінокислот. При використанні чотирьох систем розчинників одержують досить добрі результати:

1) н-бутанол – мурашина кислота – вода (75:15:10) при п'ятиразовому пропусканні для визначення цистину і цистеїну, аргініну, аспарагіну, глутаміну і цитруліну;

2) фенол, насичений фосфатним буфером (pH = 12,0), при дворазовому пропусканні для визначення аспарагінової і глутамінової кислот, серину, гліцину, треоніну й аланіну;

3) н-бутанол – оцтова кислота – вода (300:60:140) при триразовому пропусканні для визначення цистину, цистеїну, орнітину, лізину, гістидину, аргініну, аланіну, проліну, тирозину, γ -аміномасляної кислоти, фенілаланіну, лейцину та ізолейцину;

4) н-бутанол – оцтова кислота – вода (4:1:1) при семиразовому пропусканні для визначення цистину і цистеїну, орнітину, треоніну, глутамінової кислоти, триптофану, валіну, фенілаланіну, лейцину та ізолейцину.

При використанні другого розчинника через папір попередньо пропускають фосфатний буфер (pH = 12,0), після чого папір висушують і використовують для хроматографування.

При застосуванні третього розчинника перший і третій раз його необхідно пропускати до кінця хроматограми, а другий – до половини.

При використанні четвертого розчинника перший і сьомий рази необхідно витримувати хроматограми в камері до витікання розчинника; третій, четвертий і шостий – пропускати розчинник до кінця листка паперу, а другий і п'ятий – тільки до половини.

Задовільна відтворюваність і висока точність результатів при кількісному визначенні амінокислот можуть бути досягнуті лише за умови зняття показників з однієї і тієї ж хроматограми, які характеризують стандартну і досліджувану суміші амінокислот. Тому при виконанні одномірної хроматографії на кожен лист паперу необхідно наносити, крім випробувальних розчинів, суміші відомих амінокислот ("мітчиків"). Готують їх із такого розрахунку, щоб концентрація кожної окремої амінокислоти в суміші найбільше відповідала концентрації даної амінокислоти у випробовувальному розчині. Якщо зразкова концентрація вільних амінокислот у досліджуваних зразках рослин невідома, то попередньо хроматографують досліджувані зразки і цими даними готують суміші відомих амінокислот "мітчиків" – складають так, щоб усі амінокислоти в сумішах добре відокремлювались одна від іншої.

Таким чином, для повного кількісного визначення всіх амінокислот у рослинних зразках їх необхідно хроматографувати у декількох розчинниках. На кожний листок паперу наносять і суміші амінокислот "мітчиків" у строго визначеній концентрації. Звичайно, на листок хроматографічного паперу розміром 50х60 см наносять у вигляді чотирьох смуг довжиною по 3 см суміші досліджуваних розчинів і у вигляді двох смуг – суміші амінокислот "мітчиків".

Після нанесення розчинів амінокислот на аркуші паперу, їх кладуть у камери, додають відповідні розчинники і пропускають через розчинники, як зазначено вище. Після кожного пропускання розчинники видаляють із паперу висушуванням у спеціальній шафі для сушіння хроматограм.

Кількісне визначення амінокислот. Після одержання хроматограм кількісно визначати окремі амінокислоти можна двома методами: за допомогою нінгідринової реакції з метилцелосольвом (монометиловий ефір етиленгліколю) і за інтенсивністю забарвлення мідних похідних амінокислот з нінгідрином.

При першому методі хроматограми обприскують 0,02%-вим розчином нінгідрину в ацетоні, нагрівають протягом 5–7 хв при температурі 80°C, слабо забарвлені плями амінокислот обводять олівцем, вирізують із паперу і кладуть у пробірки. У ці ж пробірки додають по 1 мл 0,1 н. КОН для видалення слідів аміаку й вміст пробірок висушують у вакуум-ексикаторі протягом ночі. Потім у пробірки додають по 1 мл 0,2 н. цитратного буфера (рН=5,0), що додатково містить 1,052 г лимонної кислоти на кожні 100 мл буфера. Цей надлишок кислоти необхідний для нейтралізації лугу. У пробірки доливають по 0,4 мл 5%-ного розчину нінгідрину в метилцелосольві і 2 мл 0,0002 М KCN в метилцелосольві. Пробірки нагрівають 30 хв на киплячій водяній бані, охолоджують у крижаний воді 10 хв і пурпурно-фіолетову рідину кількісно переносять у градуйовані пробірки. Залишки пігменту екстрагують з паперу декількома порціями (по 1,0–1,5 мл) 60%-ного ізопропілового спирту і загальний об'єм рідини в градуйованих пробірках доводять цим же спиртом до 10 мл.

Оптичну щільність розчинів визначають на фотоелектроколориметрі чи спектрофотометрі при 570 нм при порівнянні з контролем. Контрольні розчини готують, вирізуючи такі ж шматки паперу з тих же хроматограм і обробляють їх подібним способом, як і забарвлені плями амінокислот. Оптична щільність контролів у порівнянні з водою повинна не перевищувати 0,12–0,16. Стандартні розчини амінокислот забарвлюють аналітично на основі визначень оптичної щільності.

Для кожної амінокислоти будують калібрувальні графіки. За графіками визначають концентрації окремих амінокислот у досліджуваному розчині. При використанні даної методики відносні помилки визначень їх становлять $\pm 5\text{--}7\%$.

Кількісне визначення амінокислот за інтенсивністю забарвлення мідних похідних амінокислот із нінгідрином проводять згідно з наведеною методикою. Хроматограми обробляють 0,5%-вим розчином нінгідрину в 95%-вому ацетоні, що містить 1% оцтової кислоти. Для хроматограм, в яких розчинником був фенол у фосфатному буфері, концентрацію оцтової кислоти підвищують до 3%. Оброблені хроматограми витримують над сірчаною кислотою й гліцерином протягом 16 годин при кімнатній температурі. Забарвлені плями амінокислот вирізують із хроматограм і кладуть у пробірки. У кожную пробірку приливають по 8 мл 75%-ного етилового спирту, насиченого $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Пробірки витримують протягом 1 год у темряві, потім розчини колориметрують на фотоелектроколориметрі ФЕК-М у порівнянні з контролем. При колориметруванні розчинів, вилучених із хроматограм, в яких одним із розчинників був бутиловий спирт, використовують синій світлофільтр. При застосуванні фенолу як розчинника, приготовленого на фосфатному буфері ($\text{pH}=12,0$), точніші результати одержують із зеленим світлофільтром. Оптичну щільність розчинів встановлюють, порівнюючи з контролем.

За даною методикою можна визначати всі амінокислоти, крім проліну, оскільки при обробці хроматограм дана кислота дає з нінгідрином жовте забарвлення. Тому його варто визначати окремо.

Для визначення проліну готують нінгідриновий реактив, що містить 40 мл 6 М H_3PO_4 , 60 мл крижаної оцтової кислоти і 2,5 г нінгідрину на кожні 100 мл суміші. Для розчинення нінгідрину суміш нагрівають до 70°C на водяній бані. Хроматограми обробляють 0,02%-ним розчином нігідрину в ацетоні, забарвлені плями вирізують з хроматограм і вміщують у пробірки. У ці ж пробірки додають по 1 мл 0,1 н. NaOH . Їх вміст висушують під вакуумом протягом 10–15 годин. Після цього в пробірки вливають по 1 мл оцтової кислоти і по 1 мл нінгідринового реактиву. Вміст пробірок нагрівають на водяній бані при 100°C протягом 1 год, у пробірки додають по 1 мл оцтової кислоти і охолоджують до кімнатної температури. Рожеву рідину переносять в інші пробірки, а залишки пігменту екстрагують із паперу крижаною оцтовою кислотою. Загальний об'єм рідини доводять до визначеного об'єму (5–10 мл, залежно від вмісту проліну в досліджуваних зразках). Оптичну щільність визначають на спектрофотометрі при 515 нм або на фотоелектроколориметрі з синім світлофільтром, порівнюючи з контролем. Для приготування контрольних розчинів використовують шматочки паперу, вирізані з тих же ділянок хроматограм, забарвлення яких зумовлено проліном. Після нагрівання пробірок стійке рожеве забарвлення зберігається лише протягом години, тому колориметрування необхідно проводити протягом цього часу. Відносні помилки визначення проліну становлять $\pm 3\text{--}5\%$.

Методи визначення кількості та якості клейковини

У державних стандартах на борошно пшеничне якість його визначається за такими ознаками: колір, смак, запах, крупність помелу, вологість, зольність, вміст клейковини та її якість.

Від вмісту клейковини в зерні в значній мірі залежать хлібопекарські якості борошна.

Під якістю клейковини розуміють сукупність показників фізичних властивостей клейковини: розтяжність, пружність, еластичність, в'язкість, зв'язність.

Ці показники визначаються на приладі ВДК-1, що дає характеристику по групах якості клейковини незадовільна міцна, задовільна міцна, добра, задовільна слабка, незадовільна слабка.

Є кілька методів визначення вмісту клейковини, які основані на відмиванні певної наважки борошна чи шроту.

Визначення вмісту клейковини в борошні пшениці і тритикале за допомогою "Глютоматіка"

Реактиви та обладнання: дистильована вода і розчин хлористого натрію (г/л), буферний розчин, pH=5,95. Для приготування розчину 200 г хлористого натрію розчиняють у воді, потім додають 7,54 г KH_2PO_4 і 2,46 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і розчин доводять до 10 літрів. Цей розчин готують щодня.

Прилад "Глютоматік" (фірма "Фаллінг Намбер", Швеція) з вбудованим дозатором розчину, замішувальним обладнанням і відмивною камерою з електронним контролем за автоматичним виконанням операцій замішування і відмивання клейковини, центрифуга зі швидкістю обертання 6000 об./хв і запрограмованим часом віджиму клейковини протягом 1 хв, забезпечена двома центрифужними піддонами з круглими отворами діаметром 500 мм, ваги з точністю до 0,01; ємність для розчину хлористого натрію, яку поміщають на підставку за приладом для підтримки постійного тиску потоку розчину під час відмивання; термометр від 0 до 50°C та інше звичайне лабораторне обладнання.

Хід аналізу. Клейковину відмивають паралельно у двох повтореннях. Для одного визначення зважують 10,0 г борошна з точністю до 0,01 г. Наважку борошна переносять у відмивальну камеру "Глютоматіка", сито якої попередньо змочують буферним розчином. Сито потребує старанного промивання сильним струменем води після кожного визначення. При щоденному використанні "Глютоматіка" сито на ніч бажано тримати у ферментативному розчині.

Кількість 2%-ного сольового розчину, що додається до замісу, контролюють дозуючим обладнанням "Глютоматіка". Звичайно вона коливається від 4,9 до 5,2 мл, але може бути іншою, якщо вміст клейковини в борошні набагато вищий чи нижчий за середню кількість. Відмивну камеру приладу з наважкою борошна і необхідною для замісу клейковини кількістю сольового розчину встановлюють у тримачі "Глютоматіка". Натисканням кнопки "пуск" починається заміс тіста у відмивній камері, а потім електронний пристрій приладу через 20 с перемикає його на режим відмивання. Процес відмивання триває 300 с, при цьому витрачається 200–270 мл 2%-ного сольового розчину, температура якого має підтримуватися в межах +22...+24°C. Після відмивання сиру клейковину пінцетом виймають із відмивної камери, ділять на 2 рівні частини, кожную з яких насаджують на штир центрифуги і злегка притискають її до піддону. Центрифугування триває 60 с. Після зупинки центрифуги клейковину знімають пінцетом і зважують з точністю до 0,01 г.

Вміст сирої клейковини виражають у процентах до маси наважки борошна:

$$K = \frac{M \cdot 100}{A},$$

де М – маса сирої клейковини в наважці за фактичної вологості борошна, г; А – маса борошна, взятого для відмивання клейковини, г.

Вміст сирої клейковини, скорегованої на вологість 14%, (K_c) розраховують за формулою:

$$K_c = \frac{K \cdot (100 - 14)}{100 - v},$$

де v – фактична вологість борошна, г.

Різниця між двома визначеннями, виконаними одночасно чи в швидкій послідовності одним тим же аналітиком, може перевищувати 0,5% щонайбільше в одному випадку з 20 за нормального і правильного виконання методики.

За кінцевий результат беруть середнє значення з двох повторень. Інакше необхідно проводити третє визначення, а за кінцевий результат приймати середнє арифметичне всіх трьох визначень. Достовірність результатів встановлюють за різницею між найбільшою і найменшою величиною, яка має не перевищувати 1%. Якщо це не дотримано, потрібно провести додаткове визначення і розрахувати середнє з чотирьох. Відтворюваність методу, що визначається як різниця між двома поодинокими незалежними результатами, отриманими двома операторами, що працюють у різних лабораторіях на одному і тому ж досліджуваному матеріалі, може перевищувати 2,5% сирої клейковини щонайбільше в одному випадку із 20 за нормального і правильного дотримання методики.

Загальноприйнятий метод визначення вмісту клейковини

Обладнання. Ваги технічні до 0,1 г; термометр від 0 до 50°C; мірний циліндр на 25 мл; фарфорова ступка чи чашка з кришкою; бутель із тубусом; густе сито (капронове чи шовкове), таз місткістю 2 л.

Хід аналізу. Зразок борошна ретельно перемішують, з нього виділяють наважку 25 г з точністю до 0,1 г. Наважку висипають у фарфорову чашку чи ступку, додають 14 мл водогінної води температурою $+18 \pm 2^\circ\text{C}$, і за допомогою товкачика чи шпателя перемішують тісто до однорідної маси. Часточки тіста, що прилипли до товкачика і ступки, приєднують до загальної маси. Після замісу тісто добре проминають руками, скочують у кульку і кладуть у чашку, прикривають склом (від завітрювання) і залишають на 20 хв у спокої при температурі $+18 \pm 2^\circ\text{C}$.

Відмивають клейковину водопровідною водою чи під слабким струменем над густим ситом чи тазом на 2 л. Температура води для відмивання $+18 \pm 2^\circ\text{C}$. Починають відмивання крохмалю і оболонок розминаючи тісто у воді пальцями так, щоб з крохмалем не відривались частки клейковини. Промивну воду за мірою накопичення в ній відмитого крохмалю і часток оболонок міняють, проціджуючи кожного разу крізь густе сито для уловлювання відірваних кусочків клейковини. Останні збирають з сита, приєднують до загальної маси.

Коли більша частина крохмалю відмита і клейковина, яка спочатку була м'якою і рвалася, стане більш в'язкою і пружною, розминання і промивання ведуть більш енергійно. Відмивають доки оболонки не будуть повністю відмиті і вода, що стікає при віджиманні клейковини, буде прозорою (без каламуті). Для того, щоб встановити чи повністю відмилась клейковина, застосовують такі методи:

а) в чисту воду, налиту в добре вимиту склянку, вижимають із клейковини 2–3 краплі промивної води. Відсутність помутніння вказує на повноту видалення крохмалю з клейковини;

б) до краплини води, вижатої з відмитої клейковини, додають краплю розчину йоду в йодистому калії (0,2 г йодистого калію і 0,1 г кристалічного йоду розчиняють у

100 мл дистильованої води), відсутність синього забарвлення вказує на повне видалення крохмалю.

Відмиту клейковину добре стискають між долонями, витираючи їх час від часу сухим рушником, доки вона не почне злегка прилипати до рук. Віджату клейковину зважують на технічних вагах з точністю до 0,1 г. Після першого зважування клейковину ще раз промивають 5 хв під струменем води, знову віджимають і зважують. Якщо різниця між двома зважуваннями не перевищує 0,1 г, то відмивання вважають закінченим.

Кількість клейковини виражають у відсотках до наважки борошна 25 г, для чого отриману масу клейковини множать на 4.

Норма дозволеного відхилення при контрольних і арбітражних визначеннях кількості клейковини $\pm 2\%$.

Отриману клейковину характеризують її кольором (термінами "світла", "сіра" і "темна") та індексом деформації, що визначають на приладі ВДК-1. Колір клейковини визначають візуально перед зважуванням.

Визначення вмісту клейковини в зерні пшениці та тритикале

Обладнання. Ваги технічні I чи II класу; лабораторний млин, що забезпечує необхідну крупність; дротяне сито № 067 за ГОСТ–3924–74; шовкове сито № 38 за ГОСТ4403–77 (чи відповідне йому капронове сито № 43); термометр від 0 до 50°C; мірний циліндр на 25 мл; фарфорова ступка чи чашка з кришкою; шпатель; густе сито (капронове чи шовкове); бутель із тубусом; таз місткістю 2 л.

Підготовка проби до аналізу. Наважку очищеного від смітної домішки зерна (30–50 г) розмелюють на лабораторному млині так, щоб за просіювання крізь дротяне сито № 067 залишок на ньому не перевищував 2%, а прохід крізь шовкове сито № 38 чи відповідне йому капронове складав не менше 40%. Якщо залишок на ситі № 067 перевищує 2% чи прохід через шовкове сито № 38 складатиме менше 40% шроту, продукти, що залишилися на цих ситах, розмелюють додатково. Тривалість просіювання – не менше 1 хв.

Для очищення шовкових чи капронових сит під час просіювання застосовують гумові кільця в кількості 4–5 шт. діаметром біля 1 см завтовшки 0,3 см, які поміщають на сито. Для дослідження зерна вологістю понад 18% необхідно наважку перед розмелом підсушити до вологості не більше 18% за кімнатної температури чи в термостаті за температури не вище 50°C.

Розмелене зерно (шрот) старанно перемішують і виділяють наважку 25 г або більше, щоб забезпечити вихід сирої клейковини, щонайменше 4 г.

Хід аналізу. Шрот поміщають у фарфорову чашку чи ступку і заливають водою.

Кількість води для замісу тіста залежно від маси наважки борошна має бути такою:

маса наважки, г	кількість води, мл
25	14,0
30	17,0
35	20,0
40	22,0

Тісто вимішують шпателем до однорідної маси. Частки, що прилипли до шпателя чи до ступки приєднують до тіста і добре проминають його руками.

Скочене в кульку тісто кладуть на 20 хв у ступку чи чашку і закривають кришкою. Потім починають відмивання клейковини під слабким струменем води над густим шов-

ковим чи капроновим ситом. Спочатку відмивають обережно, щоб разом із крохмалем не відривалися шматочки клейковини, а коли переважна частина крохмалю та оболонки буде відмита – енергійніше. Шматочки клейковини, що випадково відірвались, старанно збирають із сита і приєднують до загальної маси клейковини.

За відсутності водопровідної води клейковину можна відмивати в тазу чи чашці. У таз наливають близько 2 л води, запускають тісто і відмивають крохмаль і частки оболонки зерна, розминаючи тісто руками. Коли у воді накопичується крохмаль і частки оболонки, воду міняють, проціджуючи її крізь густе шовкове чи капронове сито.

За визначення клейковини в пшениці низької якості (ураженої клопом-черепашкою, морозобійної, пророслої і т.п.) відмивають повільно, спочатку в тазу. Відмивають доки оболонки повністю не відмиються і вода, що стікає при віджиманні клейковини, не буде майже прозорою (без каламуті). Клейковина, що не відмивається, характеризується терміном "яка не відмивається".

Закінчення відмивання встановлюють за допомогою розчину йоду, який з крохмалем дає синє забарвлення. Відмиту клейковину віджимають між долонями, витираючи їх час від часу сухим рушником. При цьому клейковину декілька разів вивертають і знову віджимають між долонями, поки вона не почне злегка приставати до рук. Віджату клейковину зважують, потім іще раз промивають 2–3 хв, знову віджимають і зважують.

Якщо різниця між двома зважуваннями не перевищує 0,1 г, відмивання клейковини вважають закінченим.

Вміст сирої клейковини виражають у процентах до наважки подрібненого зерна (шрота). Під час контрольних і арбітражних аналізів різниця у визначенні вмісту сирої клейковини має не перевищувати 2%.

При замішуванні, відмиванні і визначенні якості клейковини застосовують водопровідну воду за температури $18 \pm 2^\circ\text{C}$. Наважку для визначення сирої клейковини зважують з точністю до 0,1 г.

Результати визначення вмісту сирої клейковини проставляють в документах з точністю до 1%.

Результати заокруглюють наступним чином: якщо цифра, що йде за встановленою межею точності, рівна або більша 5, то попередню цифру збільшують на одиницю, якщо цифра менша 5, то її відкидають.

Визначення якості клейковини на ВДК-1

Підготовка проби. Із відмитої і зваженої клейковини виділяють наважку 4 г, за 3–4 рухи пальцями, формують в кульку і кладуть на 15 хв у чашку чи ступку з водою за температури $18 \pm 2^\circ\text{C}$, після цього приступають до визначення пружних властивостей. Якщо клейковина кришиться, являє собою після відмивання губчасту масу, яка легко рветься, і за 3–4 рухи пальцями не формується кулька її відносять до III групи без визначення якості на приладі.

Якщо відмитої клейковини менше 4 г, необхідно збільшити наважку борошна і знову відмиту клейковину.

Хід аналізу. Для визначення якості сирої клейковини в центр столика приладу ВДК-1 кладуть наважку клейковини (перебивання клейковини перед дослідженням не допускається) і піддають дії деформуючого грузила, що вільно опускається (Пуасона). Через 30 с переміщення грузило автоматично зупиняється. Записавши показники приладу, вантаж повертають у вихідне положення. Досліджену клейковину знімають зі столика приладу.

Залежно від показань приладу, виражених в умовних одиницях клейковину відносять до відповідної групи якості (табл. 4.6).

Таблиця 4.6

Група якості клейковини залежно від показань приладу ВДК-1

Показання приладу в умовних одиницях	Група якості	Характеристика клейковини
Від 0 до 15	III	Незадовільна міцна
Від 20 до 40	II	Задовільна міцна
Від 45 до 75	I	Добра
Від 80 до 100	II	Задовільна слабка
Від 105 до 120	III	Незадовільна слабка

Показання приладу записують з точністю до однієї позначки шкали (5 умовних одиниць). Частку до половини ділення шкали відкидають, а частки, рівні половині ділення і понад, вважають за цілу позначку. За контрольних і арбітражних аналізів допускається відхилення ± 5 одиниць шкали приладу. При цьому початковий аналіз вважають правильним, якщо його дані не виходять за встановлені межі в порівнянні з даними контролю чи арбітражу.

Метод визначення вмісту сирії клейковини в пшеничному борошні

Метод можна застосовувати для різних типів борошна (товарних сортів та дослідного борошна). Виключення складає пшенична мука грубого помолу, яку отримують з суцільно змолотого борошна.

Суть методу. З проби борошна та буферного розчину кухонної солі одержують тісто, з якого шляхом вимивання розчином кухонної солі, сушки і зважування частин, що залишилися, виділяють сирію клейковину.

Обладнання та реактиви. Реактиви повинні бути чистими для аналізів. Необхідно застосовувати дистильовану воду, маючи в крайньому разі еквівалентну чистоту. Буферний розчин кухонної солі (200 г NaCl) розчиняють у воді, додають 7,54 г однозаміщеного фосфорнокислого калію (KH_2PO_4) та 2,46 г двозаміщеного фосфорнокислого натру ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Розчин доводять до 10 л водою. Свіжий розчин необхідно готувати щоденно. Розчин йоду, біля 0,001 н.

Фарфорова ступка або емальована металева чашка діаметром від 10 до 15 см; бюретка на 10 мл з діленням 0,1 мм; шпатель із пластмаси або нержавіючої сталі, довжиною від 18 до 20 см; скляна пластина розміром приблизно 40х40 см із злегка шорсткою поверхнею; рукавички із тонкої гуми з гладкою поверхнею; рама розміром 30х40 см із шовковим ситом № 56 (розмір отвору вічка сита 315 мкм); прилад для відмивання клейковини ексцентриковою тарілкою і зажимним пристроєм для шовкового сита (розмір вічка сита 95 мкм, швидкість обертання ексцентрикової тарілки 75 об./хв+5%, діаметр тарілки 55 мм, кількість концентрично розміщених рифлів 5, глибина рифлів 2 мм); ємність із регульованим зливом розчину кухонної солі; прес для впресовування клейковини за

методом Берлінера (відстань поміж пластинами 2,4 см; відстань поміж пластинами легко перевірити – для цього трішки нагрівають невеликий шматок воску або парафіну та втискають його до пресу таким чином, щоб він мав плоску поверхню; товщину його визначають за допомогою гвинта мікрометра; при необхідності можна регулювати відстань між пластинами на фланці (металевий край преса), для цього припаюється коректуючий край); вимірник малих інтервалів часу; ваги, точність відліку 0,01 г.

Відбір зразків. Здійснюється у відповідності з стандартом ISO № 2170 "Зернобобів. Відбір зразків продуктів помолу".

Хід аналізу. 10 г борошна зважують з точністю до 0,01 г і без втрат вмішують до фарфорової ступки або емальованої металевої чашки. У наважку борошна з бюретки додають 5,5 мл буферного розчину кухонної солі і безперервно перемішують шпателем.

Після цього суміш притискають шпателем та формують із тіста кульку. При цьому необхідно звертати увагу на те, щоб не загубити борошно. Залишки тіста, що лишилися на посудині та шпателі, збирають кулькою тіста.

Для одержання однорідного тіста його розминають долонею на шорсткій скляній пластині, витягуючи в довжину на 7–8 см, а потім знову скачують у кульку, при цьому обидва краї клейковини в правому куті скачують до середини.

Роботу виконують в гумових рукавицях.

Відмивання клейковини необхідно здійснити приладом, а потім ретельно домити вручну.

Кульку тіста кладуть на трохи провисаюче шовкове сито пристрою для відмивання клейковини, додають декілька крапель розчину кухонної солі. Насаджують ексцентриковий диск і відмивають тісто протягом 10 хв розчином кухонної солі, при цьому витрачається біля 400 мл розчину.

Після відмивання клейковини в пристрої здійснюється відмивання клейковини вручну, яке триває, як правило, не більше 2 хв. При цьому витрачається біля 120 мл (60 мл/хв) розчину повареної солі. Для того, щоб уникнути втрат клейковини, остання операція здійснюється через шовкове сито.

Процес відмивання вважається закінченим, якщо отримані при випресовуванні кульки клейковини розчин повареної солі містить лише невеликі сліди крохмалю. Для визначення вмісту крохмалю застосовують розчин йоду.

Найбільшу частину розчину, утримуваного в кульці клейковини, вилучають наступним способом: кульку беруть пальцями однієї руки і 3 рази швидко стискають.

Кульку клейковини витягують у пластину і закладають у прес. Прес зачиняють і 5 с по тому відчиняють. Не змінюючи форму пластини клейковини, кладуть її на інше сухе місце в пресі і знову відтискають. Цей процес повторюють 15 разів, після кожного циклу необхідно висушувати скляні пластини.

Відпресовану клейковину зважують з точністю до 0,01 г.

Вміст сирової клейковини, виражений в процентному відношенні до маси вихідного продукту, визначається за формулою:

$$\frac{m \cdot 100}{10} = 10m,$$

де m – маса сирової клейковини.

Примітка: На загаль, результат аналізу відноситься не до маси сухої речовини, а до борошна вологістю 14%.

$$\begin{aligned} & \text{Скоректований вміст клейковини (14\%)} = \\ & = \frac{\text{нескоректований вміст клейковини} \cdot (100 - 14)}{100 - \text{вологість борошна}}. \end{aligned}$$

В якості результату береться середнє значення двох аналізів при умові, що створені передумови для відтворення результатів. Якщо цього нема, то проводять 3 аналізи, а в якості результату беруть середнє значення 3 аналізів. При цьому різниця між найбільшим і найменшим значеннями не повинна перевищувати 1%. У протилежному випадку проводять 4 аналіз і беруть середнє значення 4 аналізів.

Визначення вологості, білка, клейковини, крохмалю, зольності, жиру методом інфрачервоної спектроскопії

Суть методу ґрунтується на вимірюванні величини оптичної густини (пропускання) проби зерна в ближньому інфрачервоному діапазоні спектра та наступному розрахунку показника якості, що вимірюється за попередньо встановленою калібровкою.

Обладнання. "Інфратек" або інший інфрачервоний аналізатор, який забезпечує вимірювання оптичної густини (пропускання) проби зерна в діапазоні хвиль від 800 до 1100 нм і дозволяє проводити вимірювання за єдиними калібровками.

Хід аналізу. Підготовка проби. Середню пробу зерна відібрану масою не менше 600 г розділяють на дві приблизно рівні частини.

Підготовка приладу. Перевіряють правильність приєднання приладу до джерела живлення (енергії), а модема і принтера – до приладу. При використанні принтера його включають і встановлюють у режимі "ON-LINE" до включення приладу. Включають прилад. Протягом декількох секунд дисплей буде чистим (проходить автоматичне тестування систем приладу). На дисплеї з'являється інформація, наскільки прилад готовий до роботи. Після 100%-ної готовності натискають на "CONFIRM" для встановлення зв'язку з модемом.

Приблизно через 4 с на дисплеї з'являється інформація про прилад (верхній рядок) і другий рядок вибір режиму роботи (аналіз, установка настройки, підтримка).

Вибирають, наприклад, "аналіз", і натискають "F1", на дисплеї пропозиція "вибрати калібровку на культуру", яка буде аналізуватись. Клавішами "F1" (вперед) і "F2" (назад) гортають каталог із калібровками, вибирають необхідну культуру і натискають "CONFIRM" або "ENTER".

Проведення вимірювання. Засипають пробу, вводять номер даної проби, підтверджують натиском на ENTER і на дисплеї з'являється інформація, що йде аналіз даної проби (її номер). Аналіз повторюють.

На екрані приладу висвітлюються результати вимірювання всіх показників, за якими відкалібровано прилад.

За кінцевий результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, заокруглюють до першого десяткового знаку після коми. Результати можна одержати на принтері у вигляді протоколу вимірювання.

Якщо допустимі розбіжності результатів двох паралельних вимірювань вище встановлених норм, вимірювання повторюють.

При використанні іншого інфрачервоного аналізатора, який забезпечує вимірювання в діапазоні хвиль 800–1100 нм, готують аналізатор до проведення вимірювань згідно з його експлуатаційною документацією та виконують визначення показника якості за обраною калібровкою. Випробування проводять на двох паралельних пробах.

Визначення вмісту шкідливого азоту в цукрових буряках фотометричним методом

Шкідливий азот є показником технологічних якостей цукрових буряків. Шкідливим називається азот сполук, які не видаляються (не осаджуються і не розкладаються) під час переробки буряків на заводі, переходять у сік і знижують вихід цукру. Це в основному азот розчинних азотних сполук: амінокислот, органічних азотних основ та холіну. До складу розчинного азоту входить незначна кількість аміачного й амідного азоту, але він нешкідливий, оскільки видаляється у вигляді аміаку при очищенні та упарюванні соку.

Шкідливий азот затримує кристалізацію цукру, який переходить у мелясу. Вважають, що одна частина шкідливого азоту перешкоджає кристалізації 25–40 частинам цукру. Вміст шкідливого азоту в коренях цукрових буряків повинен становити не більш як 40% загального азоту. Вміст шкідливого азоту в цукрових буряках залежить від умов вирощування їх. Кількість його в буряках підвищується на ґрунтах із високим вмістом азоту; при надмірному зволоженні, особливо в другій половині вегетації; при надмірному внесенні азотних добрив, коли затримується дозрівання цукрових буряків і на період збирання ще не настала технічна стиглість їх.

Суть методу. Розчинні сполуки азоту переводять у водну витяжку. Білки осаджують трихлороцтовою кислотою, а небілкові сполуки азоту (амінокислоти й азоторганічні основи) при озоленні переводять в амонійну форму. Вміст амонійного азоту визначають колориметричним методом з реактивом Несслера. При взаємодії амонійного азоту з реактивом Несслера утворюється йодид меркурамонію жовтого кольору. За інтенсивністю забарвлення розчину визначають вміст шкідливого азоту.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр; 25%-й розчин трихлороцтової кислоти; сірчана концентрована кислота; 50%-й розчин сегнетової солі; реактив Несслера; 5%-й розчин їдкового натру.

Хід аналізу. Приготування розчину. При визначенні шкідливого азоту у *свіжих зразках* відважують 5–10 г подрібнених коренів, переносять у фарфорову ступку і розтирають. Потім переносять кількісно в колбу на 100–150 мл за допомогою скляної палички. Відмірюють 40 мл дистильованої води, частиною якої змивають ступку в колбу з наважкою коренів, приливають решту води, закривають колбу лішкою або скляною пробкою (щоб запобігти випарюванню рідини) і ставлять на електричну плитку. Повільно нагрівають до кипіння і приливають для осадження білків 10 мл 25%-го розчину трихлороцтової кислоти, залишають для відстоювання до наступного дня. Трихлороцтову кислоту беруть із розрахунку, щоб в розчині, в якому осаджується білок, її концентрація становила 5%.

При визначенні шкідливого азоту в *сухих фіксованих зразках* коренів відважують 0,5 г подрібненої маси, переносять у колбу на 100–150 мл, приливають 40 мл дистильованої води і настоюють протягом 30 хв, час від часу збовтуючи. Потім вміст колби нагрівають до кипіння, приливають 10 мл 25%-го розчину трихлороцтової кислоти і залишають для відстоювання. Після відстоювання в обох випадках фільтрують.

Визначення азоту в розчині. 30 мл фільтрату переносять у колбу К'ельдаля, приливають 5 мл концентрованої H_2SO_4 , збовтують і нагрівають доти, поки повністю не випарується вода, про що свідчить поява в колбі білих парів. Колбу знімають із вогню, додають по краплях (4–6 крапель) пероксиду водню до освітлення розчину і знову ставлять на вогонь. Потім пероксид водню додають ще кілька разів по 2–3 краплі через 15–20 хв збовтують і продовжують озолювати. При повному озоленні розчин стає безбарвним і прозорим. Озолений розчин охолоджують; переносять у мірну колбу на

250 мл за допомогою невеликої кількості дистильованої води. Колбу К'ельдаля споліс-кують кілька разів дистильованою водою в ту саму колбу, доводять водою до риски і добре перемішують.

5–10 мл розчину переносять у мірну колбу на 100 мл, розбавляють дистильованою водою до 40 мл і нейтралізують 5%-м розчином NaOH, перевіряючи кінець нейтралізації лакмусовим папірцем. Розбавляють водою до 80 мл, приливають 1 мл 50%-го розчину сегнетової солі і перемішують. Додають 2 мл реактиву Несслера, перемішують і доводять дистильованою водою до риски. Через 10–15 хв забарвлений розчин фотометрують при синьому світлофільтрі. Паралельно проводять дослід на чистоту реактивів; в колбу з водою приливають ті самі реактиви, що й при аналізі досліджуваного розчину. Прилад встановлюють за розчином порівняння.

Для побудови калібрувального графіка приготровляють шкалу зразкових розчинів. У вісім мірних колб на 100 мл приливають з бюретки зразковий розчин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (в 1 мл міститься 0,005 мг азоту) у такій кількості: 1; 2; 5; 10; 15; 20; 25; 30 мл. Розбавляють водою до 80 мл, приливають 1 мл розчину сегнетової солі, додають 2 мл реактиву Несслера, доводять водою до риски і добре перемішують.

Вміст шкідливого азоту (N) в коренях цукрових буряків, у процентах, визначають за формулою:

$$N = \frac{a \cdot b \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot b_1 \cdot c},$$

де a – кількість азоту, визначена за калібрувальним графіком, мг; b – загальний об'єм витяжки (об'єм води, прилитої до наважки, і об'єм трихлороцтової кислоти), мл; m – маса наважки, мг; b_1 – об'єм витяжки, взятої для озолення, мл; c – кількість розчину, взятого для фотометрування, мл; 250 – об'єм розчину після озолення, мл; 100 – для перерахунку в проценти.

Визначення вмісту сахарів у рослинах

Харчові якості овочів, плодів та ягід залежать насамперед від вмісту в них розчинних вуглеводів. До них належать найбільш поширені в плодах, овочах і ягодах моносахариди – фруктоза, глюкоза та дисахарид – сахароза (табл. 4.7). Всі ці речовини розчиняються у воді та добре засвоюються організмами людей і тварин.

Таблиця 4.7

Середній вміст сахарів у свіжих плодах і баштанних культурах, у процентах на сиру речовину

Овочі	Вміст моносахаридів	Вміст сахарози
Капуста білоголова	3,5	0,31
Огірки	0,9–2,1	0,1–0,2
Гарбузи	1,7–4,3	0,1–0,9
Кавуни	4,9–6,3	1,2–4,1
Дині	3,4–3,6	0,1–1,6
Помідори	1,9–3,1	0,2–1,2
Цибуля	0,4–0,8	3,0–4,5
Морква	2,7–3,0	3,0–4,1
Буряки столові	0,43	6,4

Кількісний вміст і якісний склад сахарів у рослин різний. В одних переважає сахароза (цукрові буряки), в інших – сахари представлені виключно глюкозою і фруктозою приблизно в однакових кількостях (ягоди, виноград).

У більшості плодів та овочів містяться всі три форми розчинних сахарів, але, як правило, переважає якась одна. Вміст сахарів залежить від погодно-кліматичних умов: у більш вологих умовах збільшується кількість води і відповідно знижується вміст сахарів і, навпаки, у посушливих умовах вміст сахарів підвищується. Значно впливають на нагромадження сахарів температура, агротехніка вирощування, удобрення тощо. Приблизний вміст сахарів у плодах і ягодах наведено в табл. 4.8.

Для оцінки якості врожаю овочів, плодів, ягід, цукрових буряків у них завжди визначають вміст сахарів.

При зберіганні плодів і овочів значна кількість сахарів витрачається на процеси дихання, особливо витрати збільшуються при неправильному зберіганні. Періодичне визначення сахарів у плодах і овочах під час зберігання дає змогу встановити зміни, що відбуваються в них, і спрямувати їх у бажаному напрямі.

Таблиця 4.8

**Вміст сахарів у свіжих плодах і ягодах,
у процентах на сиру речовину**

Плоди, ягоди	Глюкоза	Фруктоза	Сахароза
Яблука	2,5–5,6	6,5–11,8	1,5–5,3
Груші	0,9–3,7	6,0–9,7	0,4–2,6
Айва	2,0–2,4	6,1–6,5	0,4–1,6
Абрикоси	3,2–4,8	1,4–4,2	3,5–5,4
Персики	4,2–7,0	3,9–4,4	5,0–7,1
Сливи	3,4–6,0	2,9–4,1	1,0–3,2
Вишні	3,8–5,3	3,3–4,4	0,3–0,8
Смородина чорна	3,3–3,9	4,0–4,8	0,2–0,4
Аґрус	1,2–3,6	2,1–3,9	0,1–0,6
Суниця лісова	2,4–3,3	2,7–3,8	0,2–0,8
Малина	2,4–3,3	2,5–3,6	~0,3
Ожина	2,9–3,6	3,1–3,2	0,5–0,6
Брусниця	3,0–4,6	4,0–5,6	0,4–0,8
Чорниця	1,8–2,7	2,8–3,9	0,1–0,8
Виноград	до 7,2	~7,0	0,5–7,3


Визначення вмісту сахарів за методом Бертрана

Суть методу ґрунтується на здатності редукуючих сахарів (глюкоза і фруктоза), які мають у своєму складі альдегідну або кетонну групу, відновлювати в лужному середовищі сульфат міді на оксид міді (I) з наступним визначенням вмісту міді перманганометричним методом. Вміст сахарози визначають, віднімаючи кількість редукованих сахарів (водна екстракція) від суми сахарів, добутих після гідролізу соляною кислотою, при якому сахароза утворює фруктозу і глюкозу $C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow C_6H_{12}O_6$.

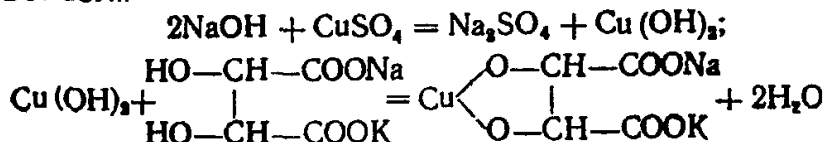
Сахароза фелінгову рідину не відновлює і не окислює, тому її гідроліз проводять до утворення фруктози (кетози) і глюкози (альдолази), здатних відновлювати мідь до оксиду міді (I).

Із досліджуваного матеріалу сахари вилучають водою. У добутому фільтраті визначають окремо моносахариди, або як їх ще називають редуруючі цукри, інвертований цукор і дисахариди. В деяких випадках обмежуються визначенням суми сахарів.

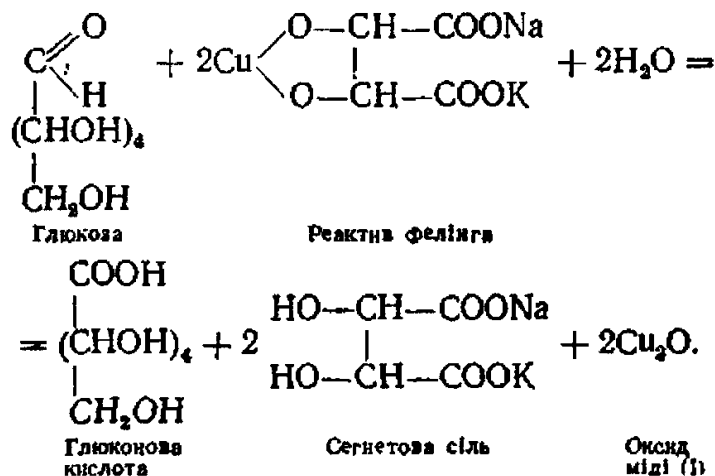
Метод ґрунтується на здатності глюкози легко окислюватися завдяки наявності

альдегідної групи , що є в її складі. Окислюючись, глюкоза при цьому відновлює деякі речовини, віднімаючи у них кисень, сама перетворюється спочатку в одноосновну глюконову, потім в двоосновну сахарну кислоту $\text{COOH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$.

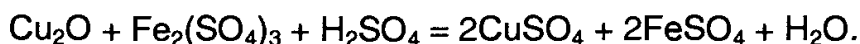
За методом Бертрана глюкоза спочатку реагує з реактивом Фелінга – мідним алкоголятом сегнетової солі:



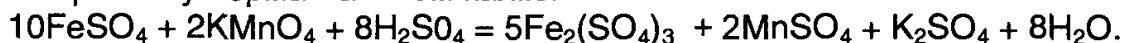
Реагуючи з цим реактивом, глюкоза завдяки наявності альдегідної групи відновлює мідь, а сама окислюється до кислоти:



Відновлена мідь у формі оксиду міді (I) випадає в осад червоного кольору. В присутності сірчаної кислоти $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ окислюється (тривалентне залізо окислюється до двовалентного):



Утворену кількість двовалентного заліза, еквівалентну кількості Cu_2O , визначають титруванням розчину перманганатом калію:



За кількістю витраченого на титрування перманганату калію роблять висновок про вміст глюкози в досліджуваному матеріалі.

Реактиви. 30%-й розчин ацетату свинцю ($300 \text{ г Pb} (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 700 мл дистильованої води, розчин фільтрують і зберігають у щільно закритих склянках); насичений розчин гідросульфату натрію (беруть 200 г солі $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, розчиняють у дистильованій воді при $30\text{--}35^\circ\text{C}$ і доводять до 1 л водою); насичений розчин сульфату натрію (165 г Na_2SO_4 розчиняють у теплій воді, доводять об'єм до 1 л); 20%-й розчин соляної кислоти (481,7 мл HCl густиною $1,19 \text{ г/см}^3$ наливають у мірну колбу на 1 л з невеликою кількістю дистильованої води, охолоджують до температури 20°C і доводять до риски), розчин карбонату натрію (соди) ($180 \text{ г Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 1 л дистильованої води при температурі $30\text{--}35^\circ\text{C}$; замість Na_2CO_3 можна використувати NaOH . 100 г їдкого натру розчиняють у мірній колбі на 1 л і доводять до риски

дистильованою водою); розчин сульфату міді (40 г солі $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у дистильованій воді в мірній колбі на 1 л і доводять до риски водою), лужний розчин сегнетової солі (200 г $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у дистильованій воді, додають 150 г їдкого калію або натру і після охолодження доводять об'єм водою до 1 л, в разі потреби фільтрують крізь азбестовий фільтр); розчин сульфату заліза (III) (50 г солі $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у дистильованій воді в мірній колбі на 1 л і приливають 108,7 мл H_2SO_4 , густина якої $1,84 \text{ г/см}^3$, охолоджують, доводять до риски водою і фільтрують); метиловий червоний, 0,1 н. розчин перманганату калію (3,2 г KMnO_4 розчиняють у мірній колбі на 1 л, доливають приблизно до 1 л дистильованою водою, нагрівають до кипіння і кип'ятять 30–40 хв. Потім закривають пробкою із вставленою в неї трубкою, яка наповнена натронним вапном, охолоджують і доводять водою до риски. Після цього розчин фільтрують крізь фільтр, виготовлений із скловати або азбесту, або фільтрувальну лійку зі скляним пористим дном у пляшку з темного скла. Через 4–5 діб визначають титр розчину перманганату калію, який встановлюють так: на аналітичних терезах відважують приблизно 0,18–0,25 г перекристалізованого і попередньо висушеного протягом 2 год при 120°C оксалату натрію в колбу для титрування місткістю 150 мл. У колбу приливають 50 мл дистильованої води і 2,5 мл концентрованої H_2SO_4 , нагрівають до 70°C і в гарячому стані титрують до рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1 хв; титр міді T , в мг, розраховують за формулою:

$$T = \frac{K \cdot A \cdot 1000}{B},$$

де K – коефіцієнт переведення оксалату натрію в міді, який дорівнює 0,9483; A – маса наважки оксалату натрію, г; B – об'єм перманганату калію, витраченого на титрування наважки оксалату натрію, мл).

Хід аналізу. Вилучення сахарів. Процес вилучення сахарів при визначенні моносахаридів і їх суми однаковий. Матеріал подрібнюють на тертушці, добре перемішують і на технічних терезах у тарованій фарфоровій чашці відважують наважку від 25 до 50 г залежно від цукристості матеріалу (концентрація цукру в розчині має бути не більшою 0,25%). Наважку кількісно переносять у колбу Кольрауша місткістю 200 мл і доливають до $\frac{2}{3}$ об'єму водою. У зразках культур, багатих на органічні кислоти, розчин до нагрівання на водяній бані нейтралізують карбонатом натрію, перевіряючи кінець нейтралізації лакмусовим папірцем. Колбу нагрівають 15 хв на водяній бані з температурою 80°C . При визначенні сахарів у зразках із значним вмістом крохмалю нагрівання проводять при температурі 40°C протягом 30 хв. При цьому сахари переходять у розчин – дигестія. Потім колбу охолоджують до кімнатної температури і додають 30%-го нейтрального розчину ацетату свинцю для осадження білкових речовин та барвників. Додають його по краплях до припинення утворення осаду, не допускаючи надлишку солі свинцю. Як правило, додають 5–10 мл реактиву. Поява прозорого розчину над осадом після 5 хв відстоювання свідчить про повноту осадження речовин, які заважають визначенню сахарів. Колбу охолоджують до кімнатної температури і приливають 18–20 мл насиченого розчину гідрофосфату натрію. Вміст колби добре перемішують і дають відстоятися 10 хв, після чого розчин перевіряють на повноту осадження надлишку свинцю, приливаючи по стінках колби кілька крапель Na_2HPO_4 . Ознакою повноти осадження є відсутність помутніння на межі поділу рідин. Якщо виявлено помутніння, то процес осадження повторюють. При повному осадженні надлишку свинцю вміст колби доводять дистильованою водою до риски і через 1–2 хв фільтрують крізь складчастий фільтр.

Фільтрат використовують для безпосереднього визначення в ньому суми сахарів і моносахаридів. Щоб визначити суму сахарів, сахарозу переводять у моносахариди, для чого проводять інверсію частини фільтрату.

Визначення моносахаридів. Беруть піпеткою 20 мл розчину і переносять у колбу місткістю 150–200 мл. Добавляють 20 мл сульфату міді і 20 мл лужного розчину сегнетової солі. Суміш цих розчинів називають реактивом Фелінга. Вміст колби добре перемішують, ставлять на електроплитку і кип'ятять 3 хв. Потім колбу знімають і залишають стояти на 1 хв, щоб осів осад Cu_2O .

Якщо в досліджуваному розчині цукру міститься менш як 10 мг, то після кип'ятіння 3 хв осад Cu_2O може зовсім не утворитися, а якщо більш як 100 мг, то вся мідь відновиться в Cu_2O , що виявляється у зникненні синього забарвлення або в утворенні великої кількості осаду. У таких випадках аналіз повторюють заново, змінюючи відповідно кількість витяжки.

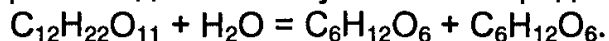
Розчин з осадом фільтрують крізь трубку Алліна з азбестовим фільтром (або крізь тигель Гуча № 4), вставлену у колбу Бунзена, що з'єднана з водоструминним насосом. При фільтруванні розчин обережно зливають, а осад залишають у колбі. Осад у колбі промивають гарячою дистильованою водою декантацією. Осад промивають доти, поки промивні води стануть безбарвними і не буде реакції на сульфат-іони з хлоридом барію. При декантації необхідно стежити, щоб осад на фільтрі і в колбі весь час був покритий шаром води для запобігання руйнуванню його на повітрі. Після закінчення промивання фільтрат з колби Бунзена виливають, а колбу споліскують дистильованою водою і в неї знову вставляють трубку Алліна (тигель Гуча).

Осад у колбі розчиняють, доливши 15–20 мл розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. При розчиненні осад спочатку чорніє, а потім утворюється розчин зелено-блакитного кольору. Якщо осад повністю розчиниться, розчин відразу фільтрують крізь трубку Алліна (тигель Гуча) і розчиняють осад, який потрапив на фільтр при промиванні. Рідину відсмоктують не відразу, щоб дати можливість розчинитися часточкам оксиду міді (I), які залишилися на фільтрі. Колбу, в якій був розчин з осадом, кілька разів промивають гарячою дистильованою водою, яку також виливають на фільтр.

Гарячий фільтрат у колбі Бунзена відразу ж титрують 0,1 н. розчином KMnO_4 до появи слабо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1 хв. За кількістю мілілітрів перманганату калію, витраченого на титрування, знаходять вміст сахарів.

Визначення кількості сахарів, починаючи від моменту доливання реактиву Фелінга і до кінця титрування, необхідно проводити за 15–20 хв.

Визначення суми сахарів. Інверсія. 50 мл взятого для інверсії фільтрату переносять у мірну колбу на 100 мл і ставлять на попередньо нагріту до 80–85°C водяну баню. Для вимірювання температури одночасно ставлять на водяну баню колбу місткістю 50 мл з дистильованою водою, в яку вставляють термометр. Коли в контрольній колбі вода нагріється до температури 60°C, то в досліджуваний розчин вливають 3 мл концентрованої HCl (густина 1,19 г/см³) або 5,5 мл 20%-го розчину HCl . Обидві колби знову опускають на 8 хв у водяну баню при температурі 68–70°C (відлік починають з того моменту, коли температура в контрольній колбі досягне 68–70°C). За цих умов відбувається інверсія, тобто під дією соляної кислоти до кожної молекули сахарози приєднується вода з утворенням двох молекул моносахаридів:



Молекули сахарози утворюють однакову кількість молекул фруктози і глюкози. Суміш глюкози і фруктози називають інвертованим цукром. Інверсію проводять з метою перетворення сахарози в глюкозу та фруктозу, які на відміну від сахарози мають

альдегідні й кетонні групи і можуть відновлювати мідь реактивом Фелінга. Вміст сахарози в досліджуваному матеріалі знаходять за різницею між інвертованим цукром й інвертом (моносахаридом).

Через 8 хв колбу знімають, охолоджують і нейтралізують вміст насиченим розчином соди до переходу червоного забарвлення індикатора метилового червоного в золотисте і доводять дистильованою водою до риски. У цьому розчині визначають вміст сахарів за методом Бертрана.

Вміст сахарів в овочах і плодах розраховують, як правило, за природною вологістю.

Загальний вміст сахарів, або так званий інвертований цукор, визначають у витяжці після інверсії. 1 мл 0,1 н. розчину KMnO_4 відповідає 6,36 мг міді. Перемноживши об'єм розчину, витраченого на титрування, на 6,36 і врахувавши поправку до титру перманганату калію, визначають вміст міді (в мг) в осаді. За таблицею Бертрана (табл. 4.9) знаходять кількість сахарів, що відповідає обчисленій кількості міді.

Таблиця 4.9

**Визначення вмісту суми сахарів за методом Бертрана, мг
для інвертованого цукру**

Глюкоза	Мідь	Глюкоза	Мідь	Глюкоза	Мідь	Глюкоза	Мідь
10	20,6	33	64,8	56	105,7	79	143,7
11	22,6	34	66,7	57	107,4	80	145,3
12	24,6	35	68,5	58	109,2	81	146,9
13	26,5	36	70,3	59	110,9	82	148,5
14	28,5	37	72,2	60	112,6	83	150,0
15	30,5	38	74,0	61	114,3	84	151,6
16	32,5	39	75,9	62	115,9	85	153,2
17	34,5	40	77,7	63	117,6	86	154,8
18	36,4	41	79,5	64	119,2	87	156,4
19	38,4	42	81,2	65	120,9	88	157,9
20	40,4	43	83,0	66	122,6	89	159,5
21	42,3	44	84,8	67	124,2	90	161,1
22	44,2	45	86,5	68	125,9	91	162,6
23	46,1	46	88,3	69	127,5	92	164,2
24	48,0	47	90,1	70	129,2	93	165,7
25	49,8	48	91,9	71	130,8	94	167,3
26	51,7	49	93,6	72	132,4	95	168,8
27	53,6	50	95,4	73	134,0	96	170,3
28	55,5	51	97,1	74	135,6	97	171,9
29	57,4	52	98,8	75	137,2	98	173,4
30	59,3	53	100,6	76	138,9	99	175,0
31	61,1	54	102,3	77	140,5	100	176,5
32	63,0	55	104,0	78	142,1		

У таблиці Бертрана дано співвідношення між масою осаду оксиду міді (I), що випав, і наявних у розчині сахарів. Таблиці складені суто емпірично, і всяке відхилення від умов проведення аналізу (температури, тривалості нагрівання, концентрації розчинів тощо) призводить до помилок.

Вміст суми сахарів (y), у процентах, обчислюють за формулою:

$$y = \frac{a \cdot 2 \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot m},$$

де a – кількість сахарів за таблицею Бертрана для інвертованого цукру, мг; V – загальний об'єм витяжки при вилученні сахарів, мл; V_1 – об'єм інвертованої витяжки, взятої для аналізу, мл; 2 – коефіцієнт, який враховує розбавлення під час інверсії; 100 – для перерахунку в проценти; m – маса наважки мезги, взятої для вилучення сахарів, мг.

Розрахунок вмісту моносахаридів. Моносахариди визначають у витяжці, яка не зазнає інверсії. Вміст моносахаридів розраховують аналогічно вмісту суми сахарів, при цьому використовують таблицю Бертрана для визначення глюкози (табл. 4.10).

Таблиця 4.10

**Визначення вмісту суми сахарів за методом Бертрана, мг
для інвертованого цукру**

Глюкоза	Мідь	Глюкоза	Мідь	Глюкоза	Мідь	Глюкоза	Мідь	Глюкоза	Мідь	Глюкоза	Мідь
10	20,4	25	49,6	40	77,5	55	104,1	70	129,8	85	154,0
11	22,4	26	51,5	41	79,3	56	105,8	71	131,4	86	155,6
12	24,3	27	53,4	42	81,1	57	107,6	72	133,1	87	157,2
13	26,3	28	55,3	43	82,9	58	109,3	73	134,7	88	158,8
14	28,3	29	57,2	44	84,7	59	111,1	74	136,3	89	160,4
15	30,2	30	59,1	45	86,4	60	112,8	75	137,9	90	162,0
16	32,2	31	60,9	46	88,2	61	114,5	76	139,6	91	163,6
17	34,2	32	62,8	47	90,0	62	116,2	77	141,2	92	165,2
18	36,2	33	64,6	48	91,8	63	117,8	78	142,8	93	166,7
19	38,1	34	66,5	49	93,6	64	119,6	79	144,5	94	168,3
20	40,1	35	68,3	50	95,4	65	121,3	80	146,1	95	169,9
21	42,0	36	70,1	51	97,1	66	123,0	81	147,7	96	171,5
22	43,0	37	72,0	52	98,9	67	124,7	82	149,3	97	173,1
23	45,8	38	73,8	53	100,6	68	126,4	83	150,9	98	174,6
24	47,7	39	75,7	54	102,3	69	128,1	84	152,5	99	176,2
										100	177,8

Вміст моносахаридів (x), у процентах, обчислюють за формулою:

$$x = \frac{b \cdot 2 \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot m},$$

де b – кількість глюкози за таблицею Бертрана, мг; V – загальний об'єм витяжки при вилученні сахарів, мл; V_1 – об'єм витяжки, взятий для аналізу, мл; 100 – для перерахунку в проценти; m – маса наважки мезги, взятої для вилучення сахарів, мг.

Розрахунок вмісту сахарози. Для обчислення вмісту сахарози (Z), в процентах, знаходять різницю між вмістом суми сахарів (y) і вмістом моносахаридів (x), множать на коефіцієнт 0,95 (1 г інвертованого цукру добувають із 0,95 г сахарози) за формулою:

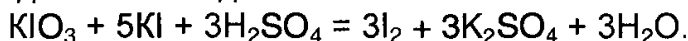
$$Z = (y - x) \cdot 0,95.$$

Визначення вмісту глюкози, фруктози та сахарози в рослинах із однієї наважки за методом Х. Починка

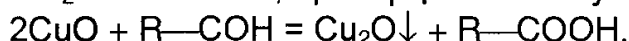
Суть методу. Сахари із наважки досліджуваного матеріалу вилучають водою і після осадження білків у фільтраті визначають суму відновлюючих сахарів, сахарозу і фруктозу.

Суму відновлюючих сахарів – глюкозу, фруктозу, мальтозу – визначають йодометричним методом. Ці сахари в лужному середовищі при нагріванні відновлюють дво- валентну мідь в одновалентну, яка випадає в осад у вигляді Cu_2O . Повної пропорційності між кількістю сахарів і оксидом міді (I) немає. Із збільшенням кількості сахарів оксиду міді (I) випадає більше, ніж за реакцією. Тому не можна користуватися одним коефіцієнтом для перерахунку міді на сахари.

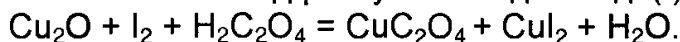
Оксид міді (I), який утворився, визначають йодометричним методом. Для цього використовують мідно-лужний реактив на сахари, який містить KIO_3 і KI ; вони в лужно- му середовищі не реагують між собою і не заважають реакції іонів міді з сахарами. При підкисненні розчинів виділяється йод:



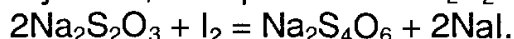
Мідно-лужний реактив, реагуючи з відновлюючими сахарами, відновлює мідь, яка випадає в осад у вигляді Cu_2O в кількості, пропорційній вмісту сахарів:



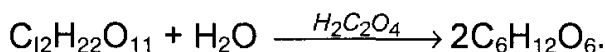
У присутності щавлевої кислоти йод реагує з оксидом міді (I):



Надлишок йоду відтитрують 0,01 н. розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у присутності крохмалю:



За кількістю тіосульфату натрію, витраченого на титрування йоду, роблять висно- вок про вміст відновлюючих сахарів У частині досліджуваного розчину проводять гід- роліз сахарози щавлевою кислотою:



Після гідролізу визначають суму відновлюючих сахарів, які є в розчині та які утво- рилися в результаті гідролізу. Потім за різницею визначають вміст сахарози.

У другій частині досліджуваного розчину визначають фруктозу після окислення глюкози йодом у лужному середовищі:



Надлишок йоду відтитрують сульфідом натрію:



Прилади та реактиви. Мідно-лужний реактив (75 г безводного карбонату натрію Na_2CO_3 розчиняють у 400 мл дистильованої води в колбі на 1 л. У другій колбі розчи- няють у 400 мл води 12 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і 21,5 г винної кислоти. Потім цей розчин посту- пово (при збовтуванні) вливають у розчин соди так, щоб уникнути виділення CO_2 . До розчину додають 0,89 г KIO_3 та 8 г KI і збовтують його до розчинення солей. Розчин переливають у колбу місткістю 2 л, закривають лійкою і ставлять на водяну баню з хо- лодною водою, нагрівають до кипіння і кип'ятять 5 хв. Після цього залишають на ніч для охолодження і відстоювання. На наступний день прозорий розчин зливають у склянку для зберігання). Суміш щавлевої і сірчаної кислот (розчиняють 60 г щавлевої кислоти у 800 мл води в мірній колбі на 1 л, додають 70 мл концентрованої H_2SO_4 гу- стиною $1,84 \text{ г/см}^3$ і доводять водою до риски). 1 н. розчин їдкого натру (40 г NaOH роз- чиняють у мірній колбі на 1 л, доводять водою до риски, перемішують). 0,4 н. розчин

їдкого натру (готують з 1 н. розчину розбавленням у 2,5 раза дистильованою водою). 10%-й розчин сульфату цинку ($100 \text{ г ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у дистильованій воді, розбавляють до 1 л, перемішують). 0,4 н. розчин соляної кислоти (33 мл HCl густиною $1,19 \text{ г/см}^3$ розчиняють у дистильованій воді в мірній колбі на 1 л, доводять водою до риски і перемішують). 0,05 н. розчин йоду (6,35 г кристалічного йоду і 13 г KI вміщують у ступку, розтирають, додають 20 мл дистильованої води і розтирають до повного розчинення йоду. Розчин кількісно переносять у мірну колбу на 1 л, доводять водою до риски і зберігають у склянці з притертою пробкою). 0,05 н. розчин сульфату натрію ($0,63 \text{ г Na}_2\text{SO}_3$ або $1,26 \text{ г Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у дистильованій воді, розбавляють до об'єму 200 мл водою і перемішують. Розчин готують на 2–3 доби). 8%-й розчин щавлевої кислоти ($80 \text{ г C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у гарячій дистильованій воді, розбавляють до 1 л, перемішують). 20%-ий розчин йодиду калію (зважують 20 г KI , розчиняють у невеликій кількості води, додають 1 мл 2 н. розчину NaOH , доводять водою до 100 мл і зберігають у склянці з темного скла). 0,5%-й розчин крохмалю (2,5 г розчиненого крохмалю і 10 мг HgI_2 (для консервації) розтирають у фарфоровій ступці з невеликою кількістю води і вливають у 500 мл киплячої води, кип'ятять 1 хв, в разі потреби фільтрують). 0,1 н. титрований розчин тіосульфату натрію (25 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у воді, в якій попередньо розчинено 0,2 г Na_2CO_3 , об'єм доводять до 1 л, перемішують і встановлюють нормальність за допомогою дихромату калію $4,9035 \text{ г K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ розчиняють у воді, переносять у мірну колбу на 1 л, доводять водою до риски, перемішують. Беруть 25 мл цього розчину в колбу для титрування, додають 50 мл 20%-го розчину KI , 10 мл H_2SO_4 (1 : 9) і титрують тіосульфатом натрію в присутності 1 мл 0,5%-го розчину крохмалю. Нормальність розчину тіосульфату натрію (K) обчислюють за формулою:

$$K = \frac{25 \cdot 0,1}{a},$$

де a – об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витраченого на титрування 25 мл дихромату калію, мл). 0,01 н. розчин тіосульфату натрію (готують з титрованого 0,1 н. розчину розбавленням в 10 раз). Фенолфталеїн.

Хід аналізу. Добування витяжки. Із відібраної середньої проби беруть наважку 1–5 г свіжого рослинного матеріалу (або 0,2 г повітряно-сухого), вміщують у ступку і ретельно розтирають з невеликою кількістю дистильованої води до однорідної маси, яку кількісно переносять у мірну колбу на 100 мл. Якщо аналізують свіжий рослинний матеріал, то попередньо проводять інактивацію ферментів парами.

Для осадження білків та інших речовин, які заважають при визначенні, додають на кожний грам сирової наважки по 1 мл 1 н. розчину NaOH і по 1,2 мл 10%-го розчину ZnSO_4 .

Якщо забарвлення досліджуваного розчину не заважає спостерігати перехід забарвлення індикатора, то після добавляння необхідної кількості 1 н розчину NaOH добавляють такий самий об'єм 10%-го розчину ZnSO_4 , 1–2 краплі фенолфталеїну і по краплях добавляють знову розчин сульфату цинку до знебарвлення фенолфталеїну. Після цього розчин у колбі доводять дистильованою водою до риски, ретельно перемішують і фільтрують, відкидаючи перші каламутні порції фільтрату. У фільтраті визначають суму відновлюючих сахарів, суму сахарів і фруктозу.

Визначення суми відновлюючих сахарів (глюкози, фруктози, мальтози). Пробірки для визначення сахарів (діаметр 30 мм і висота 220 мм) ставлять в алюмінієвий штатив, наливають піпеткою 10 мл фільтрату, додають 10 мл мідно-лужного реактиву і перемішують. Пробірки закривають лійками або кульковими пробками і штатив

занурюють у киплячу воду, відмічаючи початок нагрівання. При нагріванні утворюється осад Cu_2O червоного кольору. Через 15 хв після початку нагрівання штатив із пробірками виймають і охолоджують, занурюючи його в холодну воду.

Кількість осаду Cu_2O визначають йодометричним методом. Для цього в пробірку додають 5 мл суміші щавлевої і сірчаної кислот (суміш кислот додають весь час збовтуючи вміст пробірки, оскільки розчин може розбризкуватися). Спочатку відбувається нейтралізація розчину, а потім виділяється йод, який у присутності щавлевої кислоти реагує з оксидом міді (I). Коли весь оксид міді (I) розчиниться, залишок йоду відтитровують 0,01 н розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутності 0,5 мл 0,5%-го розчину крохмалю.

Паралельно проводять контрольний дослід без нагрівання. Для цього в пробірку беруть 10 мл мідно-лужного реактиву, додають 5 мл суміші щавлевої і сірчаної кислот і 10 мл досліджуваного розчину. Йод, що виділився, відтитровують 0,01 н. розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутності крохмалю до першого зникнення його синього забарвлення. Іноді синє забарвлення через деякий час з'являється знову. На це не звертають уваги і далі не титрують, оскільки забарвлення з'являється в результаті окислення іонів йоду киснем повітря.

Вміст суми відновлюючих сахарів (B), у процентах, обчислюють за формулою:

$$B = \frac{A \cdot [248 - (a - b)] \cdot (a - b)}{V \cdot m \cdot 10000} = \frac{0,1 \cdot A}{V \cdot m} \cdot f,$$

де A – загальний об'єм досліджуваного розчину, мл; V – об'єм досліджуваного розчину, взятого для аналізу, мл; a – об'єм 0,01 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витраченого на титрування контрольного дослід, мл; b – об'єм 0,01 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витраченого на титрування досліджуваного розчину, мл; m – маса наважки досліджуваного матеріалу, г; $[248 - (a - b)]$ – кількість інвертованого цукру, яка відповідає 1 мл 0,01 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мкг; 10000 – коефіцієнт для перерахунку мікрограмів сахарів у грами і перерахунку результатів у проценти; f – фактор для обчислення вмісту сахарів (величини фактора наведено в табл. 4.11).

Визначення фруктози. 25 мл досліджуваного розчину відбирають піпеткою в мірну колбу на 50 мл, додають 1 краплю фенолфталеїну і нейтралізують 0,4 н. розчином NaOH , додаючи його по краплях до появи рожевого забарвлення. Потім додають 5 мл 0,05 н. розчину йоду і 1 мл 0,4 н. розчину NaOH , перемішують і залишають на 10 хв. При цьому відбувається окислення глюкози йодом. Через 10 хв додають 1 мл 0,4 н. розчину HCl і надлишок йоду, що виділився, знебарвлюють свіжоприготовленим 0,05 н. розчином Na_2SO_3 , приливаючи його із бюретки до появи солом'яно-жовтого кольору розчину. Потім додають 4 краплі розчину крохмалю і титрують до зникнення синього забарвлення. Оскільки реакція відбувається з утворенням сильної йодоводневої кислоти, то розчин відразу ж нейтралізують лугом, щоб запобігти гідролізу дисахаридів. Для цього після знебарвлення синього кольору додають одну краплю фенолфталеїну і нейтралізують 0,4 н. розчином NaOH . Об'єм розчину доводять дистильованою водою до 50 мл і ретельно перемішують.

Щоб визначити фруктозу, беруть 20 мл добутого розчину, виливають у пробірку для визначення сахарів, додають 10 мл мідно-лужного реактиву і перемішують. Розчин нагрівають на киплячій водяній бані 15 хв. Далі аналіз виконують так, як описано при визначенні суми відновлюючих сахарів.

Таблиця 4.11

Значення величин факторів для обчислення вмісту сахарів

$$f = \frac{[248 - (a - b)] \cdot (a - b)}{1000}$$

(a - b), мл	Десяті частки мілілітра									
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	–	0,02	0,05	0,07	0,10	0,12	0,15	0,17	0,20	0,22
1	0,25	0,27	0,30	0,32	0,35	0,37	0,39	0,42	0,44	0,47
2	0,49	0,52	0,54	0,57	0,59	0,61	0,64	0,66	0,69	0,71
3	0,74	0,76	0,78	0,81	0,83	0,86	0,88	0,90	0,93	0,95
4	0,98	1,00	1,02	1,05	1,07	1,10	1,12	1,14	1,17	1,19
5	1,22	1,24	1,26	1,29	1,31	1,33	1,36	1,38	1,40	1,43
6	1,46	1,48	1,50	1,52	1,55	1,57	1,59	1,62	1,64	1,66
7	1,69	1,71	1,73	1,76	1,78	1,80	1,83	1,85	1,87	1,90
8	1,92	1,94	1,97	1,99	2,01	2,04	2,06	2,08	2,10	2,13
9	2,15	2,17	2,20	2,22	2,24	2,27	2,29	2,31	2,33	2,36
10	2,38	2,40	2,43	2,45	2,47	2,49	2,52	2,54	2,56	2,58
11	2,61	2,63	2,65	2,68	2,70	2,72	2,74	2,77	2,79	2,81
12	2,83	2,85	2,88	2,90	2,92	2,94	2,97	2,99	3,01	3,03
13	3,06	3,08	3,10	3,12	3,14	3,17	3,18	3,21	3,23	3,25
14	3,28	3,30	3,32	3,34	3,36	3,39	3,41	3,43	3,45	3,47
15	3,50	3,52	3,54	3,56	3,58	3,60	3,63	3,65	3,67	3,69
16	3,71	3,73	3,76	3,78	3,80	3,82	3,84	3,86	3,88	3,91
17	3,93	3,95	3,97	3,99	4,01	4,03	4,06	4,08	4,10	4,12
18	4,14	4,16	4,18	4,20	4,23	4,25	4,27	4,29	4,31	4,33
19	4,35	4,37	4,39	4,41	4,44	4,46	4,48	4,50	4,52	4,54
20	4,56	4,58	4,60	4,62	4,64	4,66	4,68	4,71	4,73	4,75

Вміст фруктози (Ф), в процентах, обчислюють за формулою:

$$\Phi = \frac{2 \cdot A \cdot [99(a - c) - (a - b)] \cdot \left[259 - (a - c) + \frac{220}{a - c} \right]}{V \cdot m \cdot 1000000},$$

де A – загальний об'єм досліджуваного розчину, мл; V – об'єм розчину, взятого для визначення фруктози, мл; 2 – фактор розбавлення розчину після окислення глюкози йодом (50/25); a – об'єм 0,01 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витраченою на титрування контрольного дослід, мл; b – об'єм 0,01 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витраченого на титрування суми відновлюючих сахарів, мл; c – об'єм 0,01 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витраченого на титрування при визначенні фруктози, мл; m – наважка досліджуваного матеріалу, г; 1000000 – коефіцієнт для перерахунку мікрограмів у грами і проценти.

Із результатів визначення суми відновлюючих сахарів (В) і фруктози (Ф) можна обчислити вміст глюкози (Г), якщо немає мальтози, за формулою:

$$\Gamma = B - \Phi.$$

Визначення суми сахарів. Із залишку досліджуваного розчину, в якому визначали відновлюючі сахари, набирають піпеткою 25 мл і вміщують у мірну колбу на 50 мл, додають 2 мл 8%-го розчину щавлевої кислоти, ставлять на водяну баню і витримують 10 хв при температурі кипіння води (при аналізі коренеплодів цукрових буряків тривалість гідролізу збільшується до 15 хв). При цьому відбувається кислотний гідроліз са-

харози з утворенням глюкози і фруктози, які визначають потім як відновлюючі сахари. Після гідролізу розчин охолоджують, додають 1 краплю фенолфталеїну, нейтралізують 1 н. розчином NaOH до слабо-рожевого забарвлення. Якщо нейтралізують кілька зразків, то необхідний об'єм 1 н. розчину NaOH визначають на одному зразку, а потім додають у решту 1 н. розчину NaOH на 0,2 мл менше і після перемішування нейтралізують слабким розчином NaOH – 0,4 н. до слабо-рожевого забарвлення, щоб не допустити перенейтралізації розчину. Нейтралізований розчин доводять дистильованою водою до риски і ретельно перемішують. Відбирають 10 мл добутого розчину в пробірку для визначення сахарів, додають 10 мл мідно-лужного реактиву і далі виконують аналіз, так, як описано при визначенні суми відновлюючих сахарів.

Вміст суми сахарів (C), в процентах, обчислюють за формулою:

$$C = \frac{2 \cdot A \cdot [248 - (a - b)] \cdot (a - b)}{V \cdot m \cdot 10000} = \frac{0,2 \cdot A}{V \cdot m} \cdot f,$$

де A – загальний об'єм досліджуваного розчину, мл; V – об'єм розчину, взятого для визначення суми сахарів, мл; 2 – фактор розбавлення розчину після гідролізу (50/25); a – об'єм 0,01 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витраченого на титрування контрольного дослід, мл; b – об'єм 0,01 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, витраченого на титрування при визначенні суми сахарів, мл; f – фактор для обчислення вмісту сахарів (величину наведено в табл. 4.11); m – маса наважки досліджуваного матеріалу, г.

Кількість сахарози (X), в процентах, розраховують за формулою:

$$X = 0,95(C - B),$$

де C – вміст суми сахарів для перерахунку на глюкозу, %; B – вміст відновлюючих сахарів для перерахунку на глюкозу, %.

Оптичний метод визначення сахарози в цукрових буряках

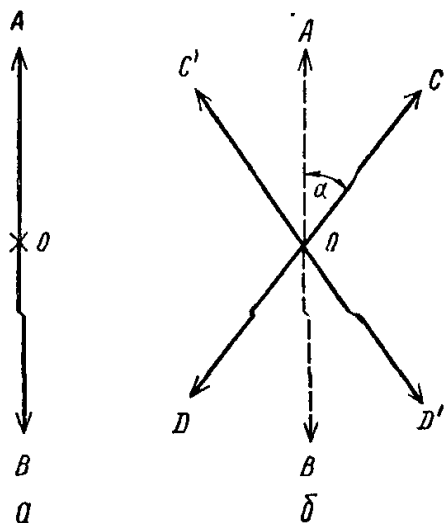


Рис. 4.5. Напрямок коливань поляризованого світлового променя:

a – до проходження через оптично активне середовище;

b – після проходження через оптично активне середовище

Основним показником якості коренів цукрових буряків є вміст у них сахарози ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Вміст сахарози в коренях цукрових буряків та в інших видах рослинницької продукції дуже змінюється і залежить від типу ґрунту, кліматичних умов, агротехніки. Особливо велике значення в синтезі й накопиченні сахарози відіграють добрива. У залежності від факторів зовнішнього середовища та сорту вміст сахарози в коренях цукрових буряків може коливатись від 14 до 22%.

Аналіз сахарози в коренях цукрових буряків здійснюють: у період росту та розвитку, щоб стежити за ходом її нагромадження і встановити технічну стиглість; на цукрових заводах для оцінки якості (базової цукристості середнього регіону), за якою заводи приймають корені на переробку; для обліку втрат сахарози в буряках під час зберігання в кагатах; для обліку виходу цукру та його

втратах на заводі; в селекційній роботі при виведенні нових сортів цукрових буряків та при проведенні польових дослідів.

Суть методу. Метод заснований на властивості сахарози у водних розчинах обертати площину поляризації світла. Ця властивість сахарози обумовлена наявністю в її молекулі асиметричного атома вуглецю. Крім сахарози такою властивістю володіють більшість вуглеводів і цілий ряд органічних сполук, що утворюються в рослинах (глюкози, алкалоїди, ефірні масла й ін.). Кожна з цих речовин здатна обертати площину поляризації за годинною стрілкою та проти неї. Знаючи напрямок і величину кута обертання поляризованого світла (рис 4.5), можна визначити концентрації цих речовин у розчині за допомогою поляриметра. Для визначення сахарози в коренях цукрових буряків використовують цукрометри, що показують не кут обертання, а концентрацію сахарози (у %) в аналізованому розчині.

Переведення сахарози з наважки у водний розчин (дигестія) відбувається при нагріванні на водяній бані (методом гарячої водної дигестії) або без нагрівання при кімнатній температурі (методом холодної водної дигестії).

Обладнання та реактиви. Цукрометр СУ-4 або цукрометр системи Кудрявцева; водяна баня, чашки порцелянові, колби конічні на 150–200 мл; колби Штіфта (рис. 4.6) або Кольрауша; лійки; бюретки; піпетки; склянки; крапельниця; скляні палички. Свинцевий оцет $Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2$ (600 г $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$

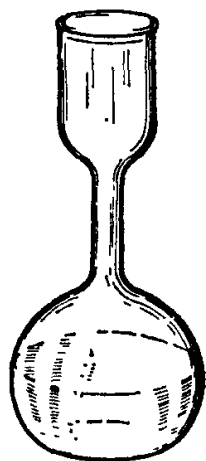


Рис. 4.6. Колба Штіфта з розширеним горлом

розтирають з 200 г оксиду свинцю (II) на 100 мл дистильованої води. Закриту суміш витримують у киплячій водянній бані доти, поки з жовтої вона перетвориться на білу або рожево-білу масу. Потім до неї при помішуванні додають 1900 мл гарячої дистильованої води і виливають у склянку. Склянку закривають пробкою і залишають у теплом місці доти, поки розчин не стане прозорим. Потім розчин фільтрують і зберігають у щільно закритій склянці. Свинцевий оцет реагує на лакмус як сильний луг, але не дає забарвлення з фенолфталеїном. Густина його близько 1,235–1,240 г/см³; розбавлений свинцевий оцет (25 мл свинцевого оцту розбавляють дистильованою водою до 1 л); сірчаний ефір; фенолфталеїн.

Хід аналізу. Середню пробу з 30–40 коренів цукрових буряків, що одержують, вирізуючи навскоси свердлом ци-

ліндри або розрізаючи по вертикальній осі половинки, подрібнюють на особливій механічній дисковій сегментній тертці. Якщо в лабораторії такої тертки немає, то корені можна подрібнювати на звичайній кухонній тертці. Отриману мезгу ретельно перемішують, відбирають аналітичну пробу і з неї беруть на технічних вагах наважку масою 26 г у таровану порцелянову чашку. Потім за допомогою скляної палички зважену пробу без втрат переносять у колбу Штіфта місткістю 201,5 мл або в колбу Кольрауша місткістю 200 мл. У колбі Штіфта 1,5 мл (понад 200 мл) відповідає об'єму, що займає клітковина мезги. Порцелянову чашку і скляну паличку декілька разів змивають дистильованою водою в цю ж колбу, після чого доводять об'єм водою приблизно до 4/5 об'єму і приливають 7 мл свинцевого оцту. Свинцевий оцет додають для осадження білкових речовин і одержання прозорого розчину. Вміст колби добре перемішують скляною паличкою і ставлять на 30 хв у водяну баню, попередньо нагріту до 80°C (через кожні 5 хв вміст колби збовтують). Під час дигестії (30 хв) температуру у водянній бані підтримують у межах 75–80°C. Через півгодини колбу виймають і додають декілька крапель ефіру для осадження піни,

що утворилася, доливають гарячою (близько 80°C) дистильованою водою до мітки і знову ставлять на водяну баню на 15 хв при тій же температурі (80°C). Після другого нагрівання вміст колби охолоджують до 20°C, опускаючи її у посудину з холодною водою, доливають водою до мітки, ретельно збовтують і фільтрують через щільний складчастий фільтр у суху колбу. Перші мутні порції фільтрату відкидають. Якщо весь фільтрат виявляється мутним, його фільтрують повторно, попередньо додавши 2–3 краплі оцтової кислоти.

Зовсім прозорим фільтратом спочатку споліскують вимиту до цього дистильованою водою поляриметричну трубку, а потім наливають у неї фільтрат. При наповненні трубку, закрити з одного кінця, тримають вертикально і наповнюють так, щоб утворився високий, опуклий меніск. Після цього закривають трубку покривним склом, насуваючи його збоку і зрізуючи меніск, щоб не залишити в трубці пухирців повітря. Потім на кінець трубки злегка нагвинчують металеву кришку. Не слід загвинчувати кришку занадто туго, тому що це може привести до перекручування показань цукрометра. Заповнену фільтратом поляриметричну трубку вміщують у цукрометр і поляризують із жовтим світлофільтром. Рекомендують брати середнє з 2–3 результатів.

Маса наважки 26 г прийнята за нормальну, оскільки шкали цукрометрів розраховані саме на цю наважку. Якщо масу чистої сахарози 26 г розчинити у воді і довести об'єм у мірній колбі до 100 мл, то такий розчин при температурі 20°C під час поляризації у трубці 200 мм завдовжки дасть відлік по шкалі 100%.

Вміст цукру в коренях, у %, обчислюють, враховуючи об'єм розчину і довжину поляриметричної трубки. Одна поділка шкали цукрометра відповідає 1% сахарози за умов, коли об'єм становить 201,5 мл, а довжина поляриметричної трубки – 400 мм або відповідно 100, 75 мл та 200 мм. Якщо об'єм колби 201,5 мл (200 мл), а довжина поляриметричної трубки 200 мм, то розчин буде в 2 рази розбавлений і поділка шкали приладу відповідатиме 0,5%. У такому випадку для обчислення вмісту сахарози показники шкали цукрометра множать на два. При використанні для дигестії колби Кольрауша на 200 мл одержаний результат вмісту сахарози необхідно помножити на 0,9925 – поправковий коефіцієнт на клітковину клітинних стінок у наважці коренів цукрових буряків.

Визначення доброякісності нормального очищеного соку цукрових буряків і технологічного виходу цукру за методом Силіна

Основний показник якості цукрових буряків – вміст сахарози в коренеплодах. Якість цукрових буряків характеризується також вмістом “шкідливого” азоту, інвертного цукру, пектинових речовин, колоїдів тощо.

Об'єктивним показником технологічної якості цукрових буряків є запропонована П.М. Силіним доброякісність очищеного нормального соку, який характеризується відношенням вмісту сахарози до вмісту сухих речовин соку. Залежно від сорту та умов вирощування цукрових буряків (кліматичних умов, удобрення, термінів збирання тощо) доброякісність нормального очищеного бурякового соку може коливатись у межах від 80 до 95%.

У процесі очищення нормального соку (на заводах – це сік I та II сатурації) частина сухих речовин (нецукрів) за допомогою вапняного молока видаляється із соку. Усі інші нецукри в очищеному соку шкідливі, оскільки є мелясоутворювачами. Нецукри поділяють на 3 групи:

а) сильні мелясоутворювачі ($m > 2,4$) – луги, карбонати, ацетати, хлориди лужних металів;

б) середні мелясоутворювачі ($m=1,1\ldots 0,8$) – бетаїн, калійні і натрієві солі амінокислот і молочної кислоти;

в) слабкі мелясоутворювачі ($m<0,8$) – інвертний цукор і солі продуктів його розкладу, усі кальцієві солі різних кислот і NaNO_3 . Коефіцієнт мелясоутворення нецукрів очищених соків для цукрових буряків становить 1,3–1,7.

Очікуваний технологічний вихід цукру обчислюють за формулою М.П. Силіна:

$$B = (m - 0,9) \cdot \left[\frac{1 - (100 - D)}{D \cdot \mu} \right],$$

де B – розрахунковий вихід цукру відносно маси цукрових буряків, %; m – вміст цукру в цукрових буряках, визначений поляриметрично, %; 0,9 – втрати цукру в процесі виробництва (крім вмісту його в мелясі), %; D – доброякісність очищеного нормального соку, %; μ – коефіцієнт мелясоутворення:

$$\mu = \frac{D_1}{100 - D_1},$$

де D_1 – доброякісність меляси.

Коефіцієнт мелясоутворення в лабораторних умовах визначають за вмістом калієво-натрієвої (лужної) золи у соку.

Знаючи доброякісність очищеного нормального соку й умовно прийнявши доброякісність меляси за 60%, $\mu = 60/40 = 1,5$.

Обладнання та реактиви. Рефрактометр. Цукрометр. Вапняне молоко (5 г CaO в 100 мл розчину); ацетат свинцю $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (600 г ацетату свинцю розтирають з 200 г оксиду свинцю PbO та 100 мл дистильованої води у фарфоровій чашці; чашку накривають склом і витримують у водяній бані доти, доки жовта суміш перетвориться на білу або рожево-білу масу, потім до суміші додають при перемішуванні 1,9 л гарячої дистильованої води, переносять розчин у бутель, закривають корком і залишають у теплому місці до просвітлення, густина цього розчину близько 1,235–1,240 г/см³; цей реактив повинен реагувати на лакмус як сильний луг, але не давати забарвлення з фенолфталеїном); сірчаний ефір; 1%-й спиртовий розчин фенолфталеїну.

Хід аналізу. Відбирання проби і добування нормального соку. Відібрати не менше ніж 40 коренів. Краще корені відбирати перед збиранням урожаю, протягнувши шнур уперек рядків (або по діагоналі ділянки), і збирати корені лише під шнуром. Якщо шнур не потрапляє на рослину, то збирають найближчі до шнура корені і завжди лише з одного боку від шнура.

Лабораторну пробу складають із секторів, що становлять 1/4–1/8 частину кожного кореня. Сектори розтирають на кухонній тертці або подрібнюють на м'ясорубці. Зі старанно змішаної мезги, що утворилася, відбирають і зважують на технічних терезах середню пробу 300–500 г. Пробу обгортають міцним чистим льняним полотном і вміщують у стакан преса. Сік видушують певною кількістю обертів гвинта до утворення майже сухого коржа.

Очищення нормального соку. 100 мл соку нагрівають до кипіння, додають до нього піпеткою 20 мл вапняного молока. Перші 10 мл вливають повільно, краплинами протягом 2 хв при енергійному перемішуванні (це відповідає гарячій попередній дефекації), що значно полегшує й прискорює наступне фільтрування. Решту 10 мл вливають швидко, інтенсивно перемішуючи. Потім сік знову нагрівають до кипіння і фільтрують крізь беззольний фільтр, щоразу поповнюючи випарену частину соку гарячою дистильованою водою.

Фільтрат насичують вуглекислим газом до нейтральної реакції на фенолфталеїн (крапля соку на фенолфталеїновому папері не повинна давати малинового забарвлення). Після цього сік протягом 5 хв кип'ятять, щоб повністю розклався гідрокарбонат кальцію, фільтрують вдруге. Фільтрат, що утворився, є очищеним нормальним соком.

В ньому рефрактометрично визначають вміст сухих речовин і поляриметрично вміст цукру на цукрометрі. Вміст цукру в цукрових буряках визначають методом гарячої дигестії з наступною поляризацією.

Визначення вмісту цукру в соку на цукрометрі. У колбу на 50 мл наливають 25 мл очищеного нормального соку, додають 2 мл ацетату свинцю, щоб осадити білкові речовини, й 1–3 краплі сірчаного ефіру для запобігання утворенню піни, доливають до риски дистильованою водою і старанно збовтують. Фільтрують крізь беззольний фільтр, фільтрат поляризують у трубці на 200 мм на цукрометрі.

Вміст цукру в очищеному нормальному соку обчислюють за формулою:

$$D = \frac{0,52 \cdot p}{d},$$

де p – показ цукрометра; d – густина очищеного нормального соку; 0,52 – перевідний коефіцієнт.

Визначення вмісту крохмалю методом кислотного гідролізу

Крохмаль – головний полісахарид, який відіграє роль запасуючої речовини. Він завжди міститься в зелених листках, де накопичується в процесі фотосинтезу. Однак основними органами рослин, в яких він нагромаджується є насіння, бульби, цибулини та інші органи. Особливо високий вміст крохмалю в насінні рису (60–70%), кукурудзи (60–75%), пшениці (60–70%) і бульбах картоплі (12–20%).

Суть методу. Метод ґрунтується на гідролізі крохмалю під час кип'ятіння з кислотами і його переході з неактивної форми у оптично активну речовину за схемою:



Кількість моноцукру, що утворилась, прямо пропорційна кількості крохмалю в досліджуваному зразку, а кут відхилення поляризованого променя при пропусканні його крізь розчин глюкози, яким заповнюють поляризаційну трубку цукрометра, залежить від концентрації глюкози в розчині. Цю залежність використовують при розрахунках вмісту крохмалю, помножуючи показник цукрометра на коефіцієнт 0,3465.

Аналіз рослинних зразків методом кислотного гідролізу з застосуванням цукрометра проводять, насамперед, із метою визначення якості зерна, картоплі тощо. Дані про вміст крохмалю можна використати, встановлюючи терміни та фазу повної стиглості картоплі.

Обладнання та реактиви. Цукрометр; 4 і 10%-й розчини фосфорно-вольфрамової кислоти; 1%-й розчин соляної кислоти; дистильована вода; 10%-й розчин таніну; свинцевий оцет; 5%-й розчин сульфиду натрію.

Хід аналізу. Визначення крохмалю в зернових культурах. 5 г тонкоподрібненого насіння вміщують у мірну колбу Кольрауша на 100 мл. Доливають 25 мл 1%-го розчину HCl, добре перемішують, ще раз додають 25 мл 1%-го розчину HCl (піпеткою), змиваючи часточки борошна зі стінок. Колбу ставлять у киплячу водяну баню на 45–60 хв, безперервно перемішуючи протягом перших 5 хв, рівень рідини в колбі має бути нижчим від рівня рідини в бані.

Спочатку екстракт густішає, потім зріджується. Закінчивши гідроліз, у колбу додають 30 мл дистильованої води й охолоджують, потім доливають 5 мл 10%-го розчину

фосфорно-вольфрамової кислоти для осадження білків, доливають колбу водою до риски, збовтують і фільтрують крізь складчастий фільтр у суху колбу.

Безбарвний прозорий фільтрат аналізують за допомогою цукрометра.

Вміст крохмалю обчислюють за формулою:

$$x = [n \cdot 0,3445 \cdot 100 \cdot 100] / [\alpha / D \cdot l \cdot m],$$

де n – показання цукрометра; 0,3465 – коефіцієнт для перерахунку показань прямої шкали на колово; α/D – питоме обертання даної культури; l – довжина поляриметричної трубки, дм; m – маса наважки, взятої для аналізу, г.

Для розрахунків необхідно знати питоме обертання – відношення кута питомого обертання до оптичної густини розчину. Для культур воно становить: для пшениці – 182,7; жита – 184,0; ячменю – 181,5; кукурудзи – 184,6; проса – 171,4; гречки – 179,5; картоплі – 195,4.

Аналіз свіжої картоплі. 25 г свіжої картоплі кладуть у фарфорову ступку, доливають 5 мл 5%-го розчину HCl, розтирають до однорідної маси. Вміст ступки переносять у колбу на 150 мл, додають 25 мл 1%-го розчину HCl, одночасно споліскуючи і ступку. Колбу ставлять на 20–30 хв у киплячу водяну баню, після цього її вміст переносять крізь лійку в мірну колбу на 100 мл, додають 35–40 мл дистильованої води, охолоджують і доливають 2–4 мл 4%-го розчину фосфорно-вольфрамової кислоти. Колбу доводять водою до риски, збовтують і фільтрують у суху колбу. Фільтрат використовують для поляриметричного визначення крохмалю.

Контрольний аналіз. Наважку досліджуваного матеріалу вміщують у мірну колбу на 100 мл, додають 75 мл води і настоюють протягом 1 год, після чого послідовно доливають 5 мл 10%-го розчину таніну і 2–5 мл свинцевого оцту, збовтують. Надлишок свинцевого оцту осаджують 5%-м розчином сульфід натрію, вміст у колбі доводять до риски, перемішують і фільтрують. З добутого фільтрату беруть 50 мл, наливають у мірну колбу на 100 мл і гідролізують за тих самих умов, за яких гідролізували досліджувану наважку (не проводять осадження фосфорно-вольфрамовою кислотою).

Для визначення вмісту крохмалю в рослинному матеріалі у формулі використовують різницю показань цукрометра досліджуваного й контрольного розчинів.

Антроновий метод визначення цукрів і крохмалю

Суть методу. Антроновий реактив утворює синювато-зелене забарвлення з усіма розчинними вуглеводами, які при однаковій концентрації дають забарвлені розчини практично однієї і тієї ж оптичної густини. Це дозволяє при визначенні вуглеводів використовувати калібрувальний графік, складений за вмістом глюкози для визначення інших цукрів.

Метод дає можливість визначати вміст крохмалю і цукру в невеликих концентраціях (до 0,2 мг у пробі) і придатний для аналізу вегетативних органів рослин.

Обладнання та реактиви. Фотоелектроколориметр; водяна баня; антроновий реактив (0,2%-ний розчин антрону в концентрованій сірчаній кислоті (200 мг у 100 мл H₂SO₄); 0,5%-ний розчин H₂SO₄ (2,8 мл сірчаної кислоти густиною 1,8 г/см³ розчиняють у 1 дм³ дистильованої води); 30%-ний розчин сірчаноокислого цинку; 15%-ний розчин жовтої кров'яної солі – K₄[Fe(CN₆)] · 3H₂O.

Хід аналізу. Відважують по 1+0,002 г подрібненого свіжого матеріалу (листки, коренеплоди, плоди тощо) і вмішують у 2 мірні колби на 100 мл. В одну колбу для сумарного визначення цукрів і крохмалю додають 50 мл розчину 0,5%-ної H₂SO₄ і гідролізують на киплячій водяній бані протягом 15 хв. При цьому відбувається гідроліз крохма-

лю. Потім додають по 2 мл розчинів 30%-ного сірчанокислового цинку і 15%-ної жовтої кров'яної солі для освітлення розчину, після цього доводять дистильованою водою до мітки і фільтрують. В екстракті повинно бути не більше 0,2 мг вуглеводів у 1 мл.

В іншій колбі з наважкою, призначеною для визначення розчинних цукрів, проводять їх вилучення протягом години з 80 мл води при періодичному збовтуванні на ротаторі. Після цього екстракт освітлюють, беручи по 1 мл розчинів сірчанокислового цинку і жовтої кров'яної солі. Доводять об'єм водою до мітки й розчин фільтрують.

Беруть по 2 пробірки для кожного екстракту, а також для контрольного дослідження й доливають по 3 мл антронового реактиву і по 1 мл досліджуваної витяжки з першої колби (сума цукрів, отриманих після гідролізу) і з другої колби (розчинні цукри). Для контролю береться пробірка з 3 мл антронового реактиву, в яку додають по 1 мл води. Усі пробірки швидко збовтують і вміщують у киплячу водяну баню на 7 хв. Після кип'ятіння пробірки з розчинами охолоджують до 20°C і визначають щільність синьо-зеленого забарвлення на фотоелектроколориметрі, застосовуючи червоний світлофільтр (610 нм,) проти контрольної проби. Вміст цукрів розраховують за калібрувальним графіком.

Обчислення проводять за формулою:

$$x = \frac{a \cdot v \cdot 100}{m},$$

де a – кількість цукрів, знайдена за калібрувальним графіком; v – об'єм екстракту (у мл); m – наважка.

За екстрактом у першій колбі дізнаються про сумарний вміст цукрів і крохмалю, а за екстрактом другої колби визначають вміст вільних цукрів. Для розрахунку вмісту крохмалю різницю між відсотками сумарного вмісту цукрів після гідролізу і до гідролізу множать на 0,9.

Необхідно зазначити, що з антроновим реактивом реагують не тільки цукри, але і їх похідні (фосфорні ефіри, глікозиди тощо), тому реактиви Бертрана є більш специфічними. При відсутності антрона його можна легко одержати з антрахінона.

Визначення вітаміну С (аскорбінової кислоти)

Вітаміни представляють групу низькомолекулярних органічних сполук, серед них є вуглеводи, спирти, кислоти.

Різноманітні по хімічному складу, вони поєднуються за ознакою їхньої необхідності для життя людини й тварин. Їхня відсутність у харчовому раціоні викликає ряд специфічних захворювань, пов'язаних з обміном речовин (вітамін С), ураженням нервової системи (вітамін В₁). У рослинах вітаміни виконують роль біокатализаторів. Деякі рослини або їхні окремі органи є природними джерелами вітамінів для людини. Так, наприклад, усі листові овочі – цибуля, петрушка, кріп – накопичують значні кількості аскорбінової кислоти й каротину, а для тварин таким джерелом є лугові трави і силосні культури. Зерна злакових культур містять багато вітамінів групи В.

Вміст вітамінів у рослинах визначається умовами вирощування й фазою розвитку рослин, залежить від особливостей сорту і географічної широти місцевості. Значні розходження в накопиченні вітамінів відзначені по окремих органах і тканинам. Звичайно, шипшина й інші плодово-ягідні культури, вирощені в умовах північних областей, більш багаті вітаміном С, чим їхні південні аналоги. Великі розходження в кількості каротину за сортами відзначені в моркві, гарбузах, червоному перцю. Нагромадження

каротину тісно корелює з використанням азотних добрив, а борні, цинкові й марганцеві добрива сприяють нагромадженню вітамінів групи В у зернових культурах.

Вітаміни належать до дуже лабільних з'єднань, швидко руйнуються киснем повітря, тому при аналізі особливу увагу варто звернути на добір середньої проби і на швидкість підготовки матеріалу до аналізу.

За ознакою розчинності вітаміни можуть бути розділені на дві групи – розчинні у воді і розчинні в жирах (табл. 4.12). Визначення вітамінів проводиться у свіжих рослинних зразках.

Аскорбінова кислота – ненасичена сполука з двома енольними і двома спиртовими гідроксилами. Найбільш характерна властивість аскорбінової кислоти – її здатність легко окислюватись й відновлюватись.

Таблиця 4.12

Характеристика найважливіших вітамінів

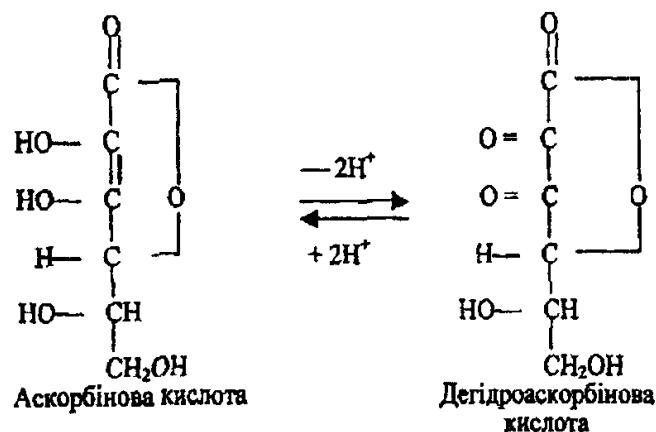
Традиційне позначення	Хімічна назва	Фізіологічна роль (для людини)	Добова потреба людини, мг
1	2	3	4
Водорозчинні			
B ₁	Тіамін	Антиневритна	3,0
B ₂	Рибофлавін	Регуляція росту	3,0
B ₃	Пантотенова кислота	Антидерматитна	12,0
B ₅ (PP)	Нікотинова кислота і нікотинамід	Антипелларгічна	25,0
B ₆	Піридоксин	Антидерматитна	2,0
B ₁₂	Ціанокобаламін	Антианемічна	0,001
B ₁₅	Глюконодіметилацетат (пангмова кислота)	Антианоксична	2,0
B _c	Птероілглутамінова Кислота (фолієва кислота)	Регуляція кровотворення	2,0
C	Аскорбінова кислота	Антискорбутна	100,0
H	Біотин	Антисеборейна	0,01
P (цитрин)	Рутин, гесперидин, катехіни	Капіляррозміцнювальна	50,0
U	Хлорид метилметионінсульфонію	Антивиразкова	
Жиророзчинні			
A	Ретинол	Антиксерофтальмічна	2,5
D	Кальциферол	Антирахітична	0,025
E	Токоферол	Антистерильна	5,0
K	Філлохінон	Антигеморагічна	0,015
F	Ненасичені жирні кислоти	Регуляція жирового обміну	1000,0

Аскорбінова кислота швидко руйнується при окисленні. Вона більш стійка в кислому середовищі.

Більше вітаміну С знаходиться в зелених рослинах, свіжих овочах і плодах (табл. 4.13).

На продукти переробки плодів та овочів існує ГОСТ 245560–089 для визначення аскорбінової кислоти (методом титриметричним із візуальним титруванням, титриметричним з потенціометричним титруванням, фотометричним, титриметричним із цистеїном, флюорометричним).

Суть методу. Метод визначення вітаміну С базується на здатності аскорбінової кислоти відновлювати в кислому середовищі індикатор синього кольору 2,6-дихлорфеноліндофенол до лейкоформи, при цьому аскорбінова кислота окислюється в дегідроаскорбінову кислоту:



Таблиця 4.13

Вміст вітаміну С у плодах і овочах (мг %)

Плоди та ягоди	Вітамін С	Овочі	Вітамін С
Яблука	5–50	Картопля	6–17
Груші	3–17	Капуста білоголова	25–80
Горобина	20–145	Капуста кольорова	50–80
Апельсини	40–66	Кольрабі	40–100
Шипшина	100–800	Бруква	25–30
Лимони	40–55	Буряк	5–10
Мандарини	30–50	Морква	5
Грейпфрут	40–50	Ріпа жовта	8–20
Абрикоси	3–10	Редис	25–35
Персики	12–20	Редька	20
Сливи	0–7	Хрін (корінь)	200
Вишні	13–20	Горох зелений	22–23
Обліпіха	120	Квасоля овочева	10–29
Актинідія	700–1026	Перець стиглий	117–275
Виноград	0,4–12	Диня	10–40
Аґрус	15–50	Кавун	5–10
Смородина чорна	700–400	Гарбуз	2,5–15
Смородина червона	8–38	Огірки	5–18
Суниці	33–70	Томати червоні	20–40
Малина	10–30	Ревінь	11–36
Журавлина	12–31	Салат листовий	10
		Шпинат	16–50
		Щавель	12–60
		Кріп	135–150
		Петрушка (зелень)	100–150
		Цибуля-ріпка	2–10
		Цибуля-перо	16–33
		Часник	10–20

Обладнання та реактиви. Ступка; колби; піпетки; мікrobюретка. 1% HCl; щавлева кислота 2%-на; 0,001 н KJO₃; KJ; крохмаль 1%-ний розчинний; аскорбінова кислота в 2%-ній H₂SO₄; індикатор.

Для приготування індикатора розчиняють 200 мг 2,6-дихлорфеноліндофенола в 1 л води. До профільтрованого розчину на кінчику ножа додають NaHCO₃. Титр фарби по аскорбіновій кислоті визначають безпосередньо перед початком досліді.

Хід аналізу. Середню пробу плодів, качанів, бульб, листових овочів доставляють із поля в лабораторію, обмивають водою, просушують фільтрувальним папером або марлею. Оскільки середня проба складається приблизно з 10–20 екземплярів, здрібнювання всього матеріалу представляє значних труднощів, тому коренеклубнеплоди поділяють попередньо на сегменти. Наприклад, бульби картоплі по вертикалі поділяють на 6–8 частин і для аналізу від кожної бульби беруть одну з таких частин. При цьому необхідно враховувати, щоб відношення серцевини коренеплоду до його периферійної частини залишалося приблизно б таким, як у цілому коренеплоді. Дрібні плоди і ягоди подрібнюють повністю. У листових овочів на аналіз беруть 0,5 листа від кожної рослини, розділяючи лист по середній жилці.

Отриманий рослинний матеріал подрібнюють на кахельній або пластмасовій пластинці ножем із нержавіючої сталі або на пластмасовій тертці. Для соковитих плодів можна застосувати гомогенізатор тканин. Неприпустиме застосування залізних і мідних предметів, оскільки залізо і мідь каталізують руйнування аскорбінової кислоти. Дві наважки з одного зразка беруть на годинному склі на технічних вагах.

Наважку 10 г переносять у фарфорову ступку і заливають 20 мл суміші соляної й щавлевої кислот, розтирають до утворення однорідної маси. Грубі тканини рослин розтирають із невеликою кількістю скляного порошку. Процес розтирання не повинен тривати більш як 10 хв.

Розтерту масу кількісно переносять у мірну колбу Кольрауша на 250 мл. Сумішшю кислот вміст колби доводять до риски, добре перемішують і залишають на 20 хв у темному місці.

Соляна кислота вилучає з рослинних тканин як вільну, так і зв'язану аскорбінову кислоту. Щавлева кислота підвищує стійкість аскорбінової кислоти в екстракті.

Вміст колби фільтрують крізь подвійний фільтр у суху конічну колбу на 300 мл.

Піпеткою беруть 25 мл фільтрату і титрують (із мікrobюретки) 0,001 н. розчином барвника до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 30–60 с. Оскільки аскорбінова кислота в присутності щавлевої кислоти стійка проти руйнування, то титрування готових витяжок у разі потреби можна відкласти на 1–2 год, а при зберіганні в холодильнику – навіть до наступного дня.

Вміст аскорбінової кислоти (С) в рослинах, в мг на 100 г досліджуваної речовини (мг %), розраховують за формулою:

$$C = \frac{100 \cdot V \cdot T \cdot V_1}{V_2 \cdot m},$$

де V – об'єм барвника, витраченого на титрування витяжки, мл; T – титр барвника, мг; V_1 – загальний об'єм витяжки, мл; V_2 – об'єм витяжки, взятий для титрування, мл; m – маса наважки досліджуваного матеріалу, г.

Для визначення титру фарби за аскорбіновою кислотою в мірній колбі на 50 мл розчиняють кілька кристаликів (1–1,5 мг) аскорбінової кислоти в 2%-ній H₂SO₄. У дві конічні колби беруть по 5 мл приготовленого розчину і після додавання кристалів KJ (близько 5–10 мг) і 5 крапель 1%-го розчину крохмалю одну колбу титрують індикато-

ром, іншу – 0,001 н розчином KJO_3 . Розрахунок титру фарби по аскорбіновій кислоті проводять за формулою:

$$T = \frac{0,88 \cdot a}{b},$$

де T – кількість мг аскорбінової кислоти, яка відповідає 1 мл фарби; 0,088 – кількість мг аскорбінової кислоти, яка відповідає 1 мл 0,001 н. розчину йодату калію; a – кількість мл 0,001 н розчину йодату калію, яка була використана на титрування розчину аскорбінової кислоти; b – кількість мл розчину фарби, яка була використана на титрування.

Визначення каротину (провітаміну А)

Рослинні пігменти, що мають жовте або жовтогаряче забарвлення, нерозчинні у воді, але розчинні в органічних розчинниках типу бензину, ацетону, петролейного ефіру. Вони складають групу каротиноїдів. Найбільш відомим представником її є каротин – пігмент, що додає специфічне фарбування коренеплодам моркви, зернам кукурудзи, поряд із хлорофілом він забарвлює зелені частини рослин.

Каротин $C_{40}H_{56}$ належить до групи ненасичених вуглеводнів ряду терпенів.

Каротин синтезують рослини, а в організмі людини й тварин він перетворюється у вітамін А, необхідний для їхньої життєдіяльності. Відсутність або нестача вітаміну А викликає захворювання очей (куряча сліпота, ксерофтальмія). Тому кількісний зміст каротину в рослинах служить цінною характеристикою якості їжі й кормів рослинного походження. Добова норма вітаміну А для дорослої людини 1,5–2,5 мг. У тварин добова норма каротину значно більша і складає (на 100 кг живої маси) у корів 50–80 мг, у бугаїв 70–100, в овець 20–60, у свиноматок 20–30, у кнурів 50–60, у племінних коней 40–50 мг.

Основним джерелом харчового каротину (провітаміну А) є морква, капуста листова, цибуля зелена, горошок зелений, томати, абрикоси, сливи й інші овочі та плоди. Середній вміст каротину в кормах наведений в табл. 4.14.

Таблиця 4.14

Середній вміст каротину в кормах

Корми	Каротин, мг/кг
Трава лучна	75
Конюшина червона	41
Люцерна	30
Кукурудза	34
Горох+овес	95
Сіно лучне	45
Сіно з конюшини	66
Сіно змішаних злаків	20
Трав'яне борошно з люцерни	109
Трав'яне борошно з конюшини	100
Трав'яне борошно зі злакового різнотрав'я	70
Силос і сінаж із різнотрав'я	70
Силос і сінаж кукурудзяний	80
Морква	123
Риб'ячий жир	0,4–0,6

Визначення каротину необхідно для оцінки якості рослинної продукції в залежності від ряду агротехнічних факторів і прийомів, у зоотехнії – для складання раціонів годівлі, в охороні здоров'я – для розробки лікувального харчування.

Суть методу. Метод ґрунтується на тому, що каротин екстрагують із досліджуваного матеріалу бензином або іншим органічним розчинником – ацетоном, ефіром. Кількість каротину в розчині визначають колориметрично за інтенсивністю жовтого забарвлення, порівнюючи його зі зразковим водним розчином дихромату калію, який є стандартом на чистий каротин.

Обладнання та реактиви. Фотоелектроколориметр, оксид кальцію або безводний сульфат натрію, оксид алюмінію порошкоподібний (має містити не більш як 9–10% води), бензин, кварцовий пісок або товчене скло, зразковий розчин (3,6 г $K_2Cr_2O_7$ розчиняють у воді і доводять до 1 л; 1 мл цього розчину відповідає по кольору 0,0208 мг каротину).

Хід аналізу. Наважку свіжого рослинного матеріалу масою 1–5 г подрібнюють на тертушці або ножницями, ретельно і швидко розтирають у ступці з кварцовим піском або товченим склом. Розтирання виконують швидко, щоб уникнути розпаду каротину під дією кисню. Вологий рослинний матеріал підсушують, додаючи для зневоднення зневоднений сульфат натрію або оксид кальцію, перемішують і розтирають товчачиком. Поглинаючи від досліджуваного матеріалу воду, оксид кальцію перетворюється в гідроксид кальцію. При цьому вапно частково поглинає також хлорофіл і ксантофіл. Коли суміш речовин в ступці перетворюється в тонкий сухий порошок, його залишають у темному місці на 20–30 хв. Грубий корм, силос і сінаж рекомендується після цього перенести в конічну колбу, залити бензином (20–25 мл), перемішати, закрити й залишити в темному місці на 15–20 год.

За цей час готують трубку Алліна (рис. 4.7), на дно якої вставляють ватний тампон 5 близько 1 см завтовшки, щоб адсорбент не потрапив у приймальну пробірку. Зверху тампона насипають, ущільнюючи дерев'яною паличкою, шар (1–1,5 см) оксиду алюмінію 4, який є адсорбентом хлорофілу й ксантофілу при екстракції. Потім знову вставляють ватний тампон 3 і на нього кількісно переносять наважку рослинного матеріалу (порошок) 2. Через пробку трубку Алліна вставляють у колбу Бунзена 6, яку приєднують до водострумного насоса. Кінець трубки Алліна вставляють у приймальну пробірку 7, включають насос, не допускаючи сильного розрідження, і невеликими порціями приливають бензин у трубку доти, поки фільтрат не забарвиться у жовтий колір. У міру наповнення пробірки фільтрат зливають у мірну колбу на 100 мл. Об'єм доводять до риски бензином, перемішують і фотометрують.

Вміст каротину в досліджуваному об'єкті обчислюють за допомогою калібрувального графіка. Для цього готують шкалу зразкових розчинів. У десять пронумерованих мірних колб місткістю 100 мл приливають послідовно таку кількість зразкового розчину, мл: 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20; 25. Доливають колби водою до риски, перемішують і фотометрують при синьому світлофільтрі. Розчином порівняння є дистильована вода. Знаючи вміст каротину в зразкових розчинах і їхню оптичну густину, буду-

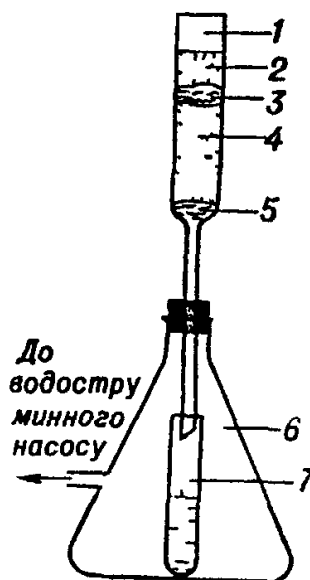


Рис. 4.7. Прилад для визначення провітаміну А

ють калібрувальний графік. Для зручності розрахунків при побудові графіка по горизонталі відкладають не концентрацію, а кількість мілілітрів зразкового розчину.

Вміст каротину (А), в міліграмах на 100 г сирової речовини, обчислюють за формулою:

$$A = \frac{a \cdot 0,0208 \cdot 100}{m},$$

де a – кількість мілілітрів зразкового розчину, знайдена за графіком, що відповідає досліджуваному розчину, мл; 0,0208 – кількість каротину, що відповідає 1 мл зразкового розчину, мг; m – маса наважки рослинного матеріалу, г; 100 – для перерахунку на 100 г речовини.

Визначення загальної кислотності плодів і овочів

Для плодоовочевої продукції важливим показником якості є смак, який значною мірою обумовлюється вмістом органічних кислот. У плодах, овочах та ягодах накопичується переважно яблучна, лимонна, винна, щавлева, оцтова, мурашина та інші кислоти.

У плодах, ягодах та овочах органічні кислоти знаходяться у вільному і зв'язаному стані. В плодах і ягодах переважають вільні кислоти, а в листках вони містяться у вигляді солей.

Органічні кислоти є продуктами перетворення вуглеводів.

Лимонна кислота – $\text{CH}_2(\text{COOH})\text{—C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{—CH}_2(\text{COOH})$.

Яблучна кислота – $\text{COOH—CHON—CH}_2\text{COOH}$.

Винна кислота – $\text{COOH—N}(\text{OH})\text{—CH}(\text{OH})\text{—COOH}$.

Янтарна кислота – $\text{COOH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$.

Щавлева кислота – COOH—COOH .

Кількісний вміст органічних кислот у рослинах залежить від біологічних особливостей культури, сорту, умов вирощування та зберігання, підлягає добовим і сезонним змінам (табл. 4.15).

У незрілих плодах, молодих листках містяться переважно янтарна, щавлева, а в достиглих плодах нагромаджується яблучна, винна, лимонна кислоти, які називаються фруктовими.

Таблиця 4.15

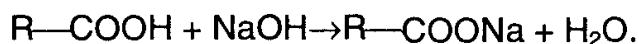
Вміст вільних кислот у свіжих овочах, плодах і ягодах

Овочі, плоди, ягоди	Загальна кислотність, % на сиру масу	Овочі, плоди, ягоди	Загальна кислотність, % на сиру масу
Капуста білоголова	0,09–0,33	Сливи	0,39–1,72
Цибуля	0,05–0,14	Абрикоси	0,75–2,50
Помідори	0,28–0,49	Персики	0,28–1,15
Кавуни	0,038–0,067	Виноград	0,31–1,36
Гарбузи	0,03–0,10	Порічки	1,54–2,57
Дині	0,05–0,09	Аґрус	0,90–2,27
Яблука	0,19–1,64	Малина	1,07–2,04
Груші	0,10–0,79	Журавлина	2,45–3,04
Вишні	1,46–2,16	Апельсин	0,42–2,55
Черешні	0,31–0,84	Лимони	5,74–8,33
Суниці	1,15–1,57	Мандарин	0,44–0,74

Органічні кислоти беруть участь в обміні речовин, який відбувається в рослині. Вміст органічних кислот має велике практичне значення при переробці і зберіганні плодовоовочевої продукції. Для оцінки якості плодів та овочів найчастіше визначають загальну їх кислотність.

Смак плодів і ягід визначає співвідношення між цукрами і кислотами (цукро-кислотний коефіцієнт або глюкоацидиметричний показник і може складати менше 5 (лимон) чи 25–30 (груша).

Суть методу. Органічні кислоти переводять у розчин нагріванням рослинної наважки з дистильованою водою. Потім розчин титрують 0,1 н розчином лугу. За кількістю лугу, витраченого на нейтралізацію органічних кислот, визначають загальну кислотність. Виявлену суму органічних кислот перераховують на ту кислоту, яка переважає в досліджуваному матеріалі.



Обладнання та реактиви. 0,1 нормальний розчин їдкого натру, фенолфталеїн, лакмусовий папір.

Хід аналізу. Свіжі або консервовані плоди, овочі та ягоди подрібнюють і зважують 20 г мезги. Наважку без втрат вмішують у мірну колбу на 250 мл, акуратно зливають її з чашечки дистильованою водою, колбу доливають водою до 150 мл, ставлять на водяну баню і нагрівають 30 хв при температурі 75–80°C.

Після охолодження колбу доливають дистильованою водою до риски, перемішують і фільтрують. 50 мл фільтрату переносять піпеткою в конічну колбу на 250 мл і титрують 0,1 н. розчином NaOH у присутності фенолфталеїну (2–3 краплі) до появи малинового забарвлення.

Якщо фільтрат забарвлений і кінець титрування встановити важко, то у такому випадку його встановлюють за синім лакмусовим папером, який змінює колір від краплі фільтрату. У слаболужному середовищі синій лакмусовий папірець забарвлюється в червоний колір.

Обчислення результатів. Вміст суми органічних кислот (х) у процентах на сиру масу, обчислюють за формулою:

$$x = \frac{a \cdot T \cdot k \cdot 100}{m},$$

де *a* – кількість мл 0,1 н розчину лугу, що витрачено на титрування проби; *T* – поправка до титру 0,1 н розчину лугу; *k* – коефіцієнт для перерахунку на яблучну або іншу кислоту; *m* – розрахункова маса матеріалу, г; 100 – для перерахунку в проценти.

Один міліграм-еквівалент лугу нейтралізує один міліграм-еквівалент кислоти, 1 мл 0,1 н. розчину NaOH відповідає 0,0067 г яблучної кислоти, 0,0064 г – лимонної або 0,0075 г – винної.

Визначення "сирої" клітковини за методом Геннеберга й Штомана

Вміст клітковини (C₆H₁₀O₅)_m у продуктах і кормах – один із показників, що характеризують їхню якість. Клітковина входить до складу клітинних стінок рослин і відрізняється великою стійкістю при гідролізі. Наявність клітковини в продуктах і кормах характеризує їхню знижену поживність. Організм людини не засвоює клітковину, а організм тварини засвоює її у невеликій кількості. Наявність клітковини в рослинах, які є сировиною для текстильної промисловості, характеризує їхню технологічну якість – льон, коноплі, бавовник, кенаф, кендир, рамі та ін. Майже повністю з клітковини складаються волокна бавовнику, її вміст у ньому становить 85–91%. Вміст клітковини в рослині не-

сталий і залежить від виду рослини, фази росту та розвитку, кліматичних умов, умов мінерального живлення тощо. В рослинах клітковина міститься разом з іншими супутніми речовинами (геміцелюлозою, лігніном, пробковою тканиною та ін.), які також стійкі до дії різних розчинників. Тому для практичних цілей визначають сиру клітковину, яка містить частково названі вище супутні речовини.

Суть методу. Метод заснований на гідролізі сірчаною кислотою нерозчинних вуглеводів (крохмалю і геміцелюлоз) та розчиненні амідів, амінів і алкалоїдів, частково мінеральних солей. Наступним лужним гідролізом омилюються й емульгуються жири і ліпоїдні речовини, переходять у розчин білкові з'єднання, геміцелюлози й лігнін. Спирт і ефір екстрагують смоли, дубильні і барвні речовини, залишки жиру, воску і, частково, білок, пентозани, а в залишку залишається сира клітковина.

Обладнання та реактиви. Терези аналітичні; склянки місткістю 300–400 мл; скляні палички; термостат; ексикатор; водоструминний насос; лійка Джандієрі або аналітична, обтягнута тканиною; колба Бунзена; скляні бюкси; асбестована сітка; бюретка; піпетка Мору на 25 мл; лакмусовий папірець; фільтри; 1,25%-й розчин сірчаної кислоти; 1,25%-й розчин лугу; етанол; сірчаний ефір.

Хід аналізу. На аналітичних вагах беруть наважки тонко подрібненої сухої речовини масою 3–5 г, вміщують у склянку місткістю 300–400 мл і наливають 200 мл 1,25%-го розчину сірчаної кислоти. Склянку ставлять на асбестовану сітку над пальником, доводять до кипіння і кип'ятять на повільному вогні протягом 30 хв. Рівень кислоти в склянці відзначають смужкою паперу, наклеєної на зовнішню стінку склянки або простим олівцем на потертій наждаковим папером поверхні склянки. У міру випарювання рідини до вмісту склянки доливають до риски гарячу воду, щоб не підвищилася концентрація кислоти, що реагує з клітковиною. Підливати воду потрібно з промивалки, одночасно сильним струменем, змиваючи часточки речовини, що пристали до стінок склянки. Щоб осад не пригорав, вміст склянки періодично помішують скляною паличкою.

Після півгодинного кипіння склянку знімають, дають постояти 3–5 хв, щоб осад встиг осісти, і рідину зі склянки відсмоктують у гарячому стані за допомогою вакууму.

Прилад для фільтрування складається з водоструминного насоса, запобіжної склянки (колби Бунзена) і лійки Джандієрі. При відсутності лійки Джандієрі для цієї мети можна взяти звичайну невелику лійку і щільно обв'язати її марлею. Трубку лійки приєднують до водоструминного насоса, потім на пластинку лійки кладуть змочений кружок фільтрувального паперу, що точно відповідає її розмірам, щоб папір щільно прикріпився до пластинки лійки. Потім лійку з фільтром неглибоко занурюють у гарячу рідину і фільтрують. Коли в такий спосіб сірчана кислота буде вилучена, у склянку до риски наливають гарячу дистильовану воду і продовжують відсмоктування. Операцію повторюють доти, поки фільтрат не буде нейтральним при пробі лакмусовим папірцем.

Закінчивши відмивання осаду і видаливши шляхом відсмоктування зі склянки промивну воду, у склянку доливають 200 мл 1,25%-го розчину лугу, знову вміщують його над пальником і доводять до кипіння, яке продовжують протягом 30 хв.

Після нагрівання наважки з лугом розчинові дають охолонути, інакше фільтрування дуже затягнеться. Потім фільтрують і видаляють залишки лугу дистильованою водою так само, як і у випадку з кислотою.

До кінця порцію нейтральної рідини можна і не відфільтровувати. Забезпечивши відмивання фільтра від часточок, що пристали до нього, осад обливають водою, підкисленою декількома краплями сірчаної кислоти до слабкокислої реакції (по лакмусо-

вому папірцю), і фільтрують через сухий, попередньо зважений фільтр у звичайній лійці без розрідження.

Після перенесення всього осаду на зважений фільтр, його промивають послідовно 2–3 рази гарячою дистильованою водою і 2–3 рази етанолом і сірчаным ефіром. Фільтр разом з осадом вміщують у той же бюкс, в якому сушився один фільтр, і висушують при температурі 100–105°C у сушильній шафі до постійної маси.

Знаючи загальну масу бюкса з фільтром і осадом, а також масу фільтра і бюкса, можна вирахувати процентний вміст клітковини в аналізованому рослинному матеріалі за формулою:

$$x = \frac{a \cdot 100}{m},$$

де x – вміст клітковини, %; a – маса сирової клітковини, г; m – маса аналізованої речовини, г; 100 – для перерахування у відсотки.

Визначення вмісту "сирого" жиру в рослинах методом знежиреного залишку

Рослинні жири, отримані з плодів і насіння, називають рослинними оліями, в основному вони мають рідку консистенцію. Їх поділяють на висихаючі (лляна, конопляна, макова, горіхова олія), напіввисихаючі (соняшникова, соєва, бавовняна, свиріпова, ріпакова) і невисихаючі (оливкова, арахісова).

До невисихаючих відносять також "олію" кокосів і какао, які мають тверду консистенцію. Тверді жири містять більше половини насичених жирних кислот, а в рідких оліях більше ненасичених.

Жири і жироподібні речовини є важливими сполуками для живих клітин, а в олійних культур виконують роль запасних речовин.

Запасні жири накоплюються в великих кількостях у насінні і плодах багатьох рослин, особливо у зав'язі.

Вміст жиру в насінні рослин дуже різноманітний і залежить від виду рослин, кліматичних умов та рівня агротехніки, від живлення рослин і забезпечення вологою, від сортових особливостей тощо.

Кількісне визначення жирів засноване на їх фізичних і хімічних властивостях, у воді вони не розчинні, проте добре розчиняються в органічних розчинниках: ефірі, бензолі, бензині, хлороформі тощо.

Жири (олії), які добувають звичайними методами, є сумішшю складних ефірів трьохатомного спирту гліцерину $C_6H_5(OH)$ та високомолекулярних жирних кислот. У невеликій кількості до їх складу входять вільні жирні кислоти і гліцерин, крім того в жирах присутні високомолекулярні спирти, вуглеводи, вітаміни, алкалоїди, фосфатиди, стерини, інші сполуки, які розчинні в жирах.

Ефір, як і інші розчинники, при обробці ним рослинного матеріалу розчиняє не тільки жири, але й супроводжуючі їх речовини. Тому жир, екстрагований ефіром, називається "сирим".

Суть методу. Метод ґрунтується на послідовному екстрагуванні з наважки жиру за допомогою етилового ефіру або чотирихлористого вуглецю з урахуванням зменшення маси досліджуваного матеріалу. Знежирену наважку рослинного матеріалу висушують і зважують. За різницею маси рослинного матеріалу обчислюють вміст жиру.

Обладнання та реактиви. Етиловий ефір або чотирихлористий вуглець; пакетики із знежиреного фільтрувального паперу; апарат Сокслета.

Хід аналізу. Пакетики із знежиреного фільтрувального паперу нумерують простим олівцем, вміщують у бюкс, який ставлять на 0,5–1 год у сушильну шафу для висушування при температурі 100–105°C, після чого висушений пакетик разом із бюксом зважують на аналітичних терезах. Щоб знежирити папір, його до висушування занурюють у склянку з ефіром на 1 добу.

У пакетики беруть близько 1 г дрібно розтертого в ступці рослинного матеріалу. Спочатку розтирають невелику кількість матеріалу (при цьому жир досліджуваного об'єкта частково вбирається стінками ступки), потім його викидають. Розтирають нову порцію, з якої беруть зазначену наважку, переносять у пакетики, які закривають, разом із бюксом висушують при 100–105°C протягом 3 год, охолоджують в ексікаторі і зважують з точністю до четвертого знака.

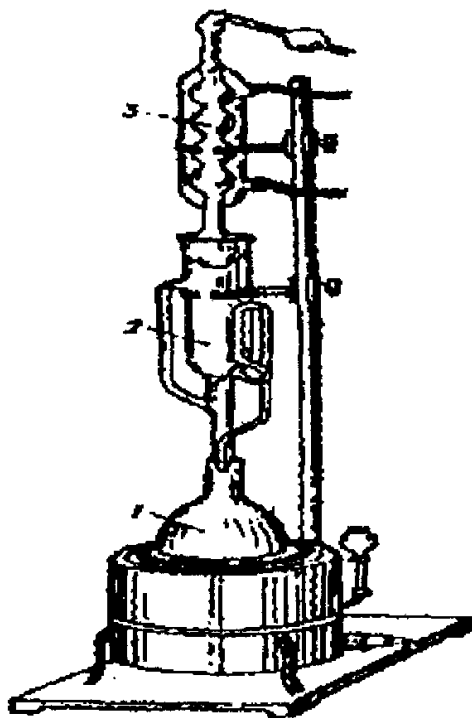


Рис. 4.8. Апарат Сокслета для визначення жиру

Під час висушування наважки готують апарат Сокслета для екстрагування жиру (рис. 4.8). Він складається з трьох частин: колби 1, з якої випаровується ефір, екстрактора 2, в який вміщують пакетик з наважкою, і холодильника 3. У холодильнику є пари ефіру, які конденсуються і надходять в екстрактор, а потім – у колбу. Всі три частини сполучені між собою шліфами.

Пакетик із наважкою вміщують в екстрактор. У колбу наливають таку кількість ефіру (або чотирихлористого вуглецю), щоб він заповнив екстрактор до рівня, трохи вищого від сифона, при цьому ефір переливають у колбу, наповнюючи її до половини. Далі до екстрактора приєднують зворотний кульковий холодильник і підключають воду (знизу вгору). Верхній кінець холодильника закривають хлоркальцієвою трубкою і тільки після цього починають нагрівати колбу з ефіром на водяній бані. Нагрівають повільно, з таким розрахунком, щоб за 1 год екстрактор 10–20 разів звільнювався від ефіру. При такому режимі роботи екстрагування проводять 5–6 год, якщо речовина багата на жир – 12–24 год. Під час екстрагування об'єм ефіру не повинен зменшуватися.

Пакетики з досліджуваною речовиною виймають з екстрактора, вміщують у бюкси, в яких вони попередньо зважувались, підсушують під витяжною шафою для повного випаровування ефіру, а потім сушать при 100–105°C протягом 1–1,5 год до постійної маси. Після висушування бюкси з пакетиками охолоджують в ексікаторі і зважують на аналітичних вагах. За різницею в наважці до екстрагування і після нього знаходять кількість жиру в досліджуваному матеріалі.

Вміст жиру обчислюють за формулою:

$$x = \frac{m \cdot 100}{m_1},$$

де m – маса жиру, яку знаходять, віднімаючи від маси бюкса з пакетиком і наважкою до екстрагування масу бюкса з пакетиком і знежиреною наважкою після екстрагування, m_1 – маса наважки, взятої для аналізу, г.

Визначення жиру по масі сухого знежиреного залишку за С.В. Рушковським

Суть методу. Наважка тонкоподрібненого матеріалу, попередньо висушеного при 100–105°C, вміщується в екстрактор і під дією ефіру жир розчиняється і виділяється з екстрактора. Знежирену наважку висушують при 105°C і зважують. Різниця у масі становить вміст жиру.

Обладнання та реактиви. Апарат Сокслета; етиловий або сірчаний ефір; пакетик із знежиреного фільтрувального паперу, стакан з притертим корком діаметром 4,5 см, висотою 7,5 см для зважування пакетиків.

Хід аналізу. Паперові пакетики попередньо знежирюють, доводять до постійної маси, нумерують простим олівцем. Наважки подрібненого насіння ~ 1 г кладуть у пакетик, сушать у термостаті при температурі 105°C до постійної маси. Пакетики з наважками по 10–12 шт. кладуть у пухкий марлевий мішечок і опускають у банку з темного скла з широким горлом і з притертим корком. Заливають вміст банки на 3/4 об'єму петролейним ефіром або авіабензином. Періодично мішечок з наважками струшують, розчинник зливають і замінюють новою порцією (протягом двох діб операцію повторюють тричі). Після цього пакетики з частково знежиреними наважками вміщують на 2–4 год в апарат Сокслета і залишки олії вилучають етиловим ефіром, причому ефір в екстракторі повинен зливатися 4 рази за год. Після вилучення жиру пакетики поміщають у кристалізатор і під витяжною шафою дають випаруватися розчиннику. Після цього кожний пакетик кладуть у бюкс із притертою кришкою, доводять до постійної маси у сушильній шафі при температурі 100–105°C протягом 2–3 год. Після охолодження в ексікаторі пакетики швидко зважують на торсійних або аналітичних вагах.

Масу "сирого" жиру знаходять за різницею мас пакетика з наважкою до і після екстракції. Відсотковий вміст жиру обчислюють за формулою:

$$X = \frac{a \cdot 100}{m},$$

де X – вміст сирого жиру в зразку, %; a – маса сирого жиру, г; m – наважка матеріалу, взятого для аналізу, г.

Існують методи визначення жиру за масою жиру, екстрагованого диетиловим ефіром.

Цей принцип покладено в основу методу визначення вмісту жиру на приладах.

Визначення жиру на приладі "SOXTEC SYSTEM"

Суть методу. Прилад призначений для визначення жиру (олійності) насіння олійних культур, а також продуктів їх переробки – макухи та шроту. В основу методу покладено принцип визначення олійності за масою жиру, екстрагованого диетиловим ефіром, із подрібненої наважки насіння, яка знаходиться в паперовому патрончику.

Проби соняшнику, ріпаку, рижію, гірчиці, маку та шротів відбирають безпосередньо із отриманих зразків і розмелюють їх на млинку "Пірует" протягом від 30 с до 1 хв або розтирають у ступці до однорідної маси.

Обладнання. Прилад являє собою металевий корпус, у якому знаходиться секція з екстракційним апаратом, з обладнанням обігріву (водяна баня) перегонки, водяними холодильниками і подачею повітря. У кожній секції герметичне закріплений металевий стакан, куди опускається паперовий патрончик з наважкою досліджуваного зразка.

Хід аналізу.

1. Нумерують металеві стакани і висушують їх за температури $100 \pm 5^\circ\text{C}$ протягом 4 год.
2. Охолоджені в ексикаторі стакани зважують на аналітичних вагах II класу з точністю до 3-го знака.
3. Встановлюють патрончики в штатив і поміщають в них наважки подрібнених проб масою 2 г, взятих на аналітичних вагах II класу з точністю до 3-го знака.
4. Перевіряють рівень води в водяній бані приладу. Доливають до мітки.
5. Вмикають кнопку "MAINS", яка знаходиться поряд із бачком (водяною банею).
6. Вмикають подачу води для охолодження холодильників.
7. Вмикають нагрівачі елементи. "HEATING" – рукоятка догори ("ON"). Прогрівають їх 15 хв.
8. Вставляють патрон у рукоятку.
9. Вставляють рукоятку в прилад і закріплюють патрони – "RINSING".
10. Встановлюють стакани в спеціальний тримач.
11. Заливають в кожний стакан по 50 мл диетилового ефіру.
12. Ставлять стакани в прилад на нагрівальний пристрій і закріплюють герметично за допомогою рукоятки зліва.
13. Опускають патрони з наважками в стакани з ефіром і переходять на режим "BOILING", в киплячому розчиннику.
14. Екстрагують жир із диетиловим ефіром протягом 45 хв.
15. Піднімають патрони із стаканів "RINSING" і витримують їх для відтоку розчинника, протягом 45 хв. Це етап безперервної відточної екстракції.
16. Після цього закривають вентиля зверху, підіймають ручку "EVOPARATING" в положення "ON", натискають кнопку "AIR", яка знаходиться на бачку (водяній бані).
17. Ефір збирається в ємності під холодильниками протягом 15 хв.
18. Через 15 хв вимикають нагрівальний пристрій, "HEATING" – рукоятка донизу "OFF", "EVAPORATING" в положення "OFF". Вимикають подачу повітря "AIR".
19. Забирають стаканчики з-під приладу. Рукоятку зліва піднімають догори (не забувати про фіксатор).
20. Забрати патрони, нахиливши тримач.
21. Злити відпрацьований ефір у спеціальну ємність, відкрутивши вентиля вгорі.
22. Виключають кнопку "MAINS" вниз.
23. Перевіряють ще раз вентиля вгорі, вони мають бути відкриті.
24. Стаканчики, які зняті з приладу з екстрагованим жиром, висушують в термостаті за $t = 100 \pm 5^\circ\text{C}$ протягом 1,5 год.
25. Після висушування охолоджують їх в ексикаторі та зважують на аналітичних вагах. Вміст жиру визначають за формулою:

$$\text{Вміст жиру, \%} = \frac{(a_2 - a_1) \cdot 100\%}{n},$$

де a_1 – маса порожнього, висушеного стаканчика; a_2 – маса стаканчика з жиром після висушування; n – наважка подрібненого насіння, яка знаходиться в патроні.

Визначення компонентів та показників якості жиру (олії)

Головними олійними культурами, із насіння яких одержують рослинні жири в промисловості, є соняшник, соя, льон, коноплі, бавовник, гірчиця, ріпак, рицина та інші.

Олії розрізняють за жирно-кислотним складом. Основні жирні кислоти, які входять до складу всіх олій: ненасичені – олеїнова, лінолева, ліноленава; насичені – пальмєтинова, маргарінова, стеаринова та інші. Жирно-кислотний склад олій визначає їх властивості: консистенцію, температуру плавлення, здатність до висихання, згіркнення, омилення, харчову цінність. Зокрема, цінні олії з підвищеним вмістом лєнолевої кислоти, яка знаходиться лише в рослинній олії, відома як вітамін F і є “незамінною” тому, що не може синтезуватися в живих організмах.

Газохроматографічний метод визначення жирокислотного складу олії в насінні ріпаку, гірчиці, свиріпи, соняшнику

Суть методу. В основі методу лежить одержання з олії метилових ефірів вищих жирних кислот за допомогою 3%-х або 10%-го розчину гідроксиду калію в метанолі, в середовищі неполярного вуглеводневого розчину з наступним їх розділенням газорідинною хроматографією.

Олія ріпакова (визначення жирних кислот). Надзвичайно корисна для здоров'я. Значна кількість гліцеринів, що входить до її складу, має здатність регулювати вміст холестерину в крові людини і цим запобігають серцево-судинним захворюванням, зменшують загрозу тромбоутворенню. Лінолева кислота є основним компонентом клітинних мембран, ліноленава – відіграє важливу роль у кисневому обміні нервових клітин.

Цінні властивості ріпакової олії знижуються завдяки надмірному вмісту токсичної речовини ерукової кислоти, що спричиняє негативну дію на діяльність серцевого м'яза. За стандартними нормами на харчові цілі допускається олія з вмістом ерукової кислоти до 5% від загального вмісту всіх жирних кислот, за міжнародними стандартами – до 2%.

Обладнання та реактиви. Гідроксид калію (3%-х або 10%-ний розчин); метанол; сульфат натрію безводний; гідрокарбонат натрію; сірчана кислота (концентрована); гексан. Газовий хроматограф; генератор водню; компресор медичний; лабораторний прес; мікроколони; пробірки скляні; піпетки 0,1; 1,0 мл; паперовий індикатор; мікросприци МШ-10; воронки скляні; плитка електрична; колби мірні на 50, 100, 500 мл; колонка скляна завдовжки 250 мл з внутрішнім діаметром 3 мм; секундомір; вата, марля; медичні груші на 50, 100, 500 мм.

Хід аналізу. Олію із насіння видавлюють на лабораторному пресі під тиском 150 атм. У пробірку, в якій знаходиться 1–2 краплі олії зразка, піпеткою додають 1 мл 10%-го розчину гідроксиду калію в абсолютизованому метанолі, нагрівають 1 хв до повного розчинення. Краплями додають концентровану сірчану кислоту – 6 крапель. Випадає білий осад. Струшують 5 хв. Паперовим індикатором перевіряють рН, яке повинно бути нейтральним або слабокислим.

Нейтралізацію залишків кислоти проводять гідрокарбонатом натрію в суміші з сульфатом натрію. Для цього використовують мікроколону. В колону вкладають шматочок вати, насипають суміш $\text{NaHCO}_3\text{:Na}_2\text{SO}_4=2\text{:}1$.

В пробірку з білим осадом додають 1 мл гексану і енергійно струшують протягом 10 хв. Верхній прозорий шар переносять в мікроколону.

Метилові ефіри збирають в маленьку пробірку. Перед введенням у випаровувач додають 1–2 краплі гексану до розчинення ефірів.

Розділення метилових ефірів вищих жирних кислот проводять на газовому хроматографі “Хром-4”. Швидкість пропускання через колону 30–50 мл/хв. Температура

термостата 176°C. Зразок хроматограми при розділенні жирних кислот приведений на рис. 4.9.

Температура детектора 220°C – для ріпака, гірчиці, свиріпи, 196–240°C – для соняшника. Швидкість стрілки самописця 0,15 або 0,30 см/хв.

Мікрошприцем МШ-10 пробу вводять у випаровувач у кількості 0,8–1,4 мкл.

Обчислення результатів:

$$C_k = h \cdot t(e) \cdot i \cdot k \cdot 100,$$

де C_k – кількість компонента, %; h – висота піку; $t(e)$ – час виходу піку (віддаль від вершини піку до лінії виходу гексану); i – чутливість приладу; k – відповідний поправочний коефіцієнт до кожної кислоти.

Якість жирів змінюється в процесі зберігання: під дією кисню повітря і ряду ферментів, особливо на світлі жири псуються, гіркнуть. При цьому має місце частковий гідроліз жирів і окислення жирних, у першу чергу ненасичених кислот. Окислення жирів пов'язане з утворенням пероксидів, кетонів та інших сполук. Вільні жирні кислоти, які виділяються при цьому, обумовлюють неприємний смак і запах, підвищується кислотне число. Це один із важливих показників якості, за яким олії поділяють на класи.

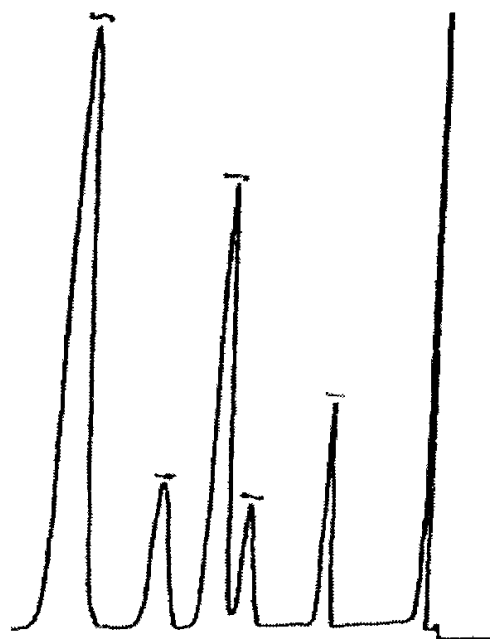


Рис. 4.9. Піки розділення метилових ефірів жирних кислот олії льону, $k = 4383$

Визначення кислотного числа

У жирах майже завжди міститься незначна кількість вільних жирних кислот. Кислотне число – кількість (мг) їдкого калію, необхідного для нейтралізації вільних кислот у 1 г олії. Кислотне число олії – величина непостійна, звичайно вона знижується при дозріванні насіння і збільшується при проростанні насіння за рахунок гідролізу жирів, а також при тривалому зберіганні насіння олійних культур. Рослинні жири містять більше вільних кислот, ніж тваринні, вміст їх залежить від зовнішніх умов вирощування і зберігання.

Беручи умовно всю кислотність жиру за олеїнову кислоту з молекулярною масою 282,3, кислотність можна виражати у відсотках вільної олеїнової кислоти.

Суть методу. Наважку олії розчиняють у суміші етилового спирту та сірчаного ефіру і при кімнатній температурі швидко титрують 0,1 н водним розчином їдкого калію з використанням фенолфталеїну, а забарвлені олії – з використанням тимолфталеїну. За кількістю КОН, витраченого на нейтралізацію, визначають кислотне число.

Обладнання та реактиви. Суміш для розчинення жирів повинна мати нейтральну реакцію. На 2 об'єми сірчаного ефіру беруть 1 об'єм 95%-го етилового спирту, старанно перемішують. Додають до суміші кілька крапель індикатора і титрують 0,1 н. лугом до одержання помітного забарвлення; 1%-й розчин фенолфталеїну.

Хід аналізу. Наважку олії 1–5 г (чим вище очікуване кислотне число, тим менша наважка) беруть на аналітичних вагах у чисту суху колбу на 100 мл і доливають 50 мл нейтральної суміші сірчаного ефіру та спирту при співвідношенні 2:1. Злегка збовтують і розчиняють олію. Якщо при цьому олія погано розчиняється, рідину злегка нагрівають на водяній бані при збовтуванні. Охолоджують до кімнатної температури, додають 5

крапель фенолфталеїну, а для темнозабарвлених жирів, де важко спостерігати перехід забарвлення, – декілька крапель тимолфталеїну, і при постійному помішуванні швидко титрують 0,1 н водним розчином їдкого калію за фенолфталеїном до яскраво-рожевого забарвлення, а за тимолфталеїном – до появи синього забарвлення.

Розрахунок результатів проводиться за формулою:

$$X = \frac{a \cdot 56,11 \cdot 100}{n \cdot 1000},$$

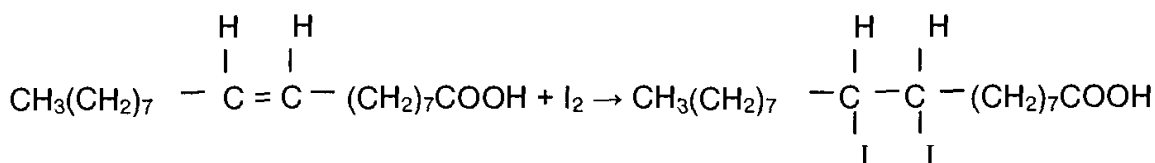
де X – кислотне число мг КОН; a – об'єм 0,1 н. лугу, витраченого при титруванні, мл; n – наважка жиру, г; 56,11 – еквівалент КОН.

Відсоток вільних жирних кислот дорівнює кислотному числу, помноженому на 0,503 (0,503 – коефіцієнт для перерахунку, що включає відношення молекулярної маси олеїнової кислоти 282,3 до молекулярної маси їдкого калію 56,11).

Визначення йодного числа (за методом Гануса)

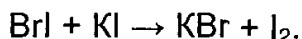
Суть методу. Йодне число – це кількість грамів йоду, зв'язаних із 100 г жиру. Йодне число – важлива константа, яка характеризує ступінь ненасиченості жирних кислот, що входять до складу жиру. Високе йодне число свідчить про значний вміст ненасичених жирних кислот. Однак, чим більше ненасичених кислот, тим вищі технічні й харчові якості олії. Високим йодним числом характеризуються олія льону, конопель.

Знати йодне число треба для того, щоб судити про зміни, які відбуваються під час зберігання олії. Крім того, йодне число – показник чистоти олії. Метод ґрунтується на реакції взаємодії йоду з ненасиченими жирними кислотами:



Обладнання та реактиви. Хлороформ; йод; бром; розчин Гануса (13 г йоду розчиняють у 100 мл льодяної оцтової кислоти і додають 8 г бром; розчин доводять льодяною оцтовою кислотою до риски й зберігають у колбі з темного скла); 20%-й розчин йодиду калію; 10%-й розчин крохмалю; 0,1 н. розчин тіосульфату натрію.

Хід аналізу. На аналітичних терезах зважують близько 0,2 г висихаючої олії або 0,3–0,4 г невисихаючої, переносять у конічну колбу на 200–250 мл і обережно розчиняють олію в 10 мл хлороформу. Одночасно беруть контрольну колбу, в яку наливають хлороформ (10 мл) без олії. Потім у колби доливають по 25 мл розчину Гануса і щільно закривають їх корками, змоченими в розчині KI, обережно збовтують і витримують 1 год у темряві при температурі 25–30°C. Далі додають по 10 мл 20%-го розчину KI і по 50 мл дистильованої води і ретельне перемішують. При цьому відбувається реакція:



Надлишок йоду, який не прореагував під час реакції, відтитровують 0,1 н розчином тіосульфату натрію до жовтого забарвлення, після чого в колби доливають по 1 мл 1%-го розчину крохмалю і знову титрують доти, поки не зникне блакитне забарвлення.

Йодне число обчислюють за формулою:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 0,01269 \cdot 100}{m},$$

де X – йодне число; V – об'єм 0,1 н. розчину тіосульфату, витраченого на контрольне визначення, мл; V_1 – об'єм 0,1 н. розчину тіосульфату витраченого на титрування дослідного зразка, мл; T – поправочний коефіцієнт до титру тіосульфату натрію; m – маса наважки олії, г; 0,01269 – маса йоду, яка відповідає 1 мл 0,1 н. розчину тіосульфату, г.

Визначення йодного числа олії (рефрактометричний метод)

Суть методу. Існує декілька методів визначення йодного числа, але вони, як правило, різняться за результатами. Тому для порівняльної оцінки сортів потрібно завжди користуватися одним методом.

Найбільш зручним для масових аналізів є рефрактометричний метод, який використовують в лабораторіях олійнодобувної і жиропереробної промисловості. Цей метод ґрунтується на залежності між йодним числом і коефіцієнтом рефракції олії: олія з найбільш високим йодним числом показує найбільший коефіцієнт заломлення. При визначенні йодного числа вказаним методом для отримання олії потрібно користуватися тільки холодним пресуванням.

Обладнання. Рефрактометр лабораторний універсальний; прес для видавлювання олії; ультратермостат або універсальний термостат; бюкси або тиглі; скляна паличка з обплавленим кінцем; полотняні торбинки для видавлювання олії із насіння за розміром прес-стакана.

Хід аналізу. Відбирають середню пробу насіння олійної культури масою близько 50 г, очищають від битого, хворого насіння і домішок, насипають у полотняну торбинку, яку кладуть у прес-стакан і видавлюють олію на лабораторному пресі. Перші краплі олії відкидають, решту збирають в попередньо пронумерований бюкс або тигель. Отриману олію відстоюють у прохолодному місці, аналізують наступного дня.

Коефіцієнт заломлення визначають універсальними рефрактометрами РЛУ або ІРФ. В разі, коли визначити показник заломлення треба того ж дня, олію фільтрують через паперовий фільтр. Аналізують при розсіяному денному світлі або при електричному, краще всього за температури $+20^{\circ}\text{C}$.

Для підтримання в рефрактометрі потрібної постійної температури користуються ультратермостатом Хепплера типу Н або НБ, а також універсальним термостатом У-8. Роботу розпочинають після того, як температура в рефрактометрі стане постійною протягом 15–20 хв.

Встановивши потрібну температуру, рефрактометр перевіряють за дистильованою водою (коефіцієнт заломлення при температурі $+20^{\circ}\text{C}$ дорівнює 1,333) або за юстированою платівкою, яка додається до приладу, на неробочій поверхні якої є показник заломлення, і розпочинають визначення коефіцієнта заломлення олії. Під час роботи з універсальним рефрактометром марки РЛУ спочатку відкривають засув, відсовують нижню призму рефрактометра і оплавленою скляною паличкою наносять на неї дві-три краплі олії, потім швидко посувають нижню призму до верхньої, закріплюють засувом і спрямовують дзеркало і окуляр так, щоб в полі зору чітко було видно перетин ліній. Якщо кордон темної і світлої частини поля зору недостатньо чіткий, то поворотом компенсаторного гвинта, розміщеного з правої сторони зорової труби, його роблять більш різким. Рухом алідази кордон темної частини поля зору підводять точно в точку перетину ліній і за допомогою лупи по закінченню двох хвилин (щоб олія прийняла температуру рефрактометра) тричі відраховують із точністю до 0,0002. Із отриманих даних виводять середнє. По закінченню визначення олію видаляють з поверхні призми сухою ватою, потім призму протирають ватою або м'якою фланеллю, змоче-

ною ефіром, краще петролейним, і знову витирають сухою ватою. Для визначення йодного числа олії (II) за коефіцієнтами заломлення користуються наступною формулою:

$$U = \frac{(n_D^{20} - 1,4595)}{0,0118} \cdot 100,$$

де n_D^{20} – показник заломлення олії при $t = 20^\circ\text{C}$.

Цей метод дозволяє отримати результат з точністю до трьох одиниць (за йодного числа понад 100).

Якщо показник заломлення визначили за температури понад $+20^\circ\text{C}$, отриманий результат перераховують до температури $+20^\circ\text{C}$ за такою формулою:

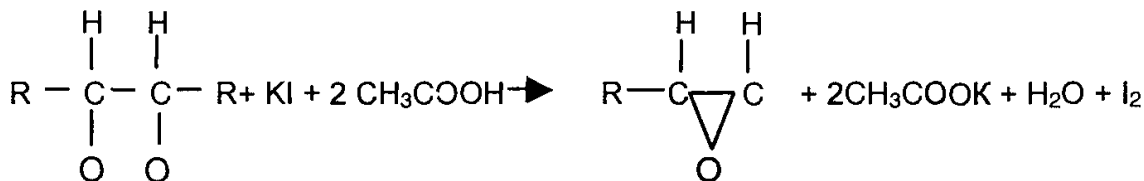
$$Nd^{20} = Nd^t + (t^p - 20) \cdot 0,00035,$$

де Nd^{20} – показник, який шукають для заломлення при температурі $+20^\circ\text{C}$; Nd^t – показник заломлення при температурі дослідів; t^p – температура дослідів; 0,00035 – зміна показника заломлення при підвищенні температур на 1°C .

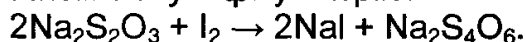
Визначення пероксидного числа

Суть методу. За наявності кисню жирні кислоти утворюють пероксиди. Явище спостерігається при псуванні жиру, а також при висиханні олії характеризується пероксидним числом – кількістю грамів йоду, може прореагувати з активним воднем пероксиду, що міститься в 1 г жиру.

Метод визначення пероксидного числа ґрунтується на взаємодії пероксидів жиру з йодидом калію у кислому середовищі з утворенням йоду:



Йод відтитровують розчином тіосульфату натрію:



За кількістю витраченого на зв'язування йоду тіосульфату визначають йодне число.

Обладнання та реактиви. Хлороформ; льодяна оцтова кислота; насичений розчин KI; 0,01 н розчину тіосульфату натрію; 1%-й розчин крохмалю.

Хід аналізу. Наважку 2–3 г жиру вміщують у конічну колбу на 150–200 мл. В іншу контрольну колбу наливають 2–3 мл води, потім в обидві колби доливають по 10 мл хлороформу і розчиняють жир. У колби наливають по 20 мл льодяної оцтової кислоти і по 1 мл свіжого насиченого розчину KI, ретельно перемішують і залишають на 3 хв. Далі відтитровують йод, що виділився, 0,01 н. розчином тіосульфату натрію спочатку до жовтого забарвлення, а потім, доливши 1 мл 1%-го розчину крохмалю, – до зникнення блакитного забарвлення.

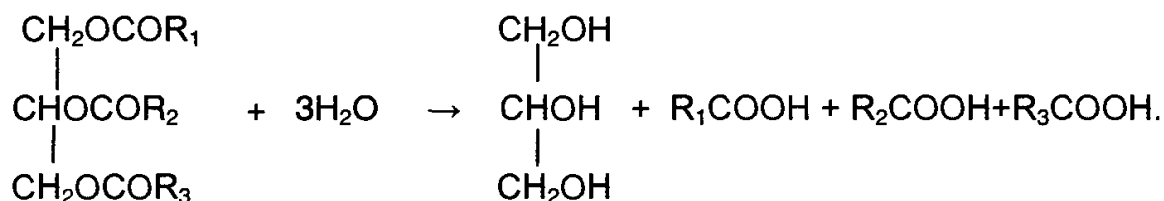
Пероксидне число обчислюють за формулою, аналогічною формулі для обчислення йодного числа, приймаючи до уваги, що 0,001269 – маса йоду, яка відповідає 1 мл 0,01 н. розчину тіосульфату Na, г.

Визначення числа омилення

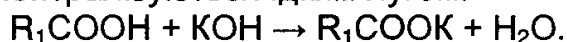
Число омилення показує, скільки міліграмів їдкого калію необхідно для нейтралізації вільних і зв'язаних жирних кислот, що містяться в 1 г жиру. Число омилення характеризує загальну кількість кислот, що входять до складу олії, а також середню величину

ну молекулярної маси цих кислот. Число омилення змінюється в межах від 160 до 270 од. залежно від виду культури і технології одержання олії. Більш низьке число омилення мають жири з насіння хрестоцвітих.

Суть методу. Наважки жиру розчиняють у надлишку титрованого лугу при нагріванні на водяній бані. Жир гідролізує на гліцерин і жирні кислоти:



Потім жирні кислоти нейтралізуються їдким лугом:



Залишок лугу, який не прореагував, відтитровують соляною кислотою за фенолфталеїном або іншим індикатором.

Обладнання та реактиви. Спиртовий розчин лугу: 30 г чистого їдкого калію розчиняють у мінімальному об'ємі дистильованої води (20 мл). Після розчинення наважки до розчину додають 1 г гідроксиду барію в концентрованому розчині для осадження карбонатів, доводять розчин чистим спиртом до об'єму 1 л. Залишають розчин відстоюватися на одну добу. У випадку появи осаду фільтрують і зберігають у склянці з темного скла, захищаючи від CO_2 .

Очищення спирту від альдегідів і сивушних олій проводять, додаючи невелику кількість кристалічного KMnO_4 , перемішують, відстоюють одну добу і відганяють чистий спирт на водяній бані. Спиртовий розчин лугу при тривалому зберіганні буріє і стає непридатним до вживання навіть при очищених реактивах.

Хід аналізу. Наважка жиру (від 1 до 3,0 г) береться на аналітичних вагах залежно від очікуваних результатів. Жир поміщають у суху чисту колбу з круглим дном на 100 мл. Доливають із бюретки при наважці 1–2 г 25 мл 0,5 н. їдкого калію в спиртовому розчині, а при наважці 2–3 г – 50 мл лугу. Закривають колбу зворотним холодильником. Кип'ятять на водяній бані, періодично збовтуючи розчин, до одержання прозорої рідини протягом 0,5–1 год. Одночасно проводять контрольне визначення: у таку ж колбу доливають 2 мл дистильованої води, 25 мл лугу і ставлять на водяну баню. При вмісті в матеріалі восків або смол додають у колбу такий же об'єм одного з розчинників (толуолу, ксилолу) для підвищення температури кипіння, а період кипіння збільшують до 2 год. Якщо в матеріалі міститься багато неомилюваних речовин, то одержати прозорий розчин не вдасться.

Теплий розчин титрують 0,5 н. розчином соляної кислоти, використовуючи в якості індикатора фенолфталеїн, а у випадку забарвленої витяжки – тинолфталеїн. Одночасно титрують розчин у контрольній колбі.

Результати розраховуються за формулою:

$$X = \frac{(n_1 \cdot y - n_2 \cdot a) \cdot 56,11}{n},$$

де X – число омилення, мг KOH ; n_1 – нормальність лугу; n_2 – нормальність кислоти; y – об'єм лугу, долитий у колбу, мл; a – об'єм кислоти, визначений за різницею титрування розчинів із контрольної і досліджуваної колб, мл; n – наважка жиру, г; 56,11 – еквівалент KOH .

Газохроматографічний метод визначення жирнокислотного складу олії насіння ріпаку та суріпиці

Суть методу. Метод заснований на швидкому отриманні з олії метилових ефірів вищих жирних кислот за допомогою 6%-ного розчину металевого натрію в метанолі в середовищі неполярного вуглеводневого розчинника з подальшим їх розділенням газорідинною хроматографією.

Обладнання та реактиви. Гексан; 5%-ний розчин металевого натрію в метанолі; газовий хроматограф; лабораторний прес; пробірки; піпетки на 0,1; 1; 10 мл; мікрошприц МШ-10; скляні воронки; паперові фільтри.

Хід аналізу. Олію з насіння отримують витісненням на лабораторному пресі під тиском 150 атм. Олію, що виступила навколо поршня відсмоктують мікропіпеткою, дві краплі поміщають у пробірку з 2 мл гексану і додають 0,2 мл 5%-ного розчину металевого натрію в метанолі. Пробірку струшують протягом 1 хв, потім залишають на 2–3 хв при кімнатній температурі і фільтрують через паперовий фільтр. До фільтрату додають 5 мл дистильованої води і суміш струшують. Верхню фазу використовують для хроматографічного аналізу.

Розділення метилових ефірів вищих жирних кислот проводять на газовому хроматографі "Хром-5". Необхідно мати також детектор полуменево-іонізаційний, колонку скляну завдовжки 250 см з внутрішнім діаметром 3 мм, наповнену 15%-ним поліетиленгліколь сукцинатом (вигляд II) на парохромі I, 0,125–1,315 мм (газ-носії – азот, швидкість пропускання через колонку – 30–60 мл/хв, температура термостата – 160°C, детектора – 220°C, швидкість стрічки самописця – 0,16 або 0,30 см/хв).

Мікрошприцем Ш-10 пробу вносять у випарник в кількості 0,8–1,4 мкл.

При аналізі олії насіння ріпаку і суріпиці піки основних жирних кислот на хроматограмі в міру їх виходу розташовуються в наступному порядку: пальметинова кислота (16:0), пальмето-олеїнова кислота (16:1), стеаринова кислота (18:0), олеїнова кислота (18:1), линолева кислота (18:2), линоленова кислота (18:3), ейкозенова кислота (20:1), ерукова кислота (22:1).

Масова частка жирних кислот в досліджуваній пробі визначають методом внутрішньої нормалізації по відношенню площі піків окремих кислот до сумарної площі всіх піків. Площі розраховують шляхом множення висоти піку на його ширину, виміряну на половині висоти.

Час аналізу однієї проби – 40–50 хв.

Експрес-метод оцінки насіння ріпаку та суріпиці на еруковість

Суть методу. Метод ґрунтується на виявленні на хроматографічному папері солей жирних кислот у вигляді кольорових плям.

Обладнання та реактиви. 5%-ний розчин гідроксида калію в етиловому спирті; 1,5 н. розчин соляної кислоти; петролейний ефір; 15%-ний розчин вазелінового масла в етиловому ефірі; 90%-вий розчин оцтової кислоти; 1%-ний розчин ацетату міді; 1,5%-ний розчин гексацианоферрата (II) калія; пробірки; піпетки на 1 мл; мікропіпетки; хроматографічний папір; хроматографічна камера; сушильна шафа; водяна баня.

Хід аналізу. Одну сім'ядолю або п'ять – сім насінин поміщають у пробірку, підливають відповідно 0,1 мл і 0,15 мл 5%-ного розчину гідроксида калію в етиловому спирті.

Після повного роздавлювання насіння скляною або сталевую паличкою, пробірку залишають відкритою при кімнатній температурі на 14–15 год. Потім в пробірку з однією сім'ядолею підливають 0,1 мл з п'ятьма-сьома насінинами – 0,15 мл 1,5 н. розчину соляної кислоти, перемішують і додають відповідно по 50 і 100 мкл петролейного ефіру. Пробірку струшують і поміщають на 1 хв у водяну баню при температурі 40°C. На хроматографічний папір, заздалегідь витриманий протягом 1–2 хв у 15%-ному розчині вазелинового масла в етиловому ефірі, мікропіпеткою наносять 10–30 мкл верхньої фази – розчину жирних кислот. Листи паперу з нанесеними пробами фіксують між рухомими горизонтально розташованими у верхньої і нижньої частин камери скляними трубочками. Камеру з хроматограмами вміщують в посудину з 90%-ною оцтовою кислотою на 4–5 год для розділення жирних кислот (висхідна хроматографія), потім на 2 год в сушильну шафу при температурі 40°C і на 15 хв у посудину з 1%-ним розчином ацетату міді. Для видалення з хроматограм надлишку ацетату міді камеру поміщують на 30 хв у посудину з проточною водою. Щоб знайти плями мідних солей жирних кислот, камеру поміщають на 5 хв в посудину з 1,5%-ним розчином гексацианоферрату (II) калію і потім висушують при кімнатній температурі.

На хроматограмах плями основних жирних кислот олій насіння хрестоцвітних культур розташовуються в наступному порядку: ближче до місця нанесення проби знаходиться пляма ерукової кислоти ($C_{22:1}$) > за нею ейкозенової ($C_{20:1}$), потім олеїнової ($C_{18:1}$), лінолевої ($C_{18:2}$) і ліноленової ($C_{18:3}$). Для виявлення плям інших жирних кислот необхідно збільшити їх концентрацію в розчиннику.

Для подальшої селекції відбирають лише ті номери, в хроматограмах яких немає нижніх двох плям або є незначна пляма ліноленової кислоти і ці номери володіють також цінними селекційними ознаками. За наявності денситометра на підставі хроматограм за площею піків жирних кислот можна визначити їх відсоткове співвідношення між собою.

Експрес-метод відбору насіння ріпаку та суріпиці, придатної для переробки на харчову олію

Суть методу. Метод ґрунтується на порівнянні швидкостей помутніння досліджуваної олії і олії-еталона (з 5%-ним вмістом ерукової кислоти) при одночасному охолодженні їх гарячих спиртових розчинів. Чим більше вміст ерукової кислоти, тим швидше утворюється осад в результаті зміни розчинності олії. Як еталон використовують ріпакову олію з 5%-ним вмістом ерукової кислоти, отриману шляхом розбавлення олії з високим і точним вмістом ерукової кислоти, безеруковою ріпаковою олією або витіснення олії безпосередньо з насіння з 5%-ним вмістом ерукової кислоти. Точний вміст ерукової кислоти в олії-еталоні встановлюють методом газорідинної хроматографії.

Обладнання та реактиви. Абсолютний етиловий спирт; ріпакова олія з 5%-ним вмістом ерукової кислоти (від суми жирних кислот); безводний мідний купорос; лабораторний прес; пробірки; піпетки на 0,2 і 10 мл; водяна баня; секундомір.

Хід аналізу. З 10–15 г середньої проби насіння ріпаку або суріпиці на лабораторному пресі віджимають олію під тиском 160 атм. В дві пробірки набирають по 7 мл абсолютного етилового спирту і додають мікропіпеткою точно 0,2 мл отриманої олії, промиваючи піпетку цим же спиртом. В іншу пробірку замість досліджуваної олії поміщають таку ж кількість олії-еталона. Пробірки одночасно вміщують у водяну баню при температурі 70°C на 1 хв, щільно закривають корком, ретельно перемішують і знову ставлять у водяну баню на 1 хв. Після цього їх переносять у водяну баню з температу-

рою 30°C і спостерігають за появою осаду (осідання) на дні контрольної і дослідної пробірок. Якщо в дослідній пробірці розчин помутніє швидше, ніж в контрольній, то аналізована олія містить більше 5% ерукової кислоти, тобто вона не придатна для використання в якості харчової. Якщо помутніння розчину в дослідній пробірці відбувається одночасно з контролем або пізніше, ніж в контролі, то насіння, з якого отримано олію, придатне для переробки його на харчову.

Абсолютний етиловий спирт одержують з 96%-вого за допомогою безводного мідного купоросу. На 1 л беруть 200–250 г безводного мідного купоросу. Через 4–5 днів частково обезводнений спирт переливають в іншу банку з свіжим обезводненим мідним купоросом, витримують декілька днів і використовують для аналізу. Абсолютний етиловий спирт зберігають над безводним мідним купоросом білого кольору (при появі голубого кольору його замінюють безводним).

ФІЗІОЛОГІЧНІ ТА БІОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Визначення інтенсивності дихання рослин за допомогою респіраційного апарата проф. І.М. Толмачова

Прилади. Прилад І.М. Толмачова.

Основні частини приладу: камера для досліджуваного об'єкта, s-подібна газова піпетка. Камера призначена для рослинної наважки і розчину гідроокису барію, титр якого встановлено. Газова піпетка складається із сполучених між собою верхніми частинами трубок – вузької внутрішньої та широкої зовнішньої; всередині останньої розміщена ще одна трубка – середня. Широка трубка знизу має патрубок, через який змивають зайву воду. Якщо широка трубка в нижній частині закінчується пробкою, то вузька трубка лишається відкритою, завдяки чому налита в піпетку вода має два меніски – великий і малий. Один із них (великий) межує з повітрям приладу, другий (малий) – із зовнішньою атмосферою.

Якщо в прилад помістити свіжий рослинний матеріал, у камері (завдяки дихальному процесу) повітря розріджується, внаслідок чого меніски розходяться, а піпетка діє і як манометр, і як резервуар для води.

Хід аналізу. На технікохімічних терезах зважують 30–40 г рослинного матеріалу, поміщають його в марлевий мішечок, підвішують на гачок вузької трубки і опускають у банку, в яку налито 100 мл титрованого розчину гідроокису барію, вирівнюють меніски і записують час, коли почато дослід, атмосферний тиск і температуру повітря біля приладу. Перед закінченням дослідження меніски знов вирівнюють, відмічають об'єми води, долитої або відливої з дослідних і контрольних приладів, і обчислюють кількість поглинутого кисню. Вона дорівнює кількості відливої або долитої води з наважкою (дослідний) плюс-мінус об'єм долитої або відливої води контрольного приладу (без наважки). Об'єм відливої з контрольного приладу води додають до показів дослідного приладу.

Якщо воду зливають до зрівнювання менісків у дослідному та контрольному приладах, кількість поглинутого кисню обчислюють за різницею між об'ємами води, яку вилито з контрольного і дослідного приладів.

Кисень, поглинутий наважкою при нормальних умовах, обчислюють за рівнянням:

$$V_0 = \frac{V_t}{1 + \alpha t} \cdot \frac{P}{760},$$

де V_1 – об'єм води, яку вилито в дослідний прилад, плюс – мінус покази контрольного приладу, мл; $1+\alpha t$ – знаходять за таблицею; t – температура повітря під час проведення дослідів; P – атмосферний тиск, мм рт. ст. За киснем визначають інтенсивність дихання:

$$D = \frac{V_0 \cdot 60 \cdot 100}{n \cdot t},$$

де D – інтенсивність дихання в мл CO_2 на 100 г наважки за годину; 60 – для перерахунку на годину; 100 – перерахунок на 100 г; n – наважка, г.

Кількісне визначення пігментів на спектрофотометрі

Суть методу. Найбільш поширене кількісне визначення хлорофілу і каротиноїдів у зелених рослинах ґрунтується на вимірюванні ступеня поглинання світла розчинами цих пігментів. Збільшення кількості пігменту в розчині приводить до збільшення ступеня поглинання світла в певній області спектра. На цьому принципі і ґрунтується точне кількісне визначення пігментів за допомогою різних фотометричних і спектрофотометричних приладів. Оскільки кожний з пігментів поглинає вузьку область спектра, їх можна визначати в присутності інших речовин, які не поглинають цієї області спектра. Це стало можливим завдяки сучасним спектрофотометричним приладам, які дають вузьку монохроматичну смугу світла в будь-якій області спектра.

Хід аналізу. Для кількісного спектрофотометричного визначення пігментів їх слід вилучити з листків чи іншого матеріалу і перевести у розчин. Для цього існує кілька методів.

Вилучення хлорофілу. Наважку зелених листків старанно подрібнюють у фарфоровій ступці з кварцовим, попередньо вимитим і висушеним, піском і крейдою або ж з вуглекислим магнієм. До подрібненої маси добавляють 96–98%-ний спирт. Якщо матеріал сирий або ж листя сухе – 90%-ний спирт чи 85%-ний ацетон. Розчинник беруть з таким розрахунком, щоб екстракт мав міцність приблизно 90° для спирту і 85° для ацетону. Після цього екстракцію проводять так. У колбі Бунзена за допомогою каучукової пробки кріпиться шоттівська лійка із скляним пористим фільтром № 2 або № 3. Колбу Бунзена через відросток за допомогою гумової трубки сполучають з насосом (водоструйним чи форвакуумним).

До розтертого матеріалу добавляють кілька мілілітрів розчинника і продовжують розтирати матеріал з розчинником. Рідину (розчинник з пігментами) зливають у лійку Шотта і відсмоктують насосом. У густу масу, що залишилася в ступці, знову доливають 4–5 мл розчинника, розтирають кілька хвилин і знову переливають у лійку і відсмоктують. Так роблять кілька разів, поки матеріал у ступці не матиме хлорофілу. Після цього весь матеріал переносять у лійку, ущільнюють скляною паличкою і відсмоктують розчинник насосом. Промивають розчинником ступку, переливають його в лійку і знову відсмоктують. Уже в лійці матеріал промивають доти, поки розчинник не буде цілком прозорим.

Здобутий екстракт пігментів переливають у мірну колбу, ополіскують розчинником колбу і переливають до мірної колби. Далі розчинником у мірній колбі екстракт розбавляють до rischi. У такому екстракті вже можна визначати вміст хлорофілу спектрофотометричним чи фотометричним методами. Якщо екстракт надто інтенсивно забарвлений хлорофілом (велика концентрація), його слід розбавити розчинником до світло-зеленого забарвлення. Для фотометрування найкраще робити такі екстракти, які містили б в 1 л розчинника 1–5 мг хлорофілу.

Вміст хлорофілу за допомогою фотоколориметра визначають так. Здобутий екстракт хлорофілу наливають у 3-сантиметрову кювету фотоелектроколориметра і вимірюють величину поглинання. Потім за табл. 4.16 визначають кількість хлорофілу в мг, що відповідає знайденому на фотоколориметрі значенню. Колориметрування проводять із червоним світлофільтром. Кількість хлорофілу у взятій наважці визначають за формулою:

$$x = \frac{K \cdot B}{1000 \cdot A},$$

де x – вміст хлорофілу в наважці; K – кількість хлорофілу, знайдена за таблицею; A – взята наважка матеріалу; B – об'єм, до якого розбавлено екстракт хлорофілу після розтирання у взятій наважці, мл.

Визначення хлорофілу а та хлорофілу б в одному екстракті. Для такого визначення користуються спектрофотометром СФ-4 або СФ-4А. Екстракт хлорофілу, вилучений описаним вище методом, наливають в 1-сантиметрові кювети спектрофотометра. В одну таку кювету наливають чистий розчинник (ацетон або спирт), який служить нульовим екстрактом, або еталоном, і пропускання якого становить 100%. Потім на шляху світлового пучка встановлюють кювету з розчином хлорофілу і вимірюють коефіцієнти поглинання при таких довжинах хвиль:

для хлорофілу а–660 нм (коефіцієнт поглинання E_{1a});

для хлорофілу а–640 нм (коефіцієнт поглинання E_{2a});

для хлорофілу б–660 нм (коефіцієнт поглинання E_{1b});

для хлорофілу б–640 нм (коефіцієнт поглинання E_{2b}), (660 нм – максимум поглинання для хлорофілу а; а 640 нм – максимум поглинання для хлорофілу б).

Коефіцієнти поглинання на спектрофотометрі вимірюють так, як це описано в інструкції щодо користування спектрофотометром СФ-4А (див. вище).

Покази коефіцієнтів поглинання E_{1a} , E_{2a} та E_{1b} , E_{2b} записують у протокол (робочий журнал) і потім обчислюють за такими формулами:

$$C_a = 9,93 \cdot E_{1a} - 0,77 \cdot E_{2a},$$

$$C_b = 17,6 \cdot E_{1b} - 2,18 \cdot E_{2b},$$

де C_a та C_b – концентрація хлорофілу а і хлорофілу б відповідно в мг у 1 л вихідного екстракту. Знаючи, скільки взято наважки матеріалу, з якого добуто екстракт, можна розрахувати кількість сирого чи сухого хлорофілу в 1 г матеріалу.

Визначення чистої продуктивності фотосинтезу

Суть методу. Метод полягає у визначенні приросту сухої речовини рослин за добу з розрахунку на 1 м² листової поверхні.

Кращі результати бувають тоді, коли роботу виконують під час інтенсивного росту рослин.

Хід аналізу. Найкращий об'єкт для цієї роботи – кукурудза. На дослідних ділянках зрізають 10 типових рослин, зважують, обривають всі листки і визначають їх площу ваговим методом, для чого свердлом роблять не менш як 100–150 висічок.

Далі рослини подрібнюють і висушують до повітряно-сухого стану.

Суху масу визначають висушуванням у сушильній шафі при 105°C до сталої маси. Через 7–10 днів з ділянок відбирають 10 нових рослин і повторюють з ними ці самі операції.

Таблиця 4.16

**Співвідношення між кількістю хлорофілу і величиною поглинання
у фотоелектричному колориметрі в червоній частині спектра
(644–700 нм)¹**

Поглинання	Вміст хлорофілу в 1 л розчину, мг	Погли- нання	Вміст хлорофілу 1 л розчину, мг	Поглинання	Вміст хлорофілу в 1 л розчину, мг	Погли- нання	Вміст хлорофілу в 1 л розчину, мг
1	2	3	4	5	6	7	8
0,000	0,000	0,025	0,180	0,050	0,460	0,075	0,745
0,001	0,007	0,026	0,192	0,051	0,472	0,076	0,756
0,002	0,014	0,027	0,204	0,052	0,484	0,077	0,767
0,003	0,021	0,028	0,216	0,053	0,496	0,078	0,778
0,004	0,028	0,029	0,228	0,054	0,508	0,079	0,789
0,005	0,035	0,030	0,240	0,055	0,520	0,080	0,800
0,006	0,042	0,031	0,250	0,056	0,532	0,081	0,814
0,007	0,049	0,032	0,260	0,057	0,544	0,082	0,828
0,008	0,056	0,033	0,270	0,058	0,556	0,083	0,842
0,009	0,063	0,034	0,280	0,059	0,568	0,084	0,856
0,010	0,070	0,035	0,290	0,060	0,580	0,085	0,870
0,011	0,077	0,036	0,301	0,061	0,591	0,086	0,884
0,012	0,084	0,037	0,312	0,062	0,602	0,087	0,898
0,013	0,091	0,038	0,323	0,063	0,613	0,088	0,912
0,014	0,098	0,039	0,331	0,064	0,621	0,089	0,926
0,015	0,105	0,040	0,345	0,065	0,635	0,090	0,940
0,016	0,112	0,041	0,356	0,066	0,646	0,091	0,952
0,017	0,119	0,042	0,367	0,067	0,657	0,092	0,964
0,018	0,126	0,043	0,378	0,068	0,668	0,093	0,976
0,019	0,134	0,044	0,389	0,069	0,679	0,094	0,988
0,020	0,142	0,045	0,400	0,070	0,690	0,095	1,000
0,021	0,150	0,046	0,412	0,071	0,701	0,096	1,012
0,022	0,158	0,047	0,424	0,072	0,712	0,097	1,024
0,023	0,165	0,048	0,436	0,073	0,723	0,098	1,036
0,024	0,172	0,049	0,448	0,074	0,734	0,099	1,048
0,100	1,060	0,125	1,385	0,150	1,720	0,175	2,030
0,101	1,074	0,126	1,398	0,151	1,732	0,176	2,043
0,102	1,088	0,127	1,411	0,152	1,744	0,177	2,056
0,103	1,102	0,128	1,424	0,153	1,756	0,178	2,069
0,104	1,116	0,129	1,437	0,154	1,768	0,179	2,082
0,105	1,130	0,130	1,450	0,155	1,770	0,180	2,095
0,106	1,144	0,131	1,463	0,156	1,792	0,181	2,108
0,107	1,158	0,132	1,476	0,157	1,804	0,182	2,121
0,108	1,172	0,133	1,489	0,158	1,816	0,183	2,134
0,109	1,186	0,134	1,502	0,159	1,828	0,184	2,147
0,110	1,200	0,135	1,515	0,160	1,840	0,185	2,160
0,111	1,213	0,136	1,528	0,161	1,852	0,186	2,173
0,112	1,226	0,137	1,544	0,162	1,866	0,187	2,186
0,113	1,239	0,138	1,558	0,163	1,879	0,188	2,199
0,114	1,252	0,139	1,572	0,164	1,892	0,189	2,212
0,115	1,265	0,140	1,586	0,165	1,905	0,190	2,225

Продовження таблиці 4.16

1	2	3	4	5	6	7	8
0,116	1,277	0,141	1,600	0,166	1,918	0,191	2,238
0,117	1,289	0,142	1,614	0,167	1,931	0,192	2,251
0,118	1,301	0,143	1,628	0,168	1,944	0,193	2,264
0,119	1,313	0,144	1,642	0,169	1,957	0,194	2,277
0,120	1,325	0,145	1,656	0,170	1,970	0,195	2,290
0,121	1,337	0,146	1,669	0,171	1,982	0,196	2,303
0,122	1,349	0,147	1,682	0,172	1,994	0,197	2,316
0,123	1,361	0,148	1,695	0,173	2,006	0,198	2,329
0,124	1,373	0,149	1,708	0,174	2,018	0,199	2,342
0,200	2,355	0,225	2,685	0,250	3,000	0,275	3,415
0,201	2,368	0,226	2,698	0,251	3,016	0,276	3,432
0,202	2,381	0,227	2,711	0,252	3,032	0,277	3,449
0,203	2,394	0,228	2,724	0,253	3,048	0,278	3,466
0,204	2,407	0,229	2,737	0,254	3,064	0,279	3,483
0,205	2,421	0,230	2,750	0,255	3,080	0,280	3,500
0,206	2,434	0,231	2,763	0,256	3,097	0,281	3,517
0,207	2,448	0,232	2,776	0,257	3,114	0,282	3,534
0,208	2,462	0,233	2,789	0,258	3,131	0,283	3,651
0,209	2,476	0,234	2,802	0,259	3,148	0,284	3,568
0,210	2,490	0,235	2,815	0,260	3,165	0,285	3,585
0,211	2,508	0,236	2,827	0,261	3,182	0,286	3,602
0,212	2,516	0,237	2,839	0,262	3,199	0,287	3,619
0,213	2,529	0,238	2,851	0,263	3,216	0,288	3,686
0,214	2,542	0,239	2,863	0,264	3,233	0,289	3,653
0,215	2,555	0,240	2,875	0,265	3,250	0,290	3,670
0,216	2,568	0,241	2,887	0,266	3,266	0,291	3,686
0,217	2,581	0,242	2,899	0,267	3,282	0,292	3,702
0,218	2,594	0,243	2,911	0,268	3,298	0,293	3,718
0,219	2,607	0,244	2,923	0,269	3,214	0,294	3,734
0,220	2,620	0,245	2,935	0,270	3,330	0,295	3,750
0,221	2,633	0,246	2,948	0,271	3,347	0,296	3,766
0,222	2,646	0,247	2,961	0,272	3,364	0,297	3,782
0,223	2,659	0,248	2,974	0,273	3,381	0,298	3,798
0,224	2,672	0,249	2,987	0,274	3,398	0,299	3,814
0,300	3,830	0,325	4,280	0,350	4,740	0,375	5,245
0,301	3,847	0,326	4,298	0,351	4,759	0,376	5,266
0,302	3,864	0,327	4,316	0,352	4,778	0,377	5,287
0,303	3,881	0,328	4,334	0,353	4,797	0,378	5,308
0,304	3,898	0,329	4,352	0,354	4,816	0,379	5,329
0,305	3,915	0,330	4,370	0,355	4,835	0,380	5,350
0,306	3,932	0,331	4,389	0,356	4,854	0,381	5,372
0,307	3,949	0,332	4,408	0,357	4,873	0,382	5,394
0,308	3,966	0,333	4,427	0,358	4,892	0,383	5,416
0,309	3,983	0,334	4,446	0,359	4,911	0,384	5,438
0,310	4,000	0,335	4,465	0,360	4,930	0,385	5,460
0,311	4,019	0,336	4,484	0,361	4,951	0,386	4,822
0,312	4,038	0,337	4,503	0,362	4,972	0,387	5,054
0,313	4,057	0,338	4,522	0,363	4,993	0,388	5,526
0,314	4,076	0,339	4,541	0,364	5,014	0,389	5,548

Продовження таблиці 4.16

1	2	3	4	5	6	7	8
0,315	4,095	0,340	4,560	0,365	5,035	0,390	5,570
0,316	4,114	0,341	4,578	0,366	5,056	0,391	5,592
0,317	4,133	0,342	4,596	0,367	5,077	0,392	5,614
0,318	4,152	0,343	4,614	0,368	5,098	0,393	5,636
0,319	4,171	0,344	4,632	0,369	6,119	0,394	5,658
0,320	4,190	0,345	4,650	0,370	5,140	0,395	5,680
0,321	4,208	0,346	4,668	0,371	5,161	0,396	5,702
0,322	4,226	0,347	4,686	0,372	5,182	0,397	5,724
0,323	4,244	0,348	4,704	0,373	5,203	0,398	5,746
0,324	4,262	0,349	4,722	0,374	5,224	0,399	5,768
0,400	5,790	0,425	6,380	0,450	7,000	0,475	7,635
0,401	5,811	0,426	6,404	0,451	7,026	0,476	7,660
0,402	5,832	0,427	6,428	0,452	7,052	0,477	7,685
0,403	5,853	0,428	6,452	0,453	7,078	0,478	7,710
0,404	5,871	0,429	6,476	0,454	7,104	0,479	7,735
0,405	5,895	0,430	6,500	0,455	7,130	0,480	7,760
0,406	5,916	0,431	6,526	0,456	7,156	0,481	7,784
0,407	5,937	0,432	6,552	0,457	7,182	0,482	7,808
0,408	5,958	0,433	6,578	0,458	7,208	0,483	7,832
0,409	5,979	0,434	6,604	0,459	7,234	0,484	7,856
0,410	6,000	0,435	6,639	0,460	7,260	0,485	7,880
0,411	6,026	0,436	6,656	0,461	7,285	0,486	7,904
0,412	6,052	0,437	6,682	0,462	7,310	0,487	7,928
0,413	6,078	0,438	6,708	0,463	7,335	0,488	7,952
0,414	6,104	0,439	6,734	0,464	7,360	0,489	7,976
0,415	6,130	0,440	6,760	0,465	7,385	0,490	8,000
0,416	6,156	0,441	6,784	0,466	7,410	0,491	8,031
0,417	6,182	0,442	6,808	0,467	7,435	0,492	8,062
0,418	6,208	0,443	6,832	0,468	7,460	0,493	8,093
0,419	6,234	0,444	6,856	0,469	7,485	0,494	8,124
0,420	6,260	0,445	6,880	0,470	7,510	0,495	8,155
0,421	6,284	0,446	6,904	0,471	7,535	0,496	8,186
0,422	6,308	0,447	6,928	0,472	7,560	0,497	8,217
0,423	6,332	0,448	6,952	0,473	7,585	0,498	8,248
0,424	6,356	0,449	6,976	0,474	7,610	0,499	8,279
0,500	8,340	0,514	8,744	0,528	9,170	0,542	9,600
0,501	8,341	0,515	8,775	0,529	9,200	0,543	9,630
0,502	8,372	0,516	8,806	0,530	9,230	0,544	9,660
0,503	8,403	0,517	8,837	0,531	9,261	0,545	9,690
0,504	8,434	0,518	8,868	0,532	9,292	0,546	9,720
0,505	8,465	0,519	8,899	0,533	9,323	0,547	9,750
0,506	8,496	0,520	8,930	0,534	9,354	0,548	9,780
0,507	8,527	0,521	8,960	0,535	9,385	0,549	9,810
0,508	8,558	0,522	8,990	0,536	9,416	0,550	9,840
0,509	8,589	0,523	9,020	0,537	9,447	0,552	9,872
0,510	8,620	0,524	9,050	0,538	9,478	0,552	9,904
0,511	8,651	0,525	9,080	0,539	9,509	0,553	9,936
0,512	8,682	0,526	9,110	0,540	9,540	0,554	9,968
0,513	8,713	0,527	9,140	0,541	9,570	0,555	10,000

¹ Таблиці складено для шару розчину (відстань між передньою і задньою стінками кювети), товщина якого 3 см.

Чисту продуктивність фотосинтезу розраховують за формулою:

$$\Phi_{\text{ч.пр.}} = \frac{P_1 - P_2}{(S_1 + S_2) \cdot n},$$

де $\Phi_{\text{ч.пр.}}$ – чиста продуктивність фотосинтезу, г/м² за добу; P_1 і P_2 – маса 10 рослин у перший і другий строки визначення, г; S_1 і S_2 – площі листової поверхні в такі самі строки, м²; n – кількість днів, що минули між першим і другим визначеннями.

Визначення інтенсивності транспірації (ваговим методом Л.А. Іванова)

Ваговий метод визначення інтенсивності транспірації ґрунтується на швидкому зважуванні окремого листка або пагона, коли за зменшенням їх маси визначають кількість випаровуваної води. Для швидкого зважування використовують торсійні терези.

Хід аналізу. Зрізаний листок або пагін (масою не більше, ніж 40 мг) закріплюють на гачку торсійних терезів зважують з точністю до 1 мг. Масу записують і не пізніше, ніж через 4–5 хв повторюють зважування. Визначають кількість випаровуваної води. Листок знімають з вагів і обчислюють його площу одним з відомих методів.

На основі здобутих даних визначають інтенсивність транспірації:

$$x = \frac{v \cdot 60 \cdot 10000}{n \cdot 4},$$

де v – кількість випаровуваної води, г; n – площа листка, см²; 4 – тривалість дослід, хв; 60 – коефіцієнт перерахунку хвилин у години; 10000 – коефіцієнт перерахунку квадратних сантиметрів у квадратні метри.

Визначення жаростійкості рослин (за методом Ф.Ф. Мацкова)

Жаростійкість – це властивість рослин переносити дію високих температур. Високими для вегетативних органів рослин вважаються температури 40–60°.

Хід аналізу. Водяну баню нагрівають до температури 40°C і у воду занурюють листки досліджуваних на жаростійкість рослин. Через 30 хв беруть першу пробу листя на жаростійкість. Їх витягують з водяної бані і тимчасово переносять у кристалізатори з холодною водою. Температуру води в бані піднімають на 5°C і через 10 хв після цього беруть другу пробу і також переносять у холодну воду. Так поступово температуру води доводять до 80°C, беручи проби через інтервали 5°C. Після цього воду в кристалізаторах заміняють 0,2 н. розчином HCl і через 20 хв визначають результати дослід. Живе листя лишається зеленим, а мертво буріє. Про ступінь пошкодження можна судити за появою на листках бурих плям.

Цей метод ґрунтується на властивості протоплазми протистояти високій температурі. При відмиранні клітини і коагуляції білків протоплазми соляна кислота, проникаючи в клітину, витісняє магній з молекули хлорофілу, в результаті чого утворюється феофітин (бурого кольору).

У рослин з кислим клітинним соком побуріння може настати до обробки соляною кислотою, бо клітинний сік легко проникає в мертву протоплазму і під дією його кислот утворюється феофітин.

Визначення всисної сили листків за допомогою рефрактометра

Хід аналізу. Готуємо молярний розчин сахарози з розрахунку 342 г/л.

З молярного розчину готуємо серію розчинів, починаючи від 0,1 М до 1 М (табл. 4.17).

Таблиця 4.17

Об'єми вихідного зразкового розчину сахарози для приготування розчинів порівняння

Концентрація сахарози, М	На 5 мл розчину треба взяти, мл	
	сахарози	води
0,1	0,5	4,5
0,2	1,0	4,0
0,3	1,5	3,5
0,4	2,0	3,0
0,5	2,5	2,5
0,6	3,0	2,0
0,7	3,6	1,5
0,8	4,0	1,0
0,9	4,5	0,5
1,0	5,0	0,0

Розчин добре перемішують і рефрактометром визначають індекс (показник) заломлення приготуєних розчинів. Дані заносимо в табл. 4.18.

З кожної пробірки відбираємо точно по 2 мл розчину і переносимо у відповідну малу пробірку. У кожну з них вміщуємо по 10–20 висічок із листків, в яких треба визначити всисну силу.

Через 15–20 хв знову визначаємо показники заломлення розчинів, в яких перебували висічки листків. Дані заносимо в табл. 4.18.

Таблиця 4.18

Результати визначення всисної сили листків

Концентрація розчинів	Показник заломлення	
	до досліді	після досліді
1	2	3

Розрахунок величини всисної сили листків. Порівнявши дослідні дані можна зробити висновок, що індекси заломлення розчинів після занурення в них висічок змінилися. Знаходимо такий розчин, концентрація якого не змінилася (не зміниться й індекс заломлення). Це той розчин, осмотичний тиск якого відповідає всисній силі клітин досліджуваних листків. Знаючи концентрацію розчину в молях, можна визначити його осмотичний тиск:

$$P = R \cdot T \cdot C \cdot I,$$

де R – газова стала 0,0821; C – концентрація розчину, показник заломлення якого не змінився; T – абсолютна температура за Кельвіном (273°); I – ізотичний коефіцієнт (для сахарози – 1, для NaCl – 1,5).

Далі роблять висновки про вміст води в листках різних ярусів рослин.

Визначення загальної і робочої адсорбційної поверхні кореневої системи рослин (за методом Сабініна і Колосова)

Суть методу. За цим методом визначають загальну, робочу та недіючу поверхні кореневої системи.

Загальна адсорбційна поверхня кореневої системи – це поверхня коренів, на якій поверхнево адсорбується метиленовий синій.

Робоча (діюча) поверхня кореневої системи – це та частина поверхні коренів, крізь яку метиленовий синій проникає всередину клітин кореня.

Недіюча поверхня кореневої системи відповідає різниці між загальною і робочою адсорбційними поверхнями кореня.

Відношення робочої поверхні до загальної характеризує **вбирну здатність** кореня. Чим вище це відношення, тим більша діюча поверхня кореня, тим швидше проникають іони всередину кореня.

Відмиті від ґрунту корені занурюють на певний час у розчин метиленового синього, концентрація якого змінюється пропорційно розміру кореневої системи. Знаючи початкову і кінцеву концентрації реактиву, можна визначити, скільки його адсорбувалося. За цією кількістю обчислюють площу адсорбційної поверхні кореневої системи рослин.

Реактиви. Розчин метиленового синього (74 мг реактиву розчиняють в 1 л дистильованої води; перед тим, як взяти наважку метиленового синього, його висушують при температурі 95–100°C).

Хід аналізу. Спочатку визначають об'єм коренів. Потім у три склянки наливають розчин метиленового синього ($T=0,074$ мг/мл). У кожній склянці об'єм розчину має бути в 10 разів більшим від об'єму коренів. Струсивши з коренів воду, їх занурюють у першу склянку з розчином метиленового синього. Через 1,5 хв їх виймають і, не чекаючи, доки з них стече розчин, відразу ж переносять у другу склянку з фарбою. Через 1,5 хв корені виймають з другої склянки і швидко переносять у третю, де залишають також на 1,5 хв, після чого визначають концентрації розчинів у трьох склянках.

Будують калібрувальний графік. Якщо визначення проводять на звичайному концентраційному колориметрі, за стандарт беруть вихідний розчин метиленового синього, розбавлений 1:10. Досліджувані розчини також розбавляють у 10 разів або менше, якщо поглинання фарби було дуже великим (нерозбавлені розчини неможливо колориметрувати, оскільки їх забарвлення занадто інтенсивне).

Знаючи об'єм розчину, вихідну та кінцеву концентрації фарби в склянці, визначають масу метиленового синього, поглинутого корінням із кожної склянки.

Емпірично було встановлено, що при поглинанні фарби з першої та другої склянок за 3 хв відбувається адсорбційне насичення кореневої поверхні. За останні 1,5 хв із третьої склянки фарбу поглинає тільки робоча адсорбційна поверхня.

Помноживши $1,1 \text{ м}^2$ на масу фарби, поглинутої з першої і другої склянок разом, дістанемо загальну адсорбційну поверхню кореня.

Робочу адсорбційну поверхню дістають, помноживши $1,1 \text{ м}^2$ на масу фарби, поглинутої з третьої склянки. Різниця між загальною і робочою поверхнями є недіючою поверхнею кореневої системи.

Адсорбційну поверхню (загальну, робочу і недіючу) 1 см^3 об'єму живого кореня називають **питомою адсорбційною поверхнею**, її визначають так. Розчини метиленового синього, розбавлені в декілька разів, колориметрують. Помноживши визначену концентрацію фарби у міліграмах на мілілітр на коефіцієнт розбавлення, дістають концентрацію розчинів у кожній склянці після поглинання фарби кореня-

ми. Позначимо: V – об'єм кореневої системи; 10 – об'єм розчину в кожній склянці; c_0 – початкова концентрація фарби; c_1 , c_2 , c_3 – кінцеві концентрації метиленового синього відповідно в першій, другій і третій склянках, мг/мл.

Кількість фарби, поглинутої з першої склянки, дорівнює $(c_0 - c_1) \cdot 10$, з другої – $(c_0 - c_2) \cdot 10$. Разом з двох склянок поглинуто:

$$(c_0 - c_1) \cdot 10 + (c_0 - c_2) \cdot 10 \approx 20 \cdot 2c_0 - (c_1 + c_2).$$

З перших двох склянок 1 см^3 кореневої системи поглинуто:

$$2c_0 - (c_1 + c_2) \cdot 10 = 2c_0 - (c_1 + c_2) \cdot 10.$$

З третьої склянки поглинуто $(c_0 - c_3) \cdot 10$ фарби, а 1 см^3 кореневої системи поглинуто:

$$(c_0 - c_3) \cdot 10 = (c_0 - c_3) \cdot 10.$$

Величина робочої питомої адсорбційної поверхні дорівнює:

$$11(c_0 - c_3) \cdot 10 = 11(c_0 - c_3) \text{ м}^2.$$

Загальна питома адсорбційна поверхня кореневої системи для багатьох рослин коливається в межах $0,3\text{--}0,8 \text{ м}^2$. Відношення робочої поверхні до загальної змінюється залежно від віку, умов росту і живлення рослин. Воно коливається в межах $0,2\text{--}0,5$.

Можна визначити також величину адсорбційної поверхні для аніонів. З цією метою використовують кислу фарбу, в якій забарвлений аніон (індигокармін; кисла, рожева).

Адсорбційна поверхня коренів для аніонів у декілька разів менша, ніж для катіонів.

РОЗДІЛ 5. АНАЛІЗ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ

При проведенні аналізів необхідно

– *знати*:

1. Хімічний склад добрив.
2. Масову долю домішок і води.
3. Фізико-хімічні властивості добрив (реакцію середовища).
4. Фізико-механічні властивості добрив (гранулометричний склад, насипну щільність, динамічну в'язкість рідких добрив).
5. Показники надійності (гарантійний термін зберігання, температуру кристалізації рідких і суспензованих добрив, динамічну та статичну міцність гранул, сипучість).
6. Показники однорідності (середнє квадратичне відхилення показників хімічного складу і фізико-механічних властивостей у партії добрив).
7. Показники безпеки (ступінь токсичності, вибухо- та пожежобезпечність, ГДК парів та пилу добрив у повітрі робочої зони, температуру самозагоряння).
8. Екологічні показники (можливості забруднення нітратами, кислотність, лужність добрив).
9. Показники технологічності (вартість одиниці добрив).
10. Хімічні властивості добрив (горіння, взаємодія з лугами та кислотами, іншими добривами, перетворення в ґрунті).

– *уміти*:

1. Встановлювати якість добрив, що поставляються або зберігаються у відповідності ДСТом:
 - забрудненість добрив;
 - збереження тари;
 - насипну щільність твердих та щільність рідких добрив;
 - гранулометричний склад і сипучість добрив;
 - наявність сертифіката на добриво.

Визначення фізичних та хімічних показників якості добрив – одне з найважливіших завдань агрохімічної служби. Зумовлено це необхідністю контролю за дозами добрив, що використовуються, збереження, рівномірності їх внесення для забезпечення їхньої ефективності та екологічної безпеки, енергозбереження при підготовці та внесенні у ґрунт. Для характеристики добрив важливе значення мають такі фізико-хімічні, механічні та товарні властивості: гігроскопічність, злежуваність, гранулометричний склад, середній розмір часточок, міцність гранул, вологостійкість, щільність, насипна щільність, однорідність складу сумішей, розшарування (сегрегація), розсіюваність.

Гігроскопічність – це здатність добрив поглинати вологу з повітря. При високій гігроскопічності добрива дуже злежуються, погіршується їх сипучість і розсіюваність, гранули втрачають міцність. Гігроскопічність визначається гігроскопічною точкою (межею), при якій добриво не проглинає і не втрачає вологи. Найвищу гігроскопічну точку мають кальцієва та аміачна селітри (42,7–48,0%).

Злежуваність – це властивості добрива утворювати агломерати різної величини та міцності. На злежуваність впливає вологість, гігроскопічність, розчинність, хімічний, гранулометричний склад, розмір та форма часток, механічна міцність, тривалість та метеорологічні умови зберігання.

Злежуваність визначається по величині опору руйнування циліндрика злежаного добрива. Слабо злежуються добрива, які мають опір до руйнування до 98,1 кПа, і дуже злежуються – опір яких більше 1471,5 кПа.

У більшій мірі злежуються водорозчинні добрива здатні утворювати між часточками кристалізаційні контакти. Найбільше злежуються добрива із малою міцністю гранул.

Розсіюваність – це здатність добрив надходити на дозуючі та розсіюючі пристрої машин, що визначається сипучістю та гранулометричним складом. Нерівномірність внесення не повинна перевищувати $\pm 25\%$

Середній розмір часточок добрив визначається шляхом просіювання через ряд решіт з різними діаметрами.

Міцність гранул характеризується динамічною, статистичною міцністю та міцністю на стирання. Динамічна міцність визначається кількістю порушених гранул при скиданні їх з певної висоти на тверду поверхню. Статистична міцність – це міцність гранул при одноосному стисканні. Міцність гранул залежить від вологості, розміру, форми кристалів.

Показники якості мінеральних добрив включають:

1. Показник призначення.

1.1. Показник хімічного складу:

- масова частка елементів живлення, %;
- масова частка домішок, %.

1.2. Показник фізико-хімічних властивостей:

- рН середовища.

1.3. Показник фізико-механічних властивостей:

- гранулометричний склад, %;
- насипна щільність, кг/м^3 ;
- динамічна в'язкість.

2. Показник надійності.

2.1. Показник збереженості:

- гарантійний термін зберігання;
- гарантійний термін гомогенності суспендованих добрив;
- динамічна міцність гранул, %;
- статична міцність гранул, Мпа;
- температура кристалізації, $^{\circ}\text{C}$.

2.2. Показник відновлюваності:

- розсипчастість, %.

3. Показник однорідності хімічного складу та фізико-механічних властивостей добрив визначається середнім квадратичним відхиленням від норми.

4. Показник безпеки – це ступінь пожежо- та вибухонебезпечності, токсичності, який визначає клас небезпеки, ГДК парів або пилу у повітрі робочої зони (мг/м^3), температуру samozаймання ($^{\circ}\text{C}$).

5. Показник екологічності – фізіологічна кислотність та фізіологічна лужність добрива.

6. Показник технологічності – вартість одиниці елемента живлення.

Відбір проб мінеральних добрив

Проби гранульованих, кристалічних та зернистих мінеральних добрив відбирають при перевантаженні на конвеєрі, з вагонів, автомашин, насипу.

Спочатку відбирають разові проби масою 200 г, які об'єднують у загальну пробу, перемішують і скороченням одержують середню пробу (1–2,5 кг). Середню пробу щільно упаковують у чисту суху склянку з кришкою і підписують.

Проби незатареного продукту, що рухається, відбирають механічним пробовідбірником або вручну методом повного пересікання струменя добрива у місцях перепаду потоку через однакові інтервали часу.

Проби незатареного продукту з вагонів, автомашин, насипу відбирають ручним пробовідбірником із розрахунку 36 разових проб з вагона, 22-разові проби з насипу до 60 т та 7–10 разових проб з автомашини. Проби беруть із глибини не менше ніж 30 см.

Проби добрив із мішка відбирають щільним пробовідбірником при горизонтальному положенні мішка і заглибленні його на 3/4 довжини мішка вздовж діагоналей.

Аналітичну пробу добрива відбирають квадратуванням середньої.

Визначення фізичних властивостей добрив

Найважливішими фізичними характеристиками добрив, від яких залежать матеріальні та енергетичні затрати при їх зберіганні і використанні, є гранулометричний склад, статична міцність гранул, злежуваність та розсипчастість.

Визначення гранулометричного складу добрива

Суть методу. Метод ґрунтується на визначенні вмісту фракцій, одержаних розсіюванням проб гранульованих, кристалічних та зернистих мінеральних добрив на ситах.

Обладнання. Прилад для розсіювання – класифікатор типу РКФ-2У з набором сит (рис. 5.1) або інший, з амплітудою коливань 2,0–2,5 мм та частотою коливань вібро-стенда 1000 кол./хв; сита із штампованих полотен; терези технічні типу ВЛТК-500 або інші з похибкою зважування не більше ніж 0,1 г.

Хід аналізу. Пробу добрива 100–200 г, зважену з точністю до 0,1 г, вміщують на верхнє сито приладу і розсівають протягом 2 хв. Залишки на кожному ситі зважують.

Вміст кожної фракції обчислюють за формулою:

$$x = \frac{m_x \cdot 100}{m},$$

де m – маса проби, г; m_x – маса певної фракції, г.

За кінцевий результат досліджень беруть середнє арифметичне двох паралельних визначень.

Визначення статичної міцності гранул добрива

Суть методу. Метод ґрунтується на послідовному руйнуванні гранул досліджуваної фракції добрива при одноосному стисканні між двома паралельними площинами.

Обладнання. Прилад для визначення статичної міцності гранул типу ІПГ-1, МІП-10-1 (рис. 5.2) або інші аналогічні прилади, що мають діапазон вимірювання міцності 0,1–10 МПа з відносною похибкою не більше ніж $\pm 4\%$ та швидкістю переміщення робочого столика 0,8–1,0 мм/с; прилад для розсіювання типу РКФ-2У з набором сит; сита із штампованих полотен з діаметром отворів 2 і 3 мм; бюкси.

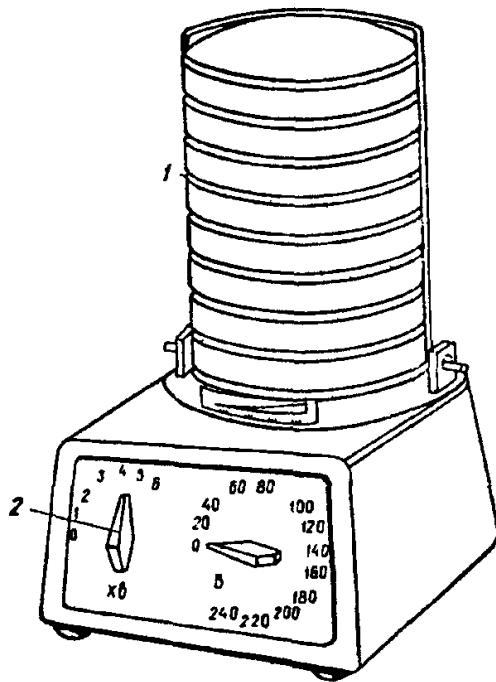


Рис. 5.1. Прилад для визначення гранулометричного складу добрив – решетовий класифікатор РКФ-2У:
1 – сита з штампованих полотен; 2 – реле часу

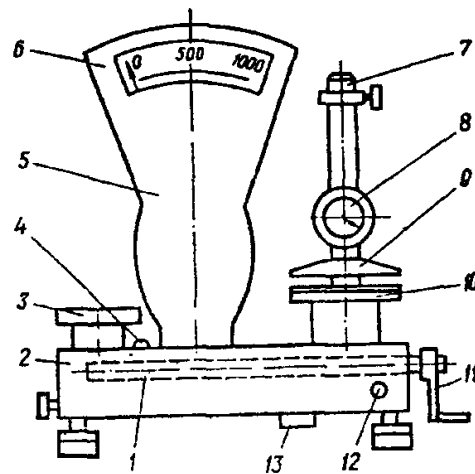


Рис. 5.2. Прилад для визначення статичної міцності гранул МІП-10-1:
1 – важільна система; 2, 5 – терези циферблатні; 3 – чашка терезів; 4 – рівень;
6 – вимірювальна шкала; 7 – основа;
8 – індикатор часового типу; 9 – прес ручний (головка навантаження); 10 – опорна плита;
11 – рукоятка швидкого навантаження;
12 – мікрогвинт (повільного навантаження);
13 – рідинний заспокійник

Хід аналізу. Із середньої або аналітичної проби добрива виділяють розсіванням фракцію гранул з діаметром від 2 до 3 мм. Відбирають пінцетом 20 гранул сферичної форми і кладуть у бюкс. Всі гранули послідовно роздавлюють на приладі і за шкалою вимірюють зусилля, необхідне для руйнування кожної гранули.

Статичну міцність гранул обчислюють за формулою:

$$x = \frac{\sum_{i=1}^{20} P_i}{20S} = \frac{\sum_{i=1}^{20} P_i}{\frac{20\pi d_i^2}{4}} = 0.637 \frac{\sum_{i=1}^{20} P_i}{d_i^2},$$

де P_i – зусилля, необхідне для руйнування однієї гранули, Н; S – площа поперечного перерізу гранули, см²; d_i – середній діаметр гранули випробовуваної фракції, см.

Визначення злежуваності добрива

Суть методу. Метод ґрунтується на визначенні міцності брикетів, добутих у спеціальних прес-формах за певного тиску та температури протягом часу, що встановлений для кожного конкретного виду добрив.

Обладнання. Пристосування для одержання брикетів (рис. 5.3); екстензометр для визначення міцності брикетів типу МП-9С, МП-10-1, ЕТ-5 або інші прилади, за допомогою яких визначають зусилля роздавлювання у діапазоні 0–150 Н з відносною похибкою не більше ніж 4%; автоматичний термостат з похибкою регулювання не більше ніж $\pm 2^\circ\text{C}$; скляна лійка для сипких матеріалів.

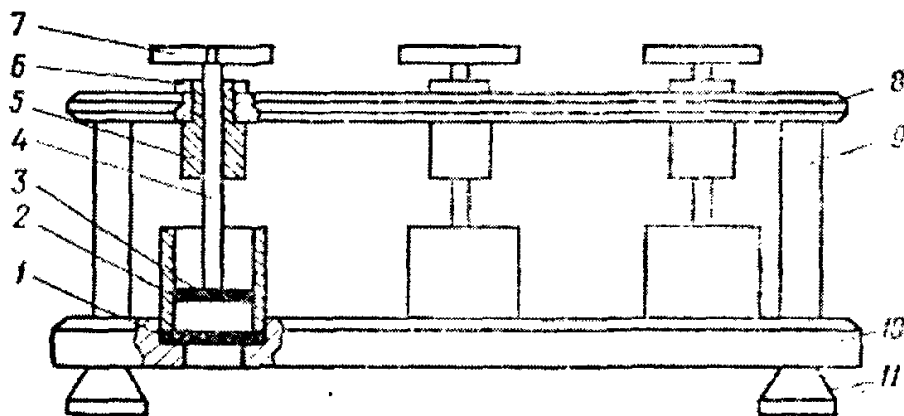


Рис. 5.3. Пристосування для визначення злежуваності добрив:

- 1 – дно циліндра; 2 – циліндр розбірний; 3 – поршень; 4 – шток;
5 – напрямна втулка; 6 – гайка; 7 – вантажна платформа; 8 – верхня панель;
9 – вертикальний стояк; 10 – нижня опірна плита; 11 – ніжка

Хід аналізу. З аналітичних проб беруть зразки масою близько 50 г, які переносять за допомогою лійки у циліндри прес-форм діаметром 35 і висотою 50 мм.

Поверхню добрива у циліндрах вирівнюють, встановлюють верхню панель касети і перевіряють вільний хід поршнів. Касету вміщують у термостат при $50 \pm 2^\circ\text{C}$. На платформи поршнів кладуть важки масою $2,8 \pm 0,5$ кг і витримують зразки протягом часу, встановленого для кожного конкретного виду добрив.

Потім важки знімають, касету виймають і охолоджують при кімнатній температурі протягом 3 год, розбирають касету і виймають брикет із прес-форми.

Брикети випробовують на руйнування за допомогою екстензометра.

Злежуваність добрив обчислюють за формулою:

$$X = P/s,$$

де P – зусилля, потрібне для руйнування брикета, Н; s – площа поперечного перерізу зразка, см^2 .

За кінцевий результат беруть середнє арифметичне шести паралельних визначень.

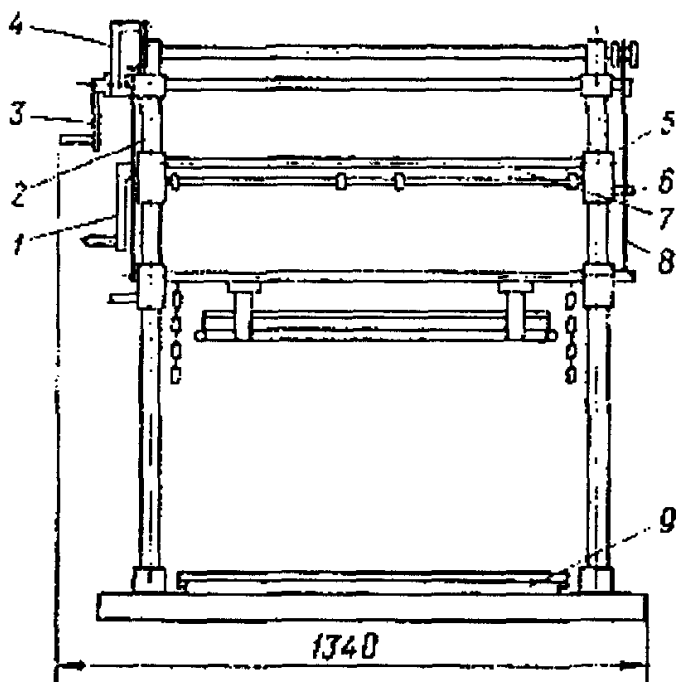


Рис. 5.4. Пристосування для визначення розсипчастості добрив:

- 1, 3 – рукоятки; 2,8 – троси; 4 – скидний механізм;
5 – траверса; 6 – штир; 7 – стулка; 9 – піддон

Визначення розсипчастості добрив

Суть методу. Метод ґрунтується на визначенні маси незлежаного продукту після попереднього одноразового скидання його в мішку з висоти 1 м на плоску тверду поверхню і наступного розсівання.

Обладнання. Ваги вантажопідйомністю 200 кг типу РГІ-200Ш13; пристосування типу ОР (рис. 5.4); мішки п'ятишарові крафт-целюлозні бітумовані; сита розміром 1100×700 мм із сіткою, розміри отворів якої вказано у стандарті для кожного конкретного виду добрив; годинник (секундомір).

Хід аналізу. Мішок із добривом, попередньо зважений, скидають за допомогою пристрою для визначення розсипчастості або вручну на станину з висоти 1 м. Мішок переносять на сито і розрізають його.

Після цього протягом 1 хв зразок розсівають, розхитуючи сито в горизонтальній площині, без струшування, з частотою 50 коливань на хвилину. При коливанні відхилення сита від середнього положення в кожен бік повинно дорівнювати 50–60 см.

Продукт вважається розсипчастим, якщо основна маса проби проходить крізь сито, а грудки, що залишились на ситі, розсипаються на гранули при їх киданні на тверду площину з висоти 1 м.

Розсипчастість добрива обчислюють за формулою:

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

де m – маса відібраної проби кг; m_1 – маса грудок злежаного добрива, кг.

При дослідженні проби, яка складається з декількох мішків, за кінцевий результат визначення беруть середнє арифметичне розсипчастості добрива з кожного мішка.

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ

Хімічна промисловість постачає сільському господарству понад 50 видів та форм різних мінеральних добрив. При перевезенні та зберіганні зовнішній вигляд добрив може змінюватись. Щоб уникнути сумнівів при використанні таких добрив або добрив, на які загублено документи, проводять попередні якісні дослідження: визначають за зовнішнім виглядом вид та форму добрива, його розчинність у воді та вміст певних іонів за допомогою якісних хімічних реакцій.

Якісне дослідження мінеральних добрив

Суть методу. Метод ґрунтується на візуальній оцінці фізичного стану часточок добрива (форма гранул, кристалів, дисперсність часточок), його запаху, кольору, розчинності у воді, якісного складу за катіонами та аніонами.

Обладнання та реактиви. Лупа; промивалка з дистильованою водою; штатив зі скляними пробірками; шпатель або ложка; випарна чашка; газовий пальник, крапельниці та склянки з реактивами; перелік реактивів для якісного аналізу добрив наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Специфічні та селективні реактиви для аналізу катіонів та аніонів добрив

Іон, який виявляють	Реактив		Тип аналітичної реакції	
	Назва або формула	Рекомендована концентрація	Специфічна (сп.), її чутливість ¹ , мкг	Селективна; іони та речовини, що заважають основній реакції
1	2	3	4	5
NH_4^+	NaOH	10%	сп., 0,01	–
NH_4^+	Реактив Несслера $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$	Насичений	сп., слід	Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Sn^{2+}
K^+	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Насичений	–	NH_4^+ , NaOH, H_2O_2 , H_2S
K^+	$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	~7%	–	NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+
Na^+	$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	Насичений	0,3	NH_4^+ , Li^+ , Mg^{2+}
Na^+	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 3\text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{CH}_3\text{COOH}$	~50%	сп., ~1	
Mg^{2+}	$\text{Na}_2\text{HPO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$	1 н.	0,012	Усі дво- та тривалентні катіони
Ca^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,5 н.	100	Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+}
Ca^{2+}	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + (\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH})$	Насичений	25	Ba^{2+} , Fe^{3+}
Ca^{2+}	Родізонат натрію $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$	0,2%	1,0 умовно сп. (за $\text{pH} > 7$)	Sr^{2+} , Ba^{2+}
Al^{3+}	NH_4Cl крист. у лужному розчині	–	сп.	–
Al^{3+}	Алюмінон, $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_9(\text{NH}_4)_3$	0,1%	–	Be^{2+} , MoO_4^{2-} , Zr^{4+}
Fe^{2+}	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	1 н.	сп., ~0,05	Fe^{3+} , Cu^{2+} , Bi^{3+}
Fe^{3+}	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	1 н.	сп., 0,05	NaOH, KOH, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Mn^{2+}	NaBiO_3 (тв) + 2н. HNO_3	–	сп., ~5	Cl^- , Br^- , H_2O_2
Zn^{2+}	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	1 н.	–	Fe^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+}
Zn^{2+}	Дитизон у хлороформі $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_4\text{H}_2\text{CS}$	0,01%	сп.	
Cu^{2+}	NH_4OH	2 н.	сп., ~1	Сильні відновники (KI)
Co^{2+}	NH_4SCN (KSCN) в ацетоні	Насичений	сп.	Fe^{3+}
Ni^{2+}	Деметилглюксим у спирту $[\text{CH}_3\text{CNOH}]_2$	1%	0,16	Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}
SO_4^{2-}	$\text{BaCl}_2 + \text{HCl}$	2 н.	сп.	–
CO_3^{2-}	Послідовна дія BaCl_2 (2 н.), HCl (2 н.), KMnO_4 (0,1 н.)	–	сп.	–
PO_4^{3-}	Молібденовий реактив $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	7%-й розчин молібдату амонію	сп.	AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , HCl відновники
NO_3^-	FeSO_4 (нас.) + H_2SO_4 (конц)	–	–	NO_2^-
NO_2^-	KI за наявності 2н. H_2SO_4 та крохмалю	0,5 н.	сп.	Сильні окислювачі
Cl^-	Послідовна дія AgNO_3 (0,1 н.), NH_4OH (2 н.), та HNO_3 (2 н.)	–	сп.	Br^-
BO_2^-	H_2SO_4 (конц) + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ або CH_3OH	–	сп., за забарвленням полум'я	–
MoO_4^{2-}	6 н. NH_4OH + 6% H_2O_2	–	сп.	–

¹Чутливість реакції – найменша кількість речовини (мкг/крапля) в аналізованому розчині, яку можна визначити даним реактивом.

Хід аналізу. За запахом можна виявити такі специфічні речовини, як аміак (інколи його солі).

За кольором можна зробити попередні висновки про вид добрива, виходячи з того, що: солі NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , Cl^- , BO_2^- , MoO_4^{2-} – білого кольору; солі Fe^{2+} – зеленкуваті; Fe^{3+} – коричнюваті; Mn^{2+} – блідо-рожеві; Cu^{2+} – сині або зеленкуваті; Co^{2+} – рожеві; Ni^{2+} – зелені; NO_2^- – із жовтуватим відтінком.

За формою часточок добрива (типову форму часточок та поверхню визначають за допомогою лупи): гранули NH_4NO_3 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ мають овальну форму і гладеньку поверхню; гранули суперфосфатів, амофосів, нітрофоски та інших складних добрив мають шорсткувату поверхню і неправильну форму; калійні добрива (як правило) та солі BO_2^- , MoO_4^{2-} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} (індивідуальні сполуки) надходять у вигляді кристалічних сполук; вапнякові матеріали, шлаки, фосфоритне та кісткове борошно можуть бути в тонкорозмеленому стані.

За розчинністю у воді речовини можна умовно поділити на дві групи:

- 1) добре розчинні (у 100 г води розчиняється понад 10 г речовини);
- 2) малорозчинні (у 100 г води розчиняється менше ніж 1 г речовини).

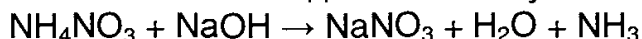
У пробірку беруть ~ 1 г добрива, додають 10 мл H_2O , перемішують ~ 1 хв і оцінюють розчинність речовини за прозорістю розчину та кількістю (наближено) нерозчинного осаду.

Добре розчинними є нітрати таких катіонів, як NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} тощо, сульфати катіонів NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , фосфати катіонів NH_4^+ , K^+ , Na^+ , свіжовиготовлений дигідрофосфат кальцію, хлориди майже всіх катіонів, крім Ag^+ , Pb^{2+} , борати та молібдати NH_4 , K^+ , Na^+ .

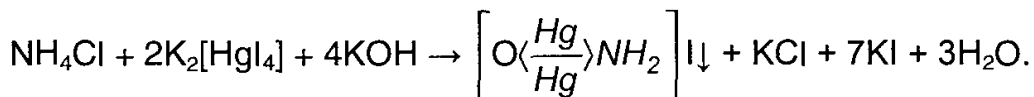
Малорозчинні у воді сульфати кальцію, фосфати та гідрофосфати катіонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , карбонати і гідрокарбонати майже всіх катіонів, крім NH_4^+ , K^+ , Na^+ .

Якісні реакції виявлення окремих іонів

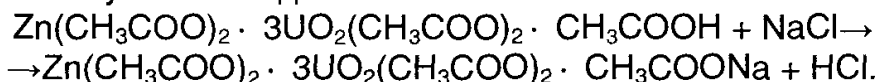
Реакція на NH_4^+ та NH_3 . У пробірці 0,1–0,2 г добрива розчиняють в 1–2 мл дистильованої води, додають 0,5–1 мл 10%-го розчину NaOH або KOH і нагрівають суміш у водяній бані. За запахом встановлюють виділення аміаку:



0,1 г добрива розчиняють у 5–7 мл H_2O і відбирають в іншу пробірку 0,05–0,1 мл цього розчину, додають 1 мл H_2O та 4–6 крапель реактиву Несслера. За наявності NH_4^+ або NH_3 випадає червонувато-бурий осад або утворюється жовтувато-коричневий розчин:

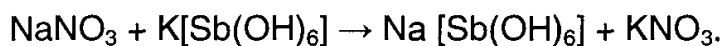


Реакція на Na^+ . Близько 0,1 г добрива розчиняють в 1–2 мл дистильованої води і додають 7–8 крапель цинкуранілацетату. За наявності Na^+ через 3–5 хв випадає дрібнокристалічний зеленкуватий осад:



У пробірці 0,1–0,2 г добрива розчиняють в 1–2 мл дистильованої води і додають 10–15 крапель $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Суміш охолоджують водопровідною водою і труть

стілки пробірки у розчині скляною паличкою. За наявності іона Na^+ утворюється білий осад:



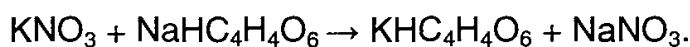
Реакцію використовують лише за відсутності NH_4^+ , Mg^{2+} та в нейтральному або слабколужному середовищі.

Реакція на K^+ . 0,1–0,2 г добрива розчиняють в 1–2 мл дистильованої води і додають 8–10 крапель розчину $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, з яким іони K^+ утворюють цегляно-жовтий осад:



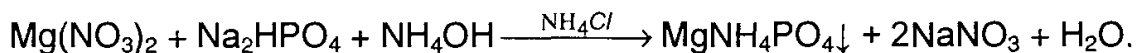
Такий самий осад утворюють іони NH_4^+ , тому спочатку треба впевнитись в їх відсутності в добриві.

0,1–0,2 г добрива розчиняють в 1–2 мл дистильованої води і додають 8–10 крапель розчину $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Суміш охолоджують під водопровідною водою, одночасно тручи стінки пробірки в розчині скляною паличкою. За наявності іонів K^+ утворюється білий осад:

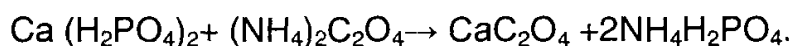


Такий самий осад дають іони NH_4^+ . Реакцію проводять у нейтральному середовищі.

Реакція на Mg^{2+} . 0,1–0,2 г добрива розчиняють в 1–2 мл дистильованої води або 0,1 н. розчину HNO_3 . До розчину додають 2–3 краплі 1 н. NH_4OH (суміш каламутніє); а потім по краплях (15–20) 1 н. розчин NH_4Cl до розчинення осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$. До одержаної суміші додають 5–10 крапель, розчину Na_2HPO_4 , з яким іони Mg^{2+} утворюють білий осад:

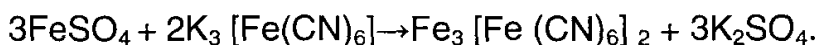


Реакція на Ca^{2+} . Близько 0,2 г добрива розчиняють в 1 мл дистильованої води (можна підкислити 3–4 краплями 2 н. розчину CH_3COOH). До одержаного розчину додають 8–10 крапель 0,5 н. розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Іони Ca^{2+} з оксалатом амонію утворюють білий осад:

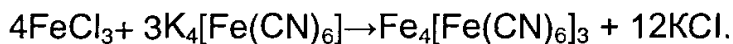


Подібні осади утворюють також іони Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

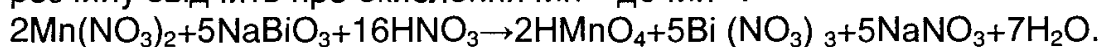
Реакція на Fe^{2+} . До розчину добрива (~0,2 г в 1–2 мл H_2O) додають 1–2 краплі 1 н. розчину HCl та 5–10 крапель розчину $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. За наявності іонів Fe^{2+} випадає темно-синій осад:



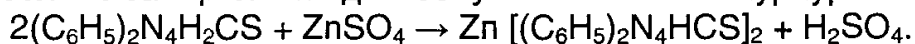
Реакція на Fe^{3+} . До розчину добрива ~0,2 г в 1 мл H_2O додають 1–2 краплі 1 н. розчину HCl та 5–10 крапель розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. За наявності Fe^{3+} випадає темно-синій осад:



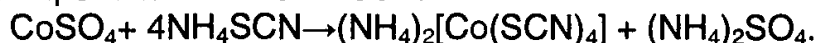
Реакція на Mn^{2+} . 0,1–0,2 г добрива розчиняють в 1 мл H_2O або 0,1 н. розчину HNO_3 . До 3–5 крапель цього розчину додають 10–15 крапель 2 н. розчину HNO_3 і на кінчику шпателя порошок NaBiO_3 . Суміш перемішують і відстоюють 5–10 хв. Утворення рожевого розчину свідчить про окислення Mn^{2+} до Mn^{7+} :



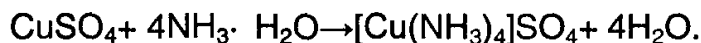
Реакція на Zn^{2+} . 0,1–0,2 г добрива розчиняють в 1–2 мл дистильованої води і цей розчин по краплях додають до 0,5–1 мл розчину дитизону у хлороформі або CCl_4 . За наявності Zn^{2+} зелене забарвлення дитизону змінюється на пурпурово-червоне:



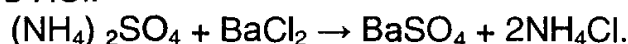
Реакція на Co^{2+} . 0,1–0,2 г добрива розчиняють в 1–2 мл H_2O , додають декілька кристалів NaF (для зв'язування Fe^{3+}). Одержаний розчин по краплях додають до 15–20 крапель насиченого розчину NH_4SCN або KSCN в ацетоні. Поява яскраво-синього забарвлення свідчить про наявність іонів Co^{2+} :



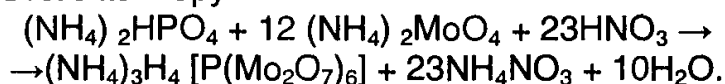
Реакція на Cu^{2+} . До розчину добрива (~0,2 г в 1 мл H_2O) додають надлишок (15–20 крапель) 10%-го розчину NH_4OH . Забарвлення розчину в синій колір свідчить про наявність іонів Cu^{2+} :



Реакція на SO_4^{2-} . До розчину добрива (~0,1 г в 1–2 мл H_2O) додають 8–10 крапель розчину BaCl_2 (випадає білий осад), а потім 15–20 крапель 2 н. розчину HCl . Осад BaSO_4 не розчиняється в HCl :

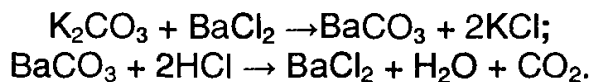


Реакція на PO_4^{3-} . До розчину добрива (~0,1 г в 1–2 мл H_2O) додають 10–15 крапель розчину молібденового реактиву і нагрівають суміш 2–3 хв. За наявності PO_4^{3-} утворюється осад жовтого кольору:



Якщо добриво погано розчиняється у дистильованій воді, можна підкислити розчин декількома краплями 1–2 н. розчину HNO_3 .

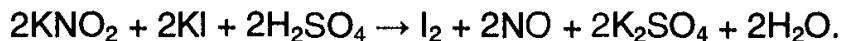
Реакція на CO_3^{2-} . До розчину добрива (~0,1 г в 1–2 мл H_2O) додають 10–15 крапель 2 н. розчину BaCl_2 . На осад BaCO_3 , що утворився, діють 15–20 краплями 2 н. розчину HCl . Карбонат барію розчиняється з виділенням CO_2 . Щоб впевнитись, що виділяється вуглекислий газ, до реакційної суміші додають 1–2 краплі 0,1 н. розчину KMnO_4 , рожеве забарвлення якого не зникає:



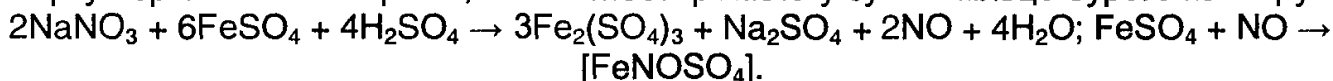
Якщо добриво не розчинне у воді, то аналогічну пробу можна виконувати і з сухим матеріалом. Для цього до 0,1–0,2 г сухого добрива в пробірці додають 15–20 крапель 10%-го розчину HCl . Карбонати розкладаються з виділенням CO_2 :



Реакція на NO_2^- . До розчину добрива (~0,1 г в 1–2 мл H_2O) додають 3–5 крапель 2 н. розчину H_2SO_4 або CH_3COOH та 8–10 крапель 2 н. розчину KI . Після перемішування компонентів додають 3–5 крапель розчину крохмалю. Суміш забарвлюється у синій колір:



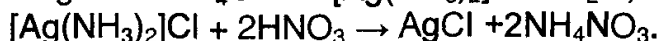
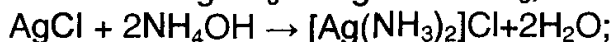
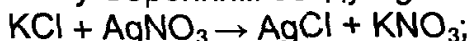
Реакція на NO_3^- . 0,1–0,2 г добрива розчиняють в 1–2 мл H_2O . До 3–4 крапель цього розчину додають 20–25 крапель розчину FeSO_4 й обережно, по стінках нахиленої пробірки, 8–12 крапель концентрованої H_2SO_4 . Не змішуючи компоненти, ставлять пробірку вертикально і через 0,5–1 хв спостерігають у суміші кільце бурого кольору:



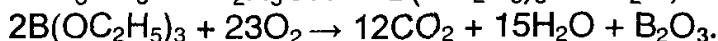
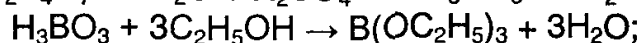
З іоном NO_2^- ця реакція відбувається аналогічно. Тому перед виявленням іонів NO_3^- потрібно впевнитись, що іони NO_2^- ~ відсутні.

Реакція на Cl^- . До розчину добрива (~0,1 г у 2 мл H_2O) додають 5–10 крапель 0,1 н. розчину AgNO_3 та 2–3 краплі 2 н. розчину HNO_3 . Утворюється білий осад, до якого при перемішуванні додають 15–20 крапель 2 н. розчину NH_4OH до розчинення оса-

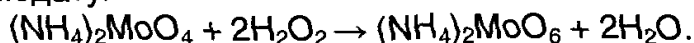
ду. До одержаного розчину по краплях додають 2 н. розчин HNO_3 до кислого середовища, що знову супроводжується утворенням осаду AgCl :



Реакція на BO_2^- (BO_3^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) Розчин добрива (0,1–0,2 г в 1 мл H_2O) випарюють у випарній чашці. До залишку додають 5–8 крапель концентрованої H_2SO_4 та 15–20 крапель етанолу. Одержану суміш запалюють. За наявності боратів полум'я забарвлюється у зелений колір:



Реакція на MoO_4^{2-} . Розчин добрива (0,1–0,2 г в 1–2 мл H_2O) випарюють у випарній чашці. Сухий залишок змочують декількома краплями 6 н. розчину NH_4OH і додають 4–8 крапель 6%-го розчину H_2O_2 . Поява карміново-червоного забарвлення свідчить про утворення пермолібдату:



Реакція на NH_2^- . У пробірку беруть 0,2–0,3 г добрива (карбаміду, КАС) і нагрівають до розплавлення на газовому пальнику. Додають 10–15 крапель дистильованої води, 2–3 краплі 10%-го розчину NaOH або KOH та 1–2 краплі 10%-го розчину CuSO_4 . За наявності амідів суміш забарвлюється у фіолетово-синій колір.

Результати якісного аналізу добрив оформляють у вигляді таблиці (табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Результати якісного аналізу добрив

Номер зразка добрива	Наявність запаху	Розчинність у воді	Форма часточок добрива	Колір	Наявність іонів		Найпростіша ф-ла добрива	Назва добрива
					катион	аніон		

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ

Кількісний аналіз мінеральних добрив на основі специфічних особливостей виконання можна розділити на декілька видів:

1. Загальноприйняті методи (наприклад, визначення вологості добрив).
2. Аналіз азотних добрив.
3. Аналіз фосфорних добрив.
4. Аналіз калійних добрив.
5. Аналіз складних та змішаних добрив.
6. Аналіз мікродобрив або мікроелементів.
7. Аналіз вапнякових та гіпсовмісних матеріалів.

Визначення вмісту води у добривах

Вміст води залежно від виду добрива та виду аналізу визначають такими методами:

1. Визначення вмісту гігроскопічної та загальної води висушуванням у сушильній шафі.
2. Визначення вмісту гігроскопічної води висушуванням за допомогою приладу з дзеркальною ІЧ-лампю.
3. Визначення вмісту загальної води в однокомпонентних калійних добривах висушуванням за допомогою приладу з дзеркальною ІЧ-лампю.
4. Титриметричне визначення вмісту загальної та гігроскопічної води реактивом Фішера або йодацетатним розчином.
5. Динамічне хроматографічне визначення вмісту гігроскопічної води.
6. Дієлькометричне визначення вмісту гігроскопічної води.

Визначення вмісту гігроскопічної та загальної води висушуванням добрива у сушильній шафі

Метод поширюється на мінеральні добрива, що містять від 0,1 до 12% води.

Суть методу. Метод ґрунтується на визначенні зміни маси добрива після його нагрівання протягом певного часу при визначеній для даного добрива температурі (табл. 5.3).

Таблиця 5.3

Рекомендовані температури висушування добрив

Назва добрива	Температура, °С
Карбамід, амофос, нітрофоска, нітроамофоска, нітроамофос	65–70
Складнозмішані добрива, суперфосфат (простий, амонізований та подвійний)	75–80
Аміачна селітра, хлорид калію, сульфат калію, простий суперфосфат, 40%-на калійна змішана сіль, преципітат, фосфоритне борошно	100
Калімагnezія, калієво-магнієвий концентрат, сульфат калію	200–250*

* Визначається вміст загальної води.

Обладнання та реактиви. Сушильна шафа з точністю регулювання температури $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$; ексікатор з осушником; бюкси діаметром 32–60 мм, висотою 30+2 мм або алюмінієві кювети діаметром 32–60 мм, висотою 5–7 мм; аналітичні терези; вуглекислий безводний карбонат натрію, висушений протягом 2 год.

Хід аналізу. 2–3 г добрива вміщують у бюкс, попередньо висушений до сталої маси і зважений. Зважують бюкс із добривом і визначають масу наважки добрива з точністю до $\pm 0,0002$ г.

При визначенні вмісту води у калімагnezії та калієво-магнієвому концентраті наважку добрива зважують із подвійною кількістю карбонату натрію (зверху вкривають тонким шаром).

Бюкс із добривом і кришку вміщують у термостат і висушують протягом 3 год (аміачну селітру висушують 2 год). Потім бюкс закривають, охолоджують в ексікаторі не менше 30 хв і визначають його масу.

Масову частку води обчислюють за формулою:

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

де m – маса бюкса з наважкою добрива до висушування, г; m_1 – маса бюкса з наважкою добрива після висушування, г; m_2 – маса наважки добрива, г.

За кінцевий результат досліджень беруть середнє арифметичне двох (для карбаміду – трьох) паралельних визначень, розходження між якими, при надійній імовірності $P = 0,95$ не повинно перевищувати: при масовій частці H_2O до 0,5% – 0,05%; 0,5–2% – 0,2%; 2–6% – 0,4%; 6–12% – 0,8%.

АНАЛІЗ АЗОТНИХ ДОБРИВ

Азотні добрива за фізичним станом поділяють на тверді і рідкі.

По концентрації азотні добрива вважаються простими ті, які містять менше ніж 30% азоту, а концентрованими – більше ніж 30% азоту.

Залежно від форми сполуки, до складу якої входить азот, азотні добрива поділяють на такі групи:

- аміачні добрива, що містять азот в аміачній формі (NH_3), наприклад, аміачна вода, безводний аміак;
- амонійні добрива, що містять азот в амонійній формі (NH_4^+), наприклад, сірчано-кислий амоній, хлористий амоній, сульфат амонію – натрію, карбонат амонію, бікарбонат амонію;
- нітратні добрива, що містять азот у нітратній формі (NO_3^-), це натрієва, кальцієва селітри;
- аміачно-нітратні добрива, що містять азот в аміачній і нітратній формах, наприклад, аміачна селітра, вапнисто-аміачна селітра, сульфат – нітрат амонію;
- амідні добрива, що містять азот в амідній формі (NH_2), це сечовина, ціанамід кальцію, карбомідформ (сечовино-формальдегідне добриво);
- добрива, до складу яких азот входить у різних формах (NH_4^+ , NO_3^- , NH_2), наприклад, КАС – 28, КАС – 32 (карбамідо-аміачна суміш), плав, вуглеаміакати, аміакати.

Основні хімічні та фізичні властивості азотних добрив наведені в табл. 5.4.

Азотні добрива, до складу яких азот входить у різних формах, по-різному поведуть себе в ґрунті та неоднаково використовуюється різними рослинами.

Азот в аміачній формі поглинається ґрунтом і не вимивається з опадами, талими водами. При сприятливих умовах під впливом діяльності ґрунтових мікроорганізмів він може поступово переходити в нітратну форму, яка не поглинається ґрунтом (за винятком біологічного поглинання), і може бути вимитий в нижні шари ґрунту. Все це потрібно враховувати при внесенні цих добрив у ґрунт і стежити за тим, щоб рослини змогли максимально їх використати.

Добрива, до складу яких входить азот в амонійній формі є фізіологічно кислими, тому що після використання амонію рослинами в ґрунті залишається вільна сірчана, соляна або азотна кислоти. Систематичне внесення цих добрив на підзолистих і опідзолених ґрунтах веде до підкислення ґрунтового розчину. Щоб запобігти цьому, можна застосовувати такі заходи:

- нейтралізувати ці добрива (змішуванням перед внесенням в ґрунт з крейдою, вапняком);
- проводити вапнування ґрунту;

Таблиця 5.4

Основні хімічні та фізичні властивості азотних добрив

Форма азоту в добривах	Добриво та його індекс	Формула, стандарт на добриво	Вміст азоту, %	Розсіюваність	Гігроскопічність, злежуваність	Колір та фізичний стан	Дія на ґрунт	Для яких ґрунтів	Культури	Строки внесення
Аміачна	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Аміак безводний (рідкий аміак) Nба	NH_3 ГОСТ 6221-90 (СТ СЭВ 6380-88)	82	-	-	Світло-жовтий, рідина	Підлужнює, а потім після нітрифікації підкислює	На всіх ґрунтах	Для всіх культур	Основне удобрення з обов'язковою заробкою на глибину 12–15 см; підживлення для кукурудзи, цукрових буряків, соняшника, плодкових культур
	Аміак водний (аміачна вода) Nав	NH_4OH ГОСТ 9-92	16,5–20,0	-	-	Безбарвний, рідина	Те ж	Те ж	Те ж	Основне удобрення, під культивування або заблеву оранку; підживлення технічних, просяпних і овочевих культур
Амонійна	Сірчано-кислий амоній Na	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ГОСТ 9097-82	20,5–21	Добра	Слабка, незначна	Білий, сіро-зелений	Підкислює	На нейтральних, лужних ґрунтах, на кислих за умов вапнування	Для всіх культур	Основне удобрення, передпосівне та при підживленні
	Сульфат амонію-натрію	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ТУ 6-08-192-75	16	Добра	Слабка, незначна	Білий, кристалічний	Підкислює	На нейтральних, лужних ґрунтах, на кислих за умов вапнування	Те ж саме (особливо під цукрові буряки)	Основне удобрення
	Хлористий амоній Nx	NH_4Cl ГОСТ 2210-51	24–25	Задовільна	Слабка, незначна	Білий, сірий, кристалічний, гранульований	Підкислює	На нейтральних та лужних ґрунтах, на кислих за умов вапнування	Для всіх культур, крім культур чутливих до хлору (картопля, льон, гречка, тютюн, овочі, виноград, цитрусові)	Основне удобрення, бажано восени для вимивання хлору
	Вуглеаміакати	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ NH_4HCO_3 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ТУ 6-03-374-74	18–35	-	-	Безбарвний, рідина	Підлужнують	На слабко кислих і кислих ґрунтах	Для всіх культур	Передпосівне та підживлення

Продовження таблиці 5.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Нітрат на	Селітра натрієва (чилійська) Nc	NaNO_3 ГОСТ 828-68	16	Задовільна	Порівняно слабка, незначна	Білий з жовтим відтінком, кристалічна	Підлогує	На всіх ґрунтах, особливо з підвищеною кислотністю	Для всіх культур особливо цукрові буряки (натрій активує відтік цукрів у коренеплоди)	Під перепосівну культурацію і для підживлення
	Селітра кальцієва Nck	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ТУ 6-03-367-74	15,5–17	Погана	Дуже сильна, сильна	Жовтуватий, кристалічна	Те ж	На всіх ґрунтах, особливо для кислих	Для всіх культур	Під передпосівну культурацію
Амонійно-нітратна	Аміачна селітра Naa	NH_4NO_3 ГОСТ 2-85	34,4–35	Задовільна у гранульованій і погано у дрібнокристалічній	Дуже сильна, сильна	Білий із жовтим відтінком, біла, гранульована	Підкислює	Для всіх ґрунтів, на кислих ґрунтах може викликати незначне підкислення	Для всіх культур	Основне удобрення, передпосівне, в рядки, підживлення
	Вапняково-аміачна	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	20	Добра	Сильна, незначна	Білий із сірим відтінком, гранульована	Не змінює реакцію ґрунту	Для слабо кислих і кислих ґрунтів	Для всіх культур (особливо цукровий буряк, озима пшениця, коношина)	Те ж
	Сульфатнітрат амонію	$2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ТУ 6-08-192-75	25–27	Задовільна	Менш гігроскопічна, незначна	Білий із сірим відтінком, гранульований або дрібнокристалічний	Підкислює	На нейтральних та лужних ґрунтах, на кислих за умов вапнування	Для всіх культур (особливо хрестоцвітні, картопля, льон)	Основне удобрення, передпосівне та підживлення
Амідна	Сечовина (карбамід) Nm	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ГОСТ 2081-92	46	Добра в сухому стані, дуже погана навіть при незначній вологості	Слабка, незначна	Біла, гранульована	Дещо підлогує і після нітрифікації підкислює	Для всіх ґрунтів	Для всіх культур	Всі способи внесення із негайною заробкою в ґрунт

Продовження таблиці 5.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Амідна	Ціанамід кальцію Nц	CaCN ₂	20,0–21,00	Добра	Незначна, не злежується	Темно-сірий, порошок-подібний	Підлогове	Для кислих ґрунтів	Для всіх культур. Дуже курний, отруйний для рослин. Використовується як дефоліант під бавовник	Основне удобрення під оранку, при внесенні на весні за 10 днів до посіву
	Сечовинноформальдегідне добриво (СФД) Nсф		37–40 в т.ч. водорозчинного 4–10	Задовільна	Слабка, незначна	Білий, кристалічний	Дещо підлогове і після нітрифікації підкислює	Для умов надмірного зволоження і на зрошуваних землях	Для всіх культур	Основне удобрення
Різні форми: NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , NH ₃ , NH ₂	Карбамід-до-аміачна суміш (КАС)	NH ₄ NO ₃ +CO(NH ₂) ₂	28–32	-	-	Безбарвна або слабо забарвлена, рідина	Те ж	Для всіх ґрунтів	Для всіх культур	Основне удобрення, передпосівне, підживлення
	Аміакати "А"	NH ₄ NO ₃ ·NH ₄ OH	33–37	-	-	Світлий з жовтим відтінком	Дещо підлогове	На слабо кислих і кислих ґрунтах	Те ж	Основне, передпосівне, підживлення
	"Б"	Те ж	37–40	-	-	Те ж				
	"В"	NH ₄ NO ₃ ·NH ₄ OH·Ca(NO ₃) ₂	28–30	-	-	Те ж				

- вносити їх з лужними або нейтральними формами фосфорних добрив (фосфоритне борошно, томасшлак, фосфатшлаки та ін.);
- вносити разом з органічними добривами (гній, компост та ін.);
- застосовувати, в першу чергу, на нейтральних та лужних ґрунтах.

Нітрати легко вимиваються з ґрунту опадами, тому при внесенні нітратних добрив на легких піщаних ґрунтах це слід враховувати. Селітри, як правило, є фізіологічно лужними добривами, тому їх доцільно використовувати на кислих ґрунтах.

Амідна форма азоту в добривах при внесенні в ґрунт швидко перетворюється в аміачну форму і далі під дією мікроорганізмів – у нітратну. Це біологічно кисле добриво.

Добрива, в яких азот знаходиться у формі NH_4^+ , NO_3^- , NH_2 , не містять вільного аміаку, тому їх можна вносити поверхнево без загортання в ґрунт. Низька температура кристалізації і замерзання дає змогу транспортувати і зберігати цілий рік у звичайних простих сховищах.

Визначення азоту в добривах проводять різними методами, в залежності від форми, в якій він знаходиться у відповідному добриві.

При визначенні вмісту азоту в добривах необхідно

– *знати:*

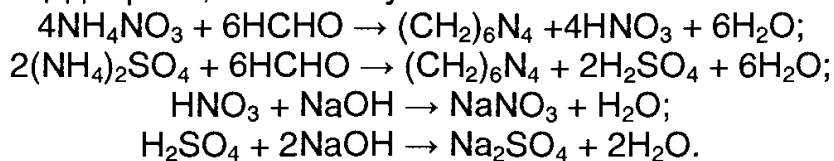
1. Хімічний склад азотних добрив, їх властивості та застосування під сільськогосподарські культури.
2. Значення аналізу по визначенню масової частки азоту в добривах.
3. Суть і хімізм визначення амонійного азоту в солях амонію (формальдегідним методом) і нітратного азоту, а також амонійного і нітратного азоту (методом Деварда).
4. Амідного, а також загального азоту в амонійній і амідних формах без відгонки аміаку (формальдегідним і гіпохлоридним методом).
5. Будову приладу, хід роботи по кожному методу.

– *вміти:*

1. Правильно вибрати метод визначення масової частки азоту в добривах.
2. Підготувати до аналізу добриво, відповідний посуд, реактиви.
3. Зібрати прилад для відгонки аміаку, розраховувати масову частку азоту в добривах.
4. Оформити звіт про роботу у вигляді таблиці.

Визначення масової частки азоту в солях амонію (в амонійній формі формальдегідним методом)

Суть методу. Метод ґрунтується на взаємодії амонійного азоту з формальдегідом (CH_2OH) з утворенням нейтральної органічної сполуки гексаметилентетраміну ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$). При цьому виділяється мінеральна кислота в кількості еквівалентній амонійному азоту в наважці добрива, яке аналізується:



За кількістю виділеної кислоти, яка ураховується титруванням лугом (NaOH або KOH), визначається вміст азоту в добриві.

Обладнання та реактиви. Ваги лабораторні загального призначення ВЛР-200; мірна колба на 250 мл; лійка; промивалка; шпатель; дві конічні колби на 250 мл; піпетка на 25 мл; циліндр на 50 мл; бюретка на 50 мл; штатив для титрування; механічний змішувач; беззольні фільтри "синя стрічка"; дистильована вода; 0,1 н. NaOH; 1%-ний спиртовий розчин фенолфталеїну (індикатор); 25%-й розчин формаліну (63 мл 40%-го розчину формаліну доводять дистильованою водою до 100 мл); змішаний індикатор (готують змішуванням метилового червоного та метиленового голубого – 0,02%-ні спиртові розчини).

Хід аналізу. Наважку добрива масою 3–5 г переносять у мірну колбу місткістю 250 мл, приливають 2/3 об'єму колби дистильованої води, закривають колбу пробкою, перемішують на механічному змішувачі протягом 5–30 хв. Потім об'єм розчину доводять дистильованою водою до риски, ретельно перемішують і при необхідності фільтрують через фільтр "синя стрічка", відкидаючи перші порції фільтрату.

25 мл одержаного розчину переносять піпеткою в конічну колбу об'ємом 250 мл, прибавляючи 3–5 крапель розчину змішаного індикатора і при одержанні рожево-фіолетового забарвлення розчин нейтралізують 0,1 н. розчином гідроксиду натрію до зеленого забарвлення.

В іншу колбу на 250 мл приливають 25 мл формаліну і нейтралізують його 0,1 н. розчином гідроксиду натрію в присутності фенолфталеїну до появи блідо-рожевого забарвлення.

Потім розчини зливають в одну колбу і через 1 хв відтитровують 0,1 н. або 0,25 н. розчином гідроксиду натрію в присутності фенолфталеїну до переходу блідо-рожевого забарвлення через зелене в слабо-фіолетове, яке не зникає протягом 1 хв.

Масову частку амонійного азоту (%) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0,0014 \cdot 100}{m},$$

де V – об'єм розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, мл; K – поправка до титру гідроксиду натрію; 0,0014 – кількість азоту в г, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину гідроксиду натрію; 100 – для перерахунку в %; m – розрахункова маса наважки добрива.

За кінцевий результат досліджень беруть середнє арифметичне двох паралельних визначень, розбіжність між якими не перевищує 0,2% при $P = 0,95$.

Результати аналізу оформляють у вигляді таблиці 5.5.

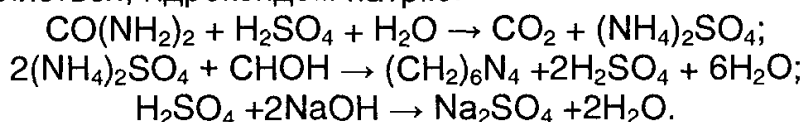
Таблиця 5.5

**Результати аналізу визначення вмісту амонійного азоту
в солях амонію**

Добриво	Маса наважки, г		Об'єм, у якому розчинена наважка, мл	Взято для аналізу, мл	Кількість 0,1 н. NaOH, що пішло на титрування, мл	Масова частка азоту, %	Норма внесення азоту, кг/га	Норма внесення добрива, кг/га
	загальна	розрахункова						

Визначення вмісту загального азоту в аміачній та амідній формах без відгонки аміаку

Суть методу. Метод ґрунтується на гідролізі амідного азоту сірчаною кислотою до аміачного з наступною взаємодією його з формальдегідом та титруванням кислоти, що при цьому виділяється, гідроксидом натрію:



Обладнання та реактиви. Ваги лабораторні ВПР-200; шпатель або ложка; циліндр на 50 мл; термостійка колба на 250 мл; піпетка на 10 мл; електроплитка або колбонагрівник; бюретка на 50 мл; дистильована вода; концентрована H_2SO_4 і 0,5 н. розчин H_2SO_4 ; 5 н. і 0,5 н. розчини NaOH ; 0,1%-й спиртовий розчин метилового червоного; фенолфталеїн; технічний формальдегід (25%-й розчин, перед використанням нейтралізований за фенолфталеїном до блідо-рожевого забарвлення); змішаний індикатор з $\text{pH}=9,6$ (у 100 мл етанолу розчиняють 0,5 г фенолфталеїну і 0,5 г тимолфталеїну).

Хід аналізу. Масу наважки добрива 1–2,5 г добрива зважують з точністю до 0,0002 г і переносять у конічну термостійку колбу на 250 мл (якщо добриво рідке, то 25 мл його вміщують у мірну колбу на 250 мл, обережно доливають водою до риски і відбирають піпеткою 10 мл розчину в термостійку колбу), обережно додають 5–10 мл концентрованої H_2SO_4 .

Суміш у колбі перемішують і обережно нагрівають на електроплитці (з азбестовою сіткою) або колбонагрівнику до припинення бурхливого виділення бульбашок CO_2 . Потім нагрівання посилюють до кипіння і кип'ятять до повного припинення виділення CO_2 і появи білих парів H_2SO_4 , нагрівають ще 10 хв, а потім охолоджують. Після охолодження в колбу доливають 50 мл H_2O , добавляють 1–2 краплі індикатора метилового червоного і нейтралізують надлишок кислоти 5 н. розчином NaOH до переходу рожевого забарвлення розчину в жовте, а потім по краплях відтитровують із бюретки 0,5 н. розчином H_2SO_4 до появи блідо-рожевого забарвлення (слабокисле середовище аналізованого розчину).

До одержаного розчину в колбі додають із циліндра 20–40 мл 25%-го розчину формальдегіду, 5 крапель змішаного індикатора і через 1–2 хв титрують кислоту, що виділилася, 0,5 н. або 1 н. розчином NaOH до появи слабо-рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1–1,5 хв.

Розчин після додавання розчину формальдегіду набуває рожевого відтінку. При титруванні забарвлення розчину змінюється спочатку на жовте, а потім на слабо-рожеве, при появі якого закінчують титрування і встановлюють об'єм витраченого титранту за бюреткою.

Загальну масову частку азоту в процентах у твердих добривах обчислюють за формулою:

$$x_1 = \frac{V \cdot m \cdot 100}{m_1}.$$

Загальну масову частку азоту в рідких добривах обчислюють за формулою:

$$x_2 = \frac{V \cdot m \cdot 250 \cdot 100}{25 \cdot \rho \cdot 10},$$

де V – об'єм точно 1 н. або 0,5 н. розчину NaOH , витраченого на титрування, мл; m – маса азоту, що відповідає 1 мл розчину NaOH (для 0,5 н. розчину NaOH $m = 0,007$, для

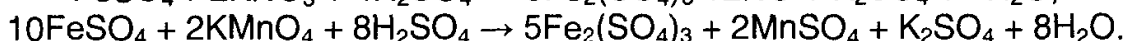
1 н. – $m = 0,014$), г; m_1 – розрахункова маса добрива, г; ρ – густина рідкого добрива при 20°C, г/мл.

Розбіжність між двома паралельними визначеннями не повинна перевищувати 0,2% при $P = 0,95$.

Результати аналізу оформляють у вигляді таблиці.

Визначення вмісту нітратного азоту в добриві титриметричним методом

Суть методу. Метод ґрунтується на відновленні нітратів розчином FeSO_4 у кислому середовищі за наявності молібдату амонію як каталізатора з наступним титруванням надлишку FeSO_4 розчином KMnO_4 :



Метод не застосовується за наявності в добриві окислювачів і відновників.

Обладнання та реактиви. Ваги лабораторні ВЛР-200 або ваги лабораторні моделі ВЛКТ-2; шпатель; фільтрувальний папір середньої щільності; поглинач скляний з силікагелем; мірні колби на 1 л, 500 мл; лійка; конічна колба; газовідвідна трубка; електроплитка; бюретка; сірчана кислота (96%-й розчин і розбавлена 1:1); гідрокарбонат натрію; хлорид натрію; розчин молібдату амонію (30 г чотириводного молібдату амонію розчиняють у 500 мл H_2O при 50°C, охолоджують, переносять у мірну колбу на 1 л і доливають водою до риски); 0,1 н. розчин KMnO_4 ; дистильована вода; 0,2 н. розчин FeSO_4 (55,6 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ вносять у мірну колбу на 1 л, додають 8 г NaCl , 100 мл розчину H_2SO_4 (1:1) і 500 мл H_2O після розчинення компонентів об'єм розчину доливають водою до риски і перемішують); газоподібний CO_2 , попередньо очищений у поглиначі із силікагелем (замість CO_2 можна використовувати суміш солей: 300 г NaHCO_3 вміщують у фарфорову чашку, додають при перемішуванні 80 мл H_2O і 10 мл 96%-го розчину H_2SO_4 , після розчинення солі; суміш випарюють, а залишок висушують при 100°C, перемішуючи, щоб маса не спеклася).

Хід аналізу. Наважку добрива 2 г зважують з точністю до 0,001 г, переносять у мірну колбу на 500 мл, додають 450 мл H_2O , закривають пробкою і збовтують 10 хв. Об'єм розчину доливають водою до риски, перемішують і фільтрують крізь сухий фільтр, відкидаючи перші порції фільтрату.

Відбирають піпеткою 20 мл одержаного фільтрату у конічну колбу на 500 мл, додають 20 мл розчину FeSO_4 , 5 мл молібдату амонію і 5 мл розчину концентрованої H_2SO_4 . Потім крізь розчин протягом 10 хв пропускають CO_2 . Замість CO_2 можна застосовувати суміш солей. Для цього колбу закривають пробкою з газовідвідною трубкою, а суміш (10 г) вносять порціями, стежачи, щоб не припинялось виділення CO_2 .

Через 10 хв у колбу доливають 40 мл розчину H_2SO_4 (1:1), додають 1 г NaHCO_3 і знову закривають пробкою з газовідвідною трубкою.

Після припинення виділення газу розчин нагрівають до кипіння і кип'ятять протягом 5 хв до появи світло-жовтого забарвлення розчину.

Колбу з розчином швидко охолоджують під струменем холодної води, споліскують газовідвідну трубку дистильованою водою, доливають об'єм розчину водою до ~350 мл і відтитровують надлишок сірчаноокислого заліза 0,1 н. розчином KMnO_4 до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 10 с.

Одночасно проводять контрольний дослід за тих самих умов і з такою самою кількістю реактивів, але без аналізованої проби.

Масову частку нітратного азоту обчислюють за формулою:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0004669 \cdot V_3 \cdot 100}{m \cdot V},$$

де V – об'єм розчину проби, взятої для аналізу, мл; V_1 – об'єм розчину KMnO_4 у контрольному досліді, мл; V_2 – об'єм розчину KMnO_4 , витраченого на титрування аналізованого розчину, мл; V_3 – об'єм мірної колби, мл; 0,0004669 – маса азоту, що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину KMnO_4 , г; m – маса наважки добрива, г; 100 – коефіцієнт для перерахунку на відсотки.

Розбіжність між двома паралельними визначеннями не повинна перевищувати 0,2% при $P = 0,95$.

Результати аналізу оформляють у вигляді таблиці.

Визначення активної концентрації іонів на іонометрі із застосуванням іоноселективного електрода

Суть методу. Метод ґрунтується на вимірюванні електрорушійної сили гальванічного елемента, який складається з іоноселективного електрода (чутливого до іонного обміну з NH_4^+) та електрода порівняння (наприклад, хлорсрібного), з наступним перерахунком цього показника на концентрацію іонів NH_4^+ (наприклад, за калібрувальним графіком).

Обладнання та реактиви. рН-метр-мілівольтметр типу рН-121 або іонометр універсальний типу ЭВ-74; іоноселективний електрод (NH_4^+) з рН₄ від 0 до 3,5 при 20–60°C (попередньо вимочений протягом 24 год у 0,1 М розчині NH_4Cl); допоміжний електрод типу ЭВЛ-1МЗ; контрольні розчини для вимірювання рН₄:

Концентрація розчину NH_4Cl , моль/л	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
рН ₄	1,10	2,05	3,02	4,00	5,00

Хід аналізу. Увімкнути іонометр в електромережу і прогріти протягом 25 хв. Іоноселективний електрод під'єднати до гнізда "Вим. 1" або "Вим. 2", а допоміжний електрод – до гнізда "Доп.". Електроди промити дистильованою водою, витерти фільтрувальним папером і занурити в 0,1 М розчин NH_4Cl . Натиснути кнопку "0; t" а потім "-1...4" і рукояткою "Температура розчину" виставити відповідне значення температури досліджуваного розчину. Натиснути кнопку "рН" і, якщо потрібно, рукояткою калібрування виставити стрілку приладу на значення 1,10 по верхній шкалі. Перевірити покази приладу за контрольними розчинами. Похибка вимірювання при цьому не повинна перевищувати 0,05 рН₄. Будують калібрувальний графік у координатах $\text{сNH}_4\text{Cl}$ – рН₄.

0,1–0,2 г амонійного добрива зважують з точністю до 0,0002 г, переносять у мірну колбу на 250 мл, розчиняють у дистильованій воді і доливають об'єм розчину до риски. У стакан для вимірювання рН наливають 25–30 мл цього розчину і занурюють у нього сухі промиті електроди. Після зупинки стрілки іонометра записують значення рН₄. За калібрувальним графіком визначають концентрацію NH_4^+ .

Масову частку іонів NH_4^+ у добриві обчислюють за формулою:

$$x = \frac{c \cdot V \cdot M \cdot 100}{1000 \cdot m},$$

де c – концентрація NH_4^+ , моль/л; V – об'єм мірної колби, в якій розчиняють наважку добрива, мл; M – молярна маса NH_4^+ , г; m – маса наважки добрива, г.

Визначення вмісту азоту в аміачній воді за допомогою ареометра

Водний аміак (аміачну воду) для сільського господарства випускають у вигляді 25%-го водного розчину, який містить 20,5% азоту або 20%-го розчину з вмістом азоту 16,5%. При транспортуванні та зберіганні, якщо несправні клапани в цистернах, а також при переливанні аміаку в баки для внесення в ґрунт тощо, внаслідок випаровування його втрачається азот. Інколи завод може постачати продукцію, в якій вміст азоту не відповідає технічним вимогам. У зв'язку з цим виникає потреба контролювати процентний вміст азоту перед внесенням його в ґрунт.

Суть методу полягає у вимірюванні густини маси аміачної води за допомогою ареометра. Знаючи густину і температуру, за таблицею знаходять вміст азоту й аміаку в аміачній воді.

Прилади. Набір ареометрів.

Хід аналізу. У скляний циліндр місткістю 260–500 мл наливають аміачну воду. Розмір циліндра має відповідати розміру ареометра. Занурювати ареометр у досліджувану рідину слід обережно, не торкаючись при цьому стінок циліндра. Ареометр не випускають із рук доти, поки не переконаються, що він плаває, знаходиться посередині циліндра і не торкається дна. Відлік по шкалі ареометра проводять за верхнім меніском рідини.

Густина досліджуваного розчину значною мірою залежить від температури: при підвищенні температури відносна густина збільшується, а при зниженні – зменшується.

Якщо температура розчину більша за 15°C, то до вимірюної за допомогою ареометра густини потрібно прибавити поправку на температуру, а якщо нижча за 15°C, – відняти.

Вміст аміаку й азоту в досліджуваному об'єкті визначають, користуючись даними табл. 5.6.

Таблиця 5.6

Вміст азоту й аміаку в водному розчині залежно від густини розчину

Густина при 15°C	Вміст, %		Поправка величини густини на температуру, ± 1°C	Густина при 15°C	Вміст, %		Поправка величини густини на температуру, ± 1°C
	аміаку	азоту			аміаку	азоту	
0,960	9,91	8,16	0,00029	0,928	19,25	15,85	0,00043
0,958	10,47	8,61	0,00030	0,926	19,87	16,35	0,00044
0,956	11,03	9,08	0,00031	0,924	20,49	16,90	0,00045
0,954	11,60	9,55	0,00032	0,922	21,12	17,34	0,00046
0,952	12,17	10,01	0,00033	0,920	21,75	17,89	0,00047
0,950	12,74	10,50	0,00034	0,918	22,39	18,40	0,00048
0,948	13,31	10,96	0,00035	0,916	22,03	19,00	0,00049
0,946	13,83	11,41	0,00036	0,914	23,68	19,55	0,00050
0,944	14,46	11,90	0,00037	0,912	24,33	19,80	0,00051
0,942	15,04	12,39	0,00038	0,910	24,99	20,50	0,00052
0,940	15,63	12,77	0,00039	0,908	25,65	21,10	0,00053
0,938	16,22	13,36	0,00040	0,906	26,31	21,43	0,00054
0,936	16,82	13,85	0,00041	0,904	26,98	22,10	0,00055
0,934	17,42	14,33	0,00041	0,902	27,65	22,78	0,00056
0,932	18,03	14,85	0,00042	0,900	28,33	23,30	0,00057
0,930	18,64	15,33	0,00042	0,898	29,23	24,46	0,00058

Приклад 1. Густина досліджуваного розчину дорівнює 0,922; вимірюють її при температурі 24°C. За таблицею знаходимо цифру 0,922 і в тому самому рядку справа – поправку на 1°C – 0,00046. Оскільки різниця температур становить 9°C, то, помноживши 0,00046 на 9, маємо 0,00414. Додаємо її до 0,922 і, заокругливши, дістаємо 0,926. Цьому значенню густини в таблиці відповідає вміст аміаку 19,87% або азоту – 16,35%.

Приклад 2. Густина дорівнює 0,940; температура – 10°C. У таблиці цифрі 0,940 відповідає поправка на 1°C – 0,00039. Помноживши її на різницю температури 5°C, маємо 0,00195. Віднімаємо цю величину від 0,940 і, заокругливши, дістаємо 0,938. За цією цифрою в табл. 5.6 знаходимо вміст аміаку 16,22% або азоту 13,36%.

АНАЛІЗ ФОСФОРНИХ ДОБРІВ

При виконанні аналізів необхідно

– знати:

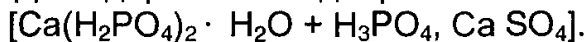
1. Класифікацію фосфорних добрив за агрегатним складом та розчинністю.
2. Показники якості фосфорних добрив: хімічний склад добрив, масову частку загального фосфору, засвоюваного, водорозчинного та масову частку інших макро- і мікроелементів, домішок (вільної кислоти, лугів, води), ступінь полімеризації.
3. Фізичні показники добрив: гранулометричний склад, тонину помелу, насипну щільність (кг/м^3).
4. Показники безпечності: ступінь токсичності, пожежо- та вибухонебезпечність.
5. Екологічні показники: вплив на реакцію ґрунтового розчину, забруднення важкими металами.
6. Технологічні показники: хімічні властивості фосфорних добрив, взаємодія з лугами, кислотами, карбонатами з іншими добривами, ретроградація в ґрунті фосфорних добрив та умови, що впливають на даний процес; загальні і якісні реакції на фосфорні добрива (якісні реакції на фосфат, карбонат, сульфат іони, реакція середовища).
7. Оптимальні умови зберігання фосфорних добрив.
8. Методику виконання аналізу на засміченість, гранулометричний склад, розсіпчастість добрив.
9. Значення аналізу визначення масової частки фосфору в добривах, суть і техніку методів вилучення фосфору загального, засвоюваного водорозчинного відповідними розчинниками та вільної кислоти.
10. Суть і хімізм методів кількісного визначення фосфатів у витяжці: ваговий, магnezіальний метод, диференційний фотометричний за жовтим фосфорно-ванадієво-молібденовим комплексом, об'ємний метод визначення вільної фосфорної кислоти.
11. Особливості розрахунку та використання фосфорних добрив під сільськогосподарські культури.

– уміти:

1. Визначити якість поставлених фосфорних добрив та ті, що зберігаються у відповідності до вимог ГОСТу, шляхом встановлення зберігання тари, забруднення добрив, насипної щільності, гранулометричного складу, тонини помелу, розсіпчастості добрив.
2. Розпізнати фосфорні добрива за зовнішнім виглядом, за якісними реакціями на катіони та аніони.
3. Підготувати відповідний посуд, матеріали та прилади, уміти їх використовувати.
4. Правильно вибрати метод вилучення фосфатів добрив в залежності від поставленої мети та виду добрив.

5. Вибрати метод кількісного визначення фосфатів у витяжці, підготувати до аналізу добрива, відповідний посуд, реактиви, матеріали.
6. Провести відповідну аналітичну роботу на ФЕЦі, рН-метрі, в муфельній печі, ексикаторі.
7. Визначити кількість фосфатів у витяжці, розрахувати масову частку в добривах фосфору та кількість добрив за певної норми внесення.
8. Оформити звіт у вигляді таблиці.

За розчинністю фосфорні добрива поділяють на водорозчинні, розчинні у слабких кислотах і важкорозчинні. До водорозчинних добрив належать суперфосфати:



Добрива, що розчиняються в слабких кислотах, поділяють на лимонно-розчинні й цитратно-розчинні. До цитратно-розчинних належать добрива, сполуки фосфору яких розчинні в розчині цитрату амонію (реактив Петермана) – преципітат $[\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Добрива, сполуки фосфору яких розчинні в лимонній кислоті, називаються лимонно-розчинними. До таких добрив належать знефторений фосфат $[\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}]$, фосфатшлак і томасшлак $(\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9)$.

До важкорозчинних добрив, розчинних у кислотах (соляній, азотній), відносять фосфоритне борошно $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ кісткове борошно та вівіаніт.

Рослини добре засвоюють сполуки фосфору з водорозчинних добрив і добрив, розчинних у слабких кислотах. Сполуки фосфору, розчинні у кислотах, вважають важко засвоюваними.

Загальну фосфорну кислоту вилучають з фосфорних добрив, в тому числі з фосфоритного борошна, 20%-м розчином соляної кислоти або розбавленою (1:2) азотною кислотою.

Кількісно вміст фосфору в добривах у перерахунку на P_2O_5 визначають гравіметричним, колориметричним та іншими методами. Для характеристики фосфорних добрив, крім сполук фосфору, визначають вологість, гранулометричний склад, тонину помелу та інші показники.

При встановленні необхідної кількості добрив при внесенні суперфосфату, преципітату, фосфатшлаку, томасшлаку визначають вміст засвоюваних сполук фосфору. Вміст загальної фосфорної кислоти визначають і враховують при використанні фосфоритного борошна.

Основні хімічні та фізичні властивості фосфорних добрив наведені в табл. 5.7.

Вміст фосфору в фосфорних добривах визначають у два етапи: 1) вилучення сполук фосфору з добрив; 2) кількісне визначення фосфору у витяжках. Загальний фосфор вилучають розчином соляної та азотної кислот та їх сумішшю. Рухомий фосфор – реактивом Петермана, розчином лимонної кислоти, трилону Б, соляної кислоти, лимоннокислого амонію з $\text{pH}=7$, розчином мурашиної кислоти. Водорозчинний фосфор та вільну фосфорну кислоту вилучають водою.

Вилучення загального фосфору з добрив солянокислим (азотнокислим) розчином

Суть методу полягає в розчиненні сполук фосфору концентрованими розчинами соляної або азотної кислоти при нагріванні.

Реактиви. 20%-й розчин соляної кислоти або розбавлений розчин азотної кислоти (1:2).

Таблиця 5.7

Характеристика фосфорних добрив

Форма фосфору	Добриво та його індекс	Формула, стандарт	Вміст фосфору, %	Гігроскопічність, злежуваність	Розсіюваність	Колір та фізичний стан	Дія на ґрунт	На яких ґрунтах використовується	Під які культури вносяться	Спосіб внесення
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Водорозчинна	Суперфосфат простий порошкоподібний РС	ТУ 6-08-277-73 I сорт, II сорт $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $2\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$ H_3PO_4 (5-5,5%)	20,0-19,0	Гігроскопічний, злежується	Розсіюваність не задовільна	Білий або сірий порошок	Слабке підкислення	На всіх ґрунтах, на кислих з вапнуванням	Для всіх культур	Основне удобрення, при посіві
Водорозчинна	Суперфосфат простий гранульований РСг	ДЕСТ 59-56-73 I сорт, II сорт $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $2\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$ H_3PO_4 (1-2,5%)	20,5-19,5	Не гігроскопічний, не злежується	Добре розсіюється	Світло-сірий, сірий, темно-сірий, гранули	Слабке підкислення	На всіх ґрунтах на кислих з вапнуванням	Для всіх культур (особливо під картоплю)	Основне удобрення, рядкове, підживлення, при посіві
Водорозчинна	Суперфосфат подвійний гранульований РСд	ДЕСТ 16306-75 марка А I сорт, II сорт Марка Б I сорт, II сорт $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ $2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$ (2,5-5%)	49,0 47,0 44,0 42,0	Не гігроскопічний, не злежується	Добре розсіюється	Сірий або темно-сірий, гранули	Слабке підкислення	На всіх ґрунтах	Для всіх культур (менш ефективно на бобових за відсутності гіпсу)	Переважає для рядкового удобрення до посіву, можливо як основне, підживлення
Цитраторозчинна (розчинні лимонної кисл. амонію)	Преціпітат Рп	ДЕСТ 5716-74 I сорт, II сорт $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)	37,5 35,0	Не гігроскопічний, не злежується	Добре розсіюється	Білий порошок	Підлуження (зменш. кисл.)	На всіх ґрунтах, ефективніше на кислих	Для всіх культур (окрім конюшини)	Основне удобрення (під оранку)
Лимонно-розчинна (2% р-н лимонної кислоти)	Томасшлак Рш.	$[\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9]$	8-20	Не гігроскопічний, не злежується	Добре розсіюється	Темно-сірий або важкий чорний порошок	Підлуження (зменш. кисл.)	На кислих ґрунтах (на не насичених основами ґрунтах)	Для всіх культур	Основне удобрення
Лимонно-розчинна (2% р-н лимонної кислоти)	Мартенівський фосфат шлак Рфш	ТУ-14-1147-71 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 \cdot \text{CaSiO}_3$	8-12	Не гігроскопічний, не злежується	Добре розсіюється	Темно-сірий важкий порошок	Зменшення кислотності, підлуження	На кислих ґрунтах	Для всіх культур	Основне удобрення (під оранку)

Продовження таблиці 5.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Лимонно-розчинна (2% р-н лимонної кислоти)	Знефторений фосфат	ДЕСТ 10516-80 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{CaO}$ P_2O_5 CaSiO_3	34-36 20-22	Не гігроскопічний, не злежується	Добре розсівається	Світло-сірий порошок	- " -	На кислих ґрунтах	Для всіх культур	Основне удобрення (під оранку)
Лимонно-розчинна (2% р-н лимонної кислоти)	Термофосфати	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{MgSiO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$	20-30	Не гігроскопічний, не злежується	Добре розсівається	Темно-сірий порошок	- " -	На кислих ґрунтах (легкого гравіметричного складу)	Для всіх культур	Основне удобрення (під оранку)
Лимонно-розчинна (2% р-н лимонної кислоти)	Метафосфат кальцію	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	60-65	Не гігроскопічний, не злежується	Добре розсівається	Сірий порошок	- " -	На кислих ґрунтах	Для всіх культур	Основне удобрення
Важкорозчинна	Фосфоритне борошно Рф	ДЕСТ 5716-74 вищий сорт I сорт, II сорт, III сорт $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ CaCO_3	30,0 25,0 22,0 19,0	Не гігроскопічний, не злежується	Добре розсівається	Темно-сірий, бурий порошок	- " -	- " -	На кислих ґрунтах для всіх культур на нейтр. або слабкокис. для бобових, гречки, пшениці, під озиме жито, коноплю	Основне удобрення
Важкорозчинна	Кісткове борошно	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	29-34	Не гігроскопічний, не злежується	Добре розсівається	Білий порошок	- " -	На кислих ґрунтах	- " -	- " -
Важкорозчинна	Вівіант	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	4-20	Не гігроскопічний, не злежується	Добре розсівається	Сірий, бурий, темно-коричневий, чорний порошок	- " -	На кислих ґрунтах	- " -	- " -

Хід аналізу. 2–2,5 г добрива, зваженого з похибкою 0,001 г, кількісно переносять у конічну колбу місткістю 300 мл, змочують 5–10 мл води, доливають 50 мл 20%-го розчину соляної або розбавленої азотної кислоти (1:2). У колбу вставляють лійку, яка відіграє роль зворотного холодильника, і нагрівають спочатку повільно, а потім доводять до кипіння і помірно кип'ятять 30 хв, помішуючи періодично скляною паличкою.

Після кип'ятіння розчин розбавляють водою в два рази і кількісно переносять разом з осадом у мірну колбу місткістю 250 мл, змиваючи осад зі стінок склянки водою. Після охолодження до кімнатної температури об'єм розчину доводять водою до риски, перемішують, фільтрують, відкидаючи перші порції фільтрату. В отриманому розчині визначають вміст фосфору.

Вилучення засвоюваних сполук фосфору розчином Петермана

Суть методу ґрунтується на вилученні водорозчинних і цитратно-розчинних сполук фосфору з фосфорних добрив розчином Петермана.

Реактиви. Розчин Петермана, готують приблизно 10%-й водний розчин аміаку. Щоб визначити в ньому вміст азоту, відбирають 10 мл розчину і переносять у мірну колбу місткістю 500 мл, в яку налито 400–450 мл води. Після перемішування об'єм доводять водою до риски. З колби відбирають автоматичною піпеткою 2–3 проби по 25 мл переносять у конічні колби місткістю 250 мл, в які налито по 20–25 мл води, і титрують 0,1 н. розчином H_2SO_4 , попередньо додавши 3–4 краплі метилового червоного, до появи рожевого забарвлення.

Кількість аміаку, потрібного для приготування 1 л розчину Петермана (X), в мл, обчислюють за формулою:

$$X = \frac{42 \cdot 10 \cdot 25}{V \cdot 0,0014 \cdot 500},$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину H_2SO_4 , витраченого на титрування, мл; 0,0014 – кількість азоту, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину H_2SO_4 , г; 42 – кількість аміачного азоту, потрібного для приготування 1 л розчину Петермана, г.

У скляний мірний посуд, що вказує на необхідну кількість розчину Петермана, вливають обчислений об'єм розчину аміаку. На кожний літр приготовленого розчину зважують 173 г лимонної кислоти, переносять у склянку і розчиняють у 200–250 мл гарячої води.

Обидва розчини охолоджують до 10–15°C. Розчин лимонної кислоти повільно, невеликими порціями через лійку наливають у бутель з розчином аміаку. Потім посуд з розчином охолоджують. Під час нейтралізації температура не повинна перевищувати 20°C. Розчин після охолодження обережно доводять водою до риски, перемішують і залишають стояти на 2 доби. Густина приготовленого розчину має дорівнювати 1,082–1,083 г/см³, 10%-й розчин соляної кислоти.

Вилучення водорозчинних та цитратно-розчинних сполук фосфору з однієї наважки

Суть методу полягає у вилученні з добрив водорозчинних сполук фосфору водою та цитратно-розчинних розчином Петермана послідовно з однієї наважки.

Хід аналізу. 2–2,5 г добрива, зваженого з похибкою 0,001 г, кількісно переносять у фарфорову ступку діаметром 6–10 см, розтирають товкачиком до тонкого порошку,

приливають 25 мл води і продовжують розтирати ще 2–3 хв. Рідині дають відстоятися, після чого її декантують на фільтр. Збирають фільтрат у мірну колбу місткістю 250 мл, в яку попередньо наливають 10 мл 20%-го розчину HCl , щоб запобігти переосадженню сполук фосфору. У ступці добрива розтирають з водою тричі, приливаючи щоразу по 20–25 мл води.

Осад кількісно переносять на фільтр і промивають з водою доти, поки не набереться 200–230 мл фільтрату. Розчин доводять водою до об'єму 250 мл і перемішують (розчин А). У розчині А визначають кількість водорозчинних сполук фосфору.

Вилучення цитратно-розчинних сполук фосфору

Хід аналізу. Фільтр з осадом переносять у мірну колбу місткістю 250 мл, приливають 100 мл розчину Петермана, збовтують доти, поки фільтр не розпадеться на волокна. Колбу ставлять у водяний термостат, відрегульований на температуру $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$. Через 15 хв після занурення колби у воду її вміст збовтують і залишають стояти ще на 15 хвилин, потім виймають з термостата й охолоджують. Розчин доводять водою до риски, добре перемішують і фільтрують крізь сухий фільтр, відкидаючи перші порції фільтрату (розчин Б).

Для визначення вмісту засвоюваних сполук фосфору відбирають однакову кількість розчину А і Б.

Вилучення засвоюваних сполук фосфору розчином лимонної кислоти

Суть методу ґрунтується на вилученні лимонно-розчинних сполук фосфору з добрив лимонною кислотою.

Реактиви. 2%-й розчин лимонної кислоти.

Хід аналізу. 1 г добрива (якщо вміст P_2O_5 більший ніж 25%) або 2 г добрива (якщо вміст P_2O_5 менший ніж 25%), зваженого з похибкою 0,001 г, кількісно переносять у фарфорову ступку, розтирають товкачиком до порошкоподібного стану, наливають 25 мл 2%-го розчину лимонної кислоти і знову розтирають.

Рідину, декантуючи, переносять у мірну колбу місткістю 250 мл. Осад у ступці розтирають з 25 мл 2%-го розчину лимонної кислоти ще двічі. Після цього осад кількісно переносять у колбу за допомогою лимонної кислоти. Всього треба 200 мл 2%-го розчину лимонної кислоти. Лимонна кислота не повинна нейтралізуватися кальцієм добрив. У разі нейтралізації лимонної кислоти кальцієм добрив її приливають додатково певну кількість.

Колбу закривають пробкою і збовтують протягом 30 хв. Об'єм доводять водою до 250 мл, перемішують і фільтрують, відкидаючи перші порції фільтрату. У фільтраті визначають вміст засвоюваних сполук фосфору.

Вилучення засвоюваних сполук фосфору розчином сірчаної кислоти

Суть методу ґрунтується на вилученні сполук фосфору 0,05 н. розчином сірчаної кислоти з добрив.

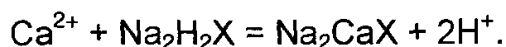
Реактиви. 0,05 н. розчин сірчаної кислоти.

Хід аналізу. 1 г добрива (якщо вміст P_2O_5 більший ніж 25%) або 2,5 г (якщо вміст P_2O_5 менший ніж 25%), зваженого з похибкою 0,001 г, кількісно переносять у мірну колбу місткістю 250 мл і наливають 100 мл 0,05 н. розчину H_2SO_4 .

Колбу закривають пробкою і збовтують на механічній мішалці 30 хв. Доводять об'єм водою до риски, перемішують, фільтрують, відкидаючи перші порції фільтрату. У фільтраті визначають вміст засвоюваних сполук фосфору.

Вилучення засвоюваних сполук фосфору розчином трилону Б

Суть методу. Засвоювані сполуки фосфору вилучають із суперфосфатів розчином трилону Б. Внаслідок взаємодії трилону Б із сполуками фосфору утворюються недисоційовані комплексні сполуки кальцію і магнію, а фосфорна кислота переходить у розчин:



Реактиви. 0,2 М розчин трилону Б.

Хід аналізу. 1 г добрива, зваженого з похибкою 0,001 г, кількісно переносять у фарфорову ступку, приливають 25 мл 0,2 М розчину трилону Б і розтирають товкачиком 2–3 хв. Розчин, декантуючи, переносять у мірну колбу місткістю 500 мл. Екстрагування сполук фосфору повторюють тричі. Загальний об'єм розчину трилону Б має дорівнювати 200 мл.

Об'єм розчину в колбі доводять водою до риски, перемішують і фільтрують, відкидаючи перші порції фільтрату. У фільтраті визначають вміст засвоюваних сполук фосфору.

Вилучення засвоюваного фосфору мурашиною кислотою

Суть методу: метод ґрунтується на вилученні засвоюваних сполук фосфору розчином мурашиної кислоти.

Хід аналізу. 0,8 г добрива зважують з похибкою 0,002 г, переносять в колбу Штохмана чи мірну колбу на 250 мл, доливають розчином мурашиної кислоти до мітки і перемішують протягом 60 хв на ротаційному апараті. Після цього фільтрують через сухий фільтр.

Вилучення водорозчинних сполук фосфору і вільної фосфорної кислоти

Суть методу ґрунтується на вилученні водою водорозчинних сполук фосфору і вільної фосфорної кислоти з фосфорних добрив.

Хід аналізу. 4–5 г добрива, зваженого з похибкою 0,001 г, переносять кількісно в мірну колбу місткістю 500 мл, приливають 400 мл води, збовтують протягом 30 хв. Об'єм розчину доводять водою до риски, перемішують, фільтрують, відкидаючи перші порції фільтрату. У фільтраті визначають вміст водорозчинних фосфатів і вільної фосфорної кислоти.

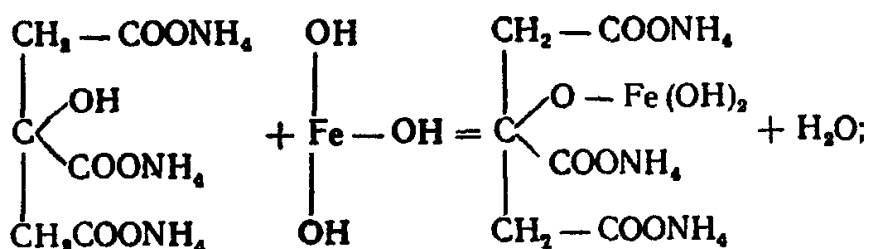
Після отримання витяжки кількісно фосфор визначають ваговим, магнезіальним, диференційним фотометричним, титриметричним хіноліномолібденовим, титруванням з використанням хлористого магнію, коли масова частка фосфору в добривах від 3 до

55%. У добривах, де масова частка фосфору від 0,2 до 8,0, фосфор визначається об'ємним (визначення вільної кислоти) та ваговим хіноліномолібденовим методами. Всі методи, як вилучення, так і кількісного визначення регламентуються ГОСТом 20851.1 – 75 – ГОСТом 20851.4 – 75.

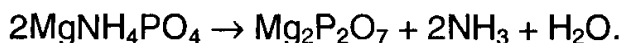
Гравіметричний (магнезіальний) метод визначення вмісту фосфору

Метод застосовують для визначення водорозчинних, засвоюваних сполук і загального вмісту фосфору у витяжках.

Суть методу. Фосфор осаджують лужною магнезіальною сумішшю у вигляді фосфату магнію-амонію. Для того щоб в лужному середовищі не осаджувалися гідроксиди заліза, алюмінію, в розчин приливають цитратну суміш. Лимонна кислота з гідроксидами утворює комплексні сполуки:



Осад фосфату магнію-амонію промивають і прожарюють. При прожарюванні утворюється пірофосфат магнію:



За масою пірофосфату магнію, який утворюється, визначають вміст P_2O_5 у добриві; $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ містить 63,79% P_2O_5 .

Прилади та реактиви. Муфельна піч; магнезіальна лужна суміш (70 г NH_4Cl і 55 г MgCl_2 розчиняють у 200–250 мл 10%-го водного розчину аміаку, доводять водою до риски в колбі місткістю 1 л, перемішують, залишають стояти на добу і фільтрують); розчин цитрату амонію (500 г лимонної кислоти обережно розчиняють у 600 мл 25%-го водного розчину аміаку. Розчин має бути нейтральним. Після розчинення й охолодження розчин переносять у мірну колбу місткістю 1 л, доводять водою до риски, перемішують і фільтрують); 20%-й розчин соляної кислоти; 25%-й, 10%-й, 2,5%-й розчини аміаку; концентрована азотна кислота.

Хід аналізу. При визначенні водорозчинних і засвоюваних сполук фосфору, вилучених розчином Петермана, лимонної і сірчаної кислот, розчином трилону Б, 25–50 мл розчину переносять у стакан місткістю 250 мл, доливають 20 мл 20%-го розчину HCl і кип'ятять 15–20 хв, щоб запобігти ретроградації.

Розчини, які містять загальний фосфор, не кип'ятять. Їх розбавляють водою приблизно до 50 мл, приливають 10 мл розчину цитрату амонію, добавляють 1–2 краплі фенолфталеїну і нейтралізують 10%-м розчином аміаку до появи рожевого забарвлення. При помішуванні розчину скляною паличкою з гумовим наконечником повільно приливають 35 мл лужної магнезіальної суміші і через 10–15 хв додають 20 мл 25%-го розчину аміаку.

Одночасно проводять контрольний дослід в аналогічних умовах, але без досліджуваного добрива.

Розчини перемішують протягом 30 хв, потім залишають стояти 30–40 хв, фільтрують крізь складчастий беззольний фільтр ("синя стрічка") діаметром 9–11 см. Замість того, щоб перемішувати розчин, його можна залишити відстоюватися протягом 4 год, але не більш як 18 год.

За допомогою скляної палички і 2,5%-го розчину аміаку відокремлюють кристали осаду, які прилипли до склянки, і кількісно переносять на фільтр. Осад на фільтрі 3–4 рази промивають 2,5%-м розчином аміаку. Загальна кількість промивних вод має становити 100–125 мл.

Фільтр з осадом трохи підсушують і переносять у прожарений до сталої маси фарфоровий тигель. Потім озолюють, спочатку на електричній плитці, а потім у муфельній печі. Прожарюють тигель з осадом у муфельній печі до сталої маси при 1000–1050°C. Якщо осад має темний колір, то в тигель додають 2–4 краплі концентрованої HNO_3 , підсушують і знову прожарюють до сталої маси. Після охолодження тигля в екзикаторі його зважують на аналітичних терезах.

Вміст фосфору в добриві для перерахунку на P_2O_5 , в відсотках, обчислюють за формулою:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{(m - m_1) \cdot V \cdot 0,638 \cdot 100}{V_1 \cdot m_2},$$

де m – маса осаду досліджуваної проби, г; m_1 – маса осаду контрольної проби, г; m_2 – маса наважки добрива, г; V – загальний об'єм розчину, мл; V_1 – об'єм досліджуваного розчину, мл; 0,638 – коефіцієнт для перерахунку $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на P_2O_5 .

Диференційний (фотометричний) метод визначення вмісту фосфору за жовтим фосфорнованадієвомолібденовим комплексом

Суть методу полягає в тому, що сполуки фосфору з метаванадатом амонію і молібдатом амонію утворюють фосфорнованадієвомолібденовий комплекс $[\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{HVO}_3 \cdot 11\text{MoO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}]$. Вимірюючи інтенсивність забарвлення розчину відносно розчину порівняння, який містить відому кількість (1 мг) P_2O_5 , визначають вміст фосфору в добривах.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр; 0,25%-й розчин метаванадату амонію (2,5 г метаванадату амонію зважують з похибкою 0,01 г, розчиняють у 500 мл гарячої води, приливають 20 мл HNO_3 густиною 1,4 г/см³, охолоджують, доводять об'єм розчину водою до 1 л і фільтрують); 5%-й розчин молібдату амонію (50 г молібдату амонію, зваженого з похибкою 0,01 г, розчиняють у 500 мл води при 50°C. Після охолодження розчин доводять водою до 1 л і фільтрують); реактив на фосфати (змішують однакові об'єми розбавленої (1:2) азотної кислоти, метаванадату амонію і молібдату амонію за вказаною послідовністю, якщо розчин каламутний, то його фільтрують); зразковий розчин дигідрофосфату калію (1,9175 г KH_2PO_4 , попередньо висушеного при 105°C протягом 2 год, розчиняють у воді в мірній колбі місткістю 1 л, приливають 10 мл концентрованої H_2SO_4 , доводять об'єм водою до 1 л і добре перемішують. В 1 мл розчину міститься 1 мг P_2O_5 . Титр добутого розчину встановлюють гравіметричним методом); розчин порівняння містить 1 мг P_2O_5 в 100 мл розчину; 20%-й розчин соляної кислоти.

Хід аналізу. 5–20 мл розчину досліджуваного добрива розчину А (витяжка водою) переносять у колбу на 250 мл, доводять дистильованою водою до мітки та беруть аліквоту 10 мл для аналізу в колбу місткістю 100 мл, приливають 2 мл 20%-го розчину НСІ і 5–10 мл води. Розчин кип'ятять 5–10 хв, щоб запобігти ретроградації. Розчини охолоджують і кількісно переносять у мірну колбу місткістю 100 мл, приливають 25 мл реактиву на фосфати, доливають водою до риски, перемішують і через 10–15 хв фотометрують відносно розчину порівняння при довжині хвилі 450 нм у кюветі з товщиною шару поглинання світла 10 мм.

Одночасно з визначенням фосфору в розчині добрива, будують калібрувальний графік. З цією метою готують серію зразкових розчинів. У дев'ять мірних колб місткістю 100 мл приливають 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 12, 15 мл зразкового розчину дигідрофосфату калію, що дорівнює відповідно вмісту 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 12, 15 мг P_2O_5 . Розчин в колбі № 1 є розчином порівняння.

Об'єм зразкового розчину і розчину порівняння в кожній колбі розбавляють водою до 20 мл, приливають 25 мл реактиву на фосфати і доводять водою до риски. Досліджувані розчини збовтують і фотометрують через 10–15 хв відносно розчину порівняння.

Знаючи оптичну густину і вміст P_2O_5 в зразковому розчині, будують калібрувальний графік.

Вміст у добриві фосфору в перерахунку на P_2O_5 , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$P_2O_5 = \frac{a \cdot 100}{m},$$

де a – кількість P_2O_5 , знайдена за калібрувальним графіком, мг; m – розрахункова маса добрива, мг.

Фотометричний метод визначення вмісту фосфору за синім фосфорномолібденовим комплексом

Метод рекомендується для визначення фосфору в добривах, які містять менш, як 25% P_2O_5 .

Суть методу полягає у фотометруванні фосфорно-молібденового комплексу, відновленого до молібденової сині.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр; молібдат амонію (50 г молібдату амонію переносять у стакан місткістю 700–800 мл, розчиняють у 500 мл 10 н. розчину H_2SO_4 . Вміст стакана переносять у мірну колбу місткістю 1 л, доводять водою до риски, розчин перемішують і фільтрують), відновлюючий розчин (5 г кристалічного Na_2SO_3 , зваженого з похибкою 0,01 г переносять у стакан місткістю 500–600 мл і розчиняють у 400 мл води, додають 1 г метолу, зваженого з похибкою 0,01 г, і після його розчинення додають 150 г $Na_2S_2O_5$. Після розчинення $Na_2S_2O_5$ вміст стакана переносять у мірну колбу місткістю 500 мл, доводять розчин водою до риски, перемішують і фільтрують. Якщо немає сухої солі $Na_2S_2O_5$, то відновлюючий розчин готують так: 2 г метолу і 10 г кристалічного сульфату натрію розчиняють у 150 мл дистильованої води, додають 600 мл рідкого $Na_2S_2O_5$, який містить 20–22% SO_2 . Об'єм доводять водою до 1 л, збовтують і фільтрують); зразковий розчин (розчин А – 1,9175 г KH_2PO_4 , попередньо висушеного при 105°C протягом 2 год, розчиняють у воді в мірній колбі місткістю 1 л, приливають 10 мл концентрованої H_2SO_4 , доводять об'єм розчину водою до риски і перемішують; розчин Б – 50 мл розчину А переносять у мірну колбу місткістю 1 л,

розбавляють водою до риски і перемішують. 1 мл розчину Б містить 0,05 мг P_2O_5 ; 20%-й розчин соляної кислоти; 30%-й розчин ацетату натрію.

Хід аналізу. 2–10 мл розчину добрива переносять у колбу місткістю 100 мл, доливають у неї 2 мл 20%-го розчину HCl , 5–10 мл води і кип'ятять 5–10 хв, щоб запобігти ретроградації. Розчини охолоджують, розбавляють водою приблизно до 50 мл. Після охолодження розчин кількісно переносять у мірну колбу місткістю 100 мл, приливають 5 мл відновлюючого розчину, 10 мл розчину молібдату амонію і залишають стояти на 10 хв. Приливають 20 мл 30%-го розчину ацетату натрію, об'єм доводять водою до риски і перемішують.

Одночасно з підготовкою досліджуваного розчину до фотометрування готують розчин порівняння: в мірну колбу місткістю 100 мл, в яку налито 40 мл дистильованої води, приливають 5 мл відновлюючого розчину, 10 мл розчину молібдату амонію і залишають стояти на 10 хв. Приливають 20 мл 30%-го розчину ацетату натрію, об'єм доводять водою до риски і перемішують.

Через 10–15 хв розчин фотометрують відносно розчину порівняння, використовуючи зелений світлофільтр (540 нм), у кюветах з товщиною шару світлопоглинання 10 мм.

Для побудови калібрувального графіка в дев'ять мірних колб місткістю 100 мл приливають з бюретки 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40 і 45 мл розчину Б, що відповідає 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0 і 2,25 мг P_2O_5 . Об'єм розчинів у кожній колбі доводять водою до 50 мл, приливають 5 мл відновлюючого розчину, 10 мл розчину молібдату амонію і залишають стояти на 10 хв. Приливають 20 мл 30%-го розчину ацетату натрію, об'єм доводять водою до риски і перемішують. Через 10–15 хв розчини фотометрують відносно розчину порівняння при довжині хвилі 540 нм.

Знаючи оптичну густину і вміст P_2O_5 в зразковому розчині, будують калібрувальний графік і обчислюють вміст фосфору в добриві. Вміст фосфору в добриві в перерахунок на P_2O_5 , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$P_2O_5 = \frac{a \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1},$$

де a – кількість P_2O_5 , визначена за калібрувальним графіком, мг; V – загальний об'єм розчину, мл; V_1 – об'єм досліджуваного розчину, мл; m – маса наважки добрива, мг.

Визначення вмісту вільної фосфорної кислоти титриметричним методом

Суть методу полягає у визначенні вмісту вільної фосфорної кислоти титруванням її розчином лугу. Вміст вільної фосфорної кислоти перераховують на P_2O_5 .

Прилади та реактиви. рН-метр; індикатор бромкрезоловий зелений (0,2 г індикатора розчиняють у суміші, яка складається з 6 мл 0,1 н. розчину KOH і 5 мл C_2H_5OH , розбавленого водою до 100 мл); буферний розчин з $pH=4$ (у конічну колбу місткістю 250 мл наливають з бюретки 7,7 мл 0,2 М розчину гідрофосфату натрію, 12,3 мл 0,1 М розчину лимонної кислоти, 100 мл води і 0,5 мл індикатора бромкрезолового зеленого, рН розчину перевіряють на рН-метрі. Суміш нагрівають при 60–70°C і перемішують. Колбу щільно закривають і зберігають у темному місці); 1%-й спиртовий розчин метилового жовтого.

Хід аналізу. 20–50 мл фільтрату, взятого для визначення вільної фосфорної кислоти, переносять у склянку, розбавляють водою до 100 мл і титрують 0,1 н. розчином

NaOH, додавши попередньо 3–5 крапель 0,1%-го спиртового розчину метилового жовтого (перехід забарвлення в оранжевий колір) або 0,5 мл бромкрезолового зеленого (перехід забарвлення від жовтого в зелене). Для порівняння зміни забарвлення використовують буферний розчин.

Титрування можна проводити на рН-метрі до значення $\text{pH}=4$.

Вміст вільної фосфорної кислоти в добриві в перерахунку на P_2O_5 , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{V \cdot 0.0071 \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V_2},$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину NaOH, витраченого на титрування, мл; V_1 – загальний об'єм розчину, мл; V_2 – об'єм досліджуваного розчину, мл; m – маса наважки добрива, г; 0,0071 – кількість P_2O_5 , що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину NaOH, г.

АНАЛІЗ КАЛІЙНИХ ДОБРІВ

При проведенні аналізів необхідно

– *знати*:

1. Класифікацію калійних добрив.
2. Хімічний склад калійних добрив і перетворення їх в ґрунті.
3. Фізичні властивості калійних добрив.
4. Властивості калійних добрив і особливості їх використання під сільськогосподарські культури.
5. Зовнішній вигляд калійних добрив.

– *уміти*:

1. Розрізнити калійні добрива від інших мінеральних добрив.
2. Правильно вибирати метод визначення масової частини калію в добривах.
3. Підготувати до аналізу добриво, відповідний посуд, реактиви і прилади.
4. Виконати аналіз, розрахувати масову частку K_2O в добривах.
5. Розрахувати фізичну масу калійного добрива при конкретній нормі внесення K_2O .
6. Оформити результати аналізу у вигляді таблиці.

Сировиною для виготовлення калійних добрив є калійні руди, утворені калійвмісними мінералами, які складаються з хлоридів, сульфатів і силікатів. Це:

сильвін – $\text{KCl} \cdot \text{NaCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – 13% K_2O ;

каїніт – $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 13-17% K_2O ;

карналіт – $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 17% K_2O ;

шеніт – $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 23% K_2O ;

лангбейніт – $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$ – 23-24% K_2O ;

полігаліт – $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 16% K_2O .

Всі калійні руди містять в своєму складі різні домішки. В залежності від сировини і способу виготовлення калійні добрива можна розділити на хлорні і сульфатні, а в залежності від концентрації K_2O калійні добрива бувають малоконцентровані – вміст K_2O до 30% і концентровані – вміст K_2O від 30–60%.

Основні хімічні та фізичні властивості калійних добрив наведені в табл. 5.8.

Таблиця 5.8

Основні хімічні та фізичні властивості калійних добрив

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Форма калію в добривах	Добрива та його індекс	Формула, стандарт на добрива	Вміст калію, %	Колір та фізичний стан	Гігроскопічність, злежуваність	Розсіюваність	Дія на ґрунт	Для яких ґрунтів	Культури	Строки внесення
Хлоридна	Калій хлористий Кх	KCl	53,7–62,0	Червоний, білий, рожевий, гранульований, кристалічний	Помітна, сильна	Добра	При гідролізі хлористого калію відбувається додаткове фізіологічно кисле підкислення. На кислих ґрунтах вапнування підвищує ефективність калійних добрив.	Для всіх ґрунтів	Для всіх культур, особливо вибагливих до калію (соняшник, цукрові буряки та ін.)	Основне, рядкове, удобрювання, підживлення
Хлоридна	40-процентна калійна сіль Кк	KCl+KClNaCl	40	Рожевий, кристалічний	Мало гігроскопічна, незначна	Задовільна	Теж	Теж	Для культур мало-чутливих до хлору і потребують натрій (цукрові та кормові буряки)	Основне удобрювання, підживлення
Хлоридна	Сильвініт Кс	KClNaCl	12–15	Сірий із світло-рожевим відтінком, кристалічна	Мало гігроскопічна, сильна	Добра	Дуже підкислює	На ґрунтах багатих кальцієм і гумусом, на кислих з обов'язковим вапнуванням	Для цукрових буряків	Основне удобрювання
Хлоридно-сульфатна	Каїніт Кн	KClMgSO ₄ ·3H ₂ O	8–10	Сірий з матовим відтінком, кристалічний	Мало гігроскопічний, сильна	Задовільна	На кислих ґрунтах підвищує кислотність. На ґрунтах насичених основами не має негативної дії.	–	Для культур мало-чутливих до хлору	Основне удобрювання
Хлоридна	Карналіт	KClMgCl ₂ ·6H ₂ O	12–13	Сірий кристалічний	Дуже гігроскопічний, дуже злежується	Дуже погана	Підкислює	На ґрунтах насичених основами	Для культур мало-чутливих до хлору	–
Хлоридна	Калій-електроліт	KClMgCl ₂	32	Світло-сірий з блакитним відтінком	Мало гігроскопічний, помітна	Добра	Теж	Теж	Теж	Основне удобрювання

Продовження таблиці 5.8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Хлоридна	Карналіт	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	15–16	Сірий з білими і рожевими кристалами	Гігроскопічний	Задовільна	Теж	Для кислих ґрунтів з легким гранулометричним складом	Для бобових культур і чутливих до хлору	Основне удобрення
Сульфатна	Калімагнезія Км	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	26–28 11–18 MgO	Світло-сірий крупнозернистий, кристалічна	Негігроскопічна, не злежується	Добра	На кислих ґрунтах підвищує кислотність. На ґрунтах насичених основами не має негативної дії.	На всіх ґрунтах, але ефективніша на легких ґрунтах	Для культур особливо чутливих до хлору і потребують магній.	Основне удобрення, підживлення
Сульфатна	Калійно-магнієвий концентрат	$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$	16–19 [MgO] – 8–10	Світло-сірий, крупнозернистий	Негігроскопічний	Добра	Теж	Теж	Теж	Основне удобрення, підживлення
Сульфатна	Сірчано-кислий з домішками $CaSO_4$ і $NaCl$ Кск	K_2SO_4	45–50	Світло-жовтий, білий дрібнокристалічний	Негігроскопічний, не злежується	Добра	Теж	На всіх ґрунтах	Для культур особливо чутливих до хлору	Основне, припосівне підживлення
Вуглекисла	Вуглекислий калій, поташ	K_2CO_3	55–60	Світло-сірий	Дуже гігроскопічна	Добра	Підлужнює ґрунт	Для кислих дерново-підзолистих ґрунтів	Для культур чутливих до хлору	Основне удобрення

Калійні добрива, які отримують шляхом збагачення і розмолу калійних руд, називаються сирими добривами.

До хлорвмісних калійних добрив належать хлористий калій, 40%-а калійна сіль, каїніт, карналіт, хлор-калій-електроліт.

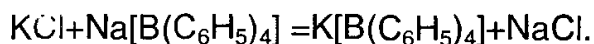
Деякі рослини негативно реагують на внесення з добривами великої кількості хлору (овочеві і плодові культури, багаторічні бобові трави, тютюн та ін.) і тому для підвищення їх врожайності краще застосовувати добрива, які містять калій в сульфатній формі (калій сірчаноокислий, каліймагnezія, калійно-магnezійний концентрат).

Калій у золі міститься у формі K_2CO_3 . Ця форма калію добре використовується рослинами.

Усі калійні добрива (крім поташу) – фізіологічно кислі солі. Калій та інші катіони (Mg^{2+} , Na^+), які входять до складу калійних добрив, поглинаються колоїдною частиною ґрунту, а хлор залишається в ґрунтовому розчині та легко вимивається в глибші шари ґрунту. У результаті цих реакцій знижується рухомість калію і можливість його вимивання. Коефіцієнт використання K_2O з добрив 60–70%.

Ваговий тетрафенілборатний метод визначення вмісту калію в однокомпонентних калійних добривах

Суть методу ґрунтується в осадженні калію тетрафенілборатом натрію в оцтовому середовищі у вигляді тетрафенілборату калію з висушуванням і зважуванням отриманого осаду:



Прилади та реактиви. Ваги; 3,5%-й розчин тетрафенілборату натрію (3,5 г тетрафенілборату натрію, зваженого з похибкою 0,05 г розчиняють у 100 мл води, приливають 0,5 мл 0,5%-го розчину NH_4Cl і перемішують. Розчин залишають відстоюватися на 12 год, потім фільтрують крізь звичайний фільтр, повертаючи перші порції фільтрату в колбу); промивна рідина (до 100 мл 1%-го розчину CH_3COOH приливають 3–4 мл 3,5%-го розчину тетрафенілборату натрію); 0,1%-й розчин метилового червоного; 10%-й розчин оцтової кислоти.

Хід аналізу. Зважують 5 г, із похибкою 0,001 г, подріблених і просіяних на ситі 0,25 мм калійних добрив. Наважку переносять у хімічний стакан місткістю 250 мл, додають 150–200 мл води, доводять до кипіння і кипятять 10 хв. Розчин охолоджують і переносять в мірну колбу місткістю 500 мл. Стакан 2–3 рази споліскують водою, промивні води кожний раз переносять в колбу, об'єм колби доводять до риски водою, перемішують і фільтрують.

При аналізі добрив з масовою часткою K_2O більше 25% для аналізу беруть 25 мл фільтрату, а при аналізі добрив з масовою часткою менше 25% відбирають піпеткою 50 мл відфільтрованого розчину в мірну колбу місткістю 250 мл. Об'єм розчину в колбі доводять до риски і перемішують. Потім піпеткою відбирають 50 мл отриманого розчину і переносять в стакан місткістю 100 мл. До розчину в стакані додають 1–2 краплі метилового червоного і 10%-й розчин оцтової кислоти до переходу забарвлення розчину в рожевий колір.

Якщо розчин при добавлянні індикатора зразу приймає рожеве забарвлення, його неутралізують 0,1 н. розчином $NaOH$ до жовтого кольору, а потім добавляють оцтову кислоту до відновлення рожевого забарвлення. Розчин нагрівають на водяній бані до $40^\circ C$ і осаджують калій, приливаючи по краплях при помішуванні 10 мл 3,5%-го розчину тетрафенілборату натрію.

Розчину з осадом дають відстоятися на водяній бані протягом 5 хв, потім охолоджують і фільтрують через попередньо висушений і зважений фільтр.

Осад зі стакана переносять на фільтр при допомозі промивного розчину і промивають невеликими порціями.

Закінчують промивання осаду 5 мл води, повторюють цю операцію тричі. Загальний об'єм промивних вод повинен становити 50 мл.

Фільтр з осадом тетрафенілборату калію висушують у сушильній шафі при 120°C до сталої маси. Після охолодження тигель з осадом зважують.

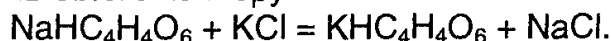
Масову частку калію в перерахунку на K_2O , вираховують за формулою:

$$K_2O = \frac{m \cdot 0.1314 \cdot 100}{m_1},$$

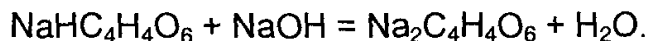
де m – маса тетрафенілборату калію, г; m_1 – розрахункова маса добрива, г; 0,1314 – коефіцієнт для перерахунку тетрафенілборату калію на K_2O .

Визначення вмісту калію в калійних добривах тарtratним методом

Суть методу. Калій добрив при взаємодії з гідротартратом натрію утворює кристалічну важкорозчинну сіль білого кольору:



Залишок невитраченого на зв'язування калію гідротартрату натрію встановлюють титруванням лугом:



За різницею між кількістю взятого гідротартрату натрію і його залишком знаходять кількість гідротартрату натрію, витраченого на зв'язування калію. Ця кількість гідротартрату натрію еквівалентна вмісту калію в розчині добрива.

Реактиви. 0,33 н. розчин гідротартрату натрію (62,72 г $NaHC_4H_4O_6$ розчиняють у дистильованій воді в мірній літровій колбі. Об'єм розчину доводять водою до риски); 0,1 н. розчин їдкового натру; фенолфталеїн.

Хід аналізу. 10 г добрива розтертого в ступці, переносять у хімічний стакан, доливають 80 мл дистильованої води і розчиняють добриво, помішуючи скляною паличкою. Розчин переносять у мірну колбу місткістю 100 мл. Хімічний стакан споліскують дистильованою водою кілька разів і промивні води переносять у ту саму колбу.

Розчин у колбі доводять водою до риски, старанно перемішують і фільтрують. 2 мл фільтрату переносять піпеткою в хімічний стакан місткістю 100–150 мл, приливають 20 мл 0,33 н. розчину гідротартрату натрію і помішують скляною паличкою протягом 15–20 хв для прискорення випадання осаду. Потім осад гідротартрату калію відфільтровують крізь щільний фільтр. 5 мл фільтрату переносять у хімічний стакан або колбу, прибавляють 2 краплі фенолфталеїну і титрують 0,1 н. розчином лугу до слабо-рожевого забарвлення.

Вміст калію (K_2O) в добриві, у відсотках, обчислюють за формулою:

$$K_2O = \frac{(aT_1 - bT_2 \cdot 4,4) \cdot 0,1 \cdot 0,047 \cdot 100}{m},$$

де a – кількість гідротартрату натрію, прилитого до 2 мл розчину добрива в перерахунку на 0,1 н. розчин, мл (20 мл 0,33 н. розчину гідротартрату натрію відповідає 66 мл 0,1 н. його розчину); T_1 – поправка до титру гідротартрату натрію; b – кількість 0,1 н. розчину лугу, витраченого на титрування залишку гідротартрату натрію, мл; T_2 – по-

правка до титру лугу; 4,4 – коефіцієнт для перерахунку результатів титрування на весь об'єм розчину (2 мл розчину добрива плюс 20 мл 0,33 н. розчину гідротартрату становлять 22 мл; для титрування беруть 5 мл фільтрату; $22:5 = 4,4$); m – розрахункова маса добрива, г; 0,1 – нормальність лугу; 0,047 – для перерахунку міліграм-еквівалентів на K_2O , г; 100 – для перерахунку у відсотках.

Полуменево-фотометричний метод визначення вмісту калію в однокомпонентних добривах

Суть методу. Метод ґрунтується на вимірюванні інтенсивності випромінювання калію, що вводиться у полум'я у вигляді аерозолію.

Метод застосовується для аналізу добрив із масовою часткою K_2O не більше, ніж 30% та сульфату калію.

Обладнання та реактиви. Полуменевий фотометр типу ПФМ, ПФЛ-1 або спектрофотометр (полуменевий, атомно-абсорбційний типу "Сатурн") або інші аналогічні прилади; хлорид калію для спектрального аналізу (х. ч.); зразковий розчин хлориду калію (1,583 г перекристалізованого KCl кількісно переносять у мірну колбу на 1 л і водою доводять об'єм після розчинення солі до риски. В 1 мл розчину міститься 1 мг K_2O).

Хід аналізу. Зважують 2 г добрива з точністю до 0,001 г, переносять у мірну колбу на 200 мл, додають 60–80 мл води, нагрівають до кипіння і кип'ятять протягом 10 хв. Розчин охолоджують, доливають водою до риски, перемішують і фільтрують крізь сухий складчастий фільтр у сухий стакан, відкидаючи перші 50 мл фільтрату.

Піпеткою відбирають 50 мл фільтрату і переносять у мірну колбу на 250 мл. Доливають водою до риски, перемішують. 25 мл одержаного розчину піпеткою переносять у іншу мірну колбу на 250 мл, доливають водою до риски і перемішують.

Одержаний так досліджуваний розчин добрива вводять у полуменевий фотометр і записують покази приладу. За калібрувальним графіком знаходять концентрацію калію у досліджуваному розчині.

Щоб визначити концентрацію калію в досліджуваному розчині будують калібрувальний графік. Для цього в 10 мірних колб на 250 мл приливають із бюретки 0; 0,5; 7,5; 10; 15; 20; 25; 30; 40 і 50 мл зразкового розчину KCl і доводять водою до риски. У перерахунку на 1 л розчину вміст калію відповідно становить 0; 2; 4; 10; 20; 30; 40; 60; 80 і 100 мг K_2O . Перший розчин використовують для настроювання приладу. Розчин вводять в полум'я пальника приладу і записують покази гальванометра. За даними показів гальванометра і вмісту калію (K_2O) у зразковому розчині будують калібрувальний графік.

Вміст калію в добривах визначають за формулою:

$$K_2O, \% = \frac{a \cdot V \cdot 250 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 50 \cdot 25},$$

де a – концентрація калію, визначеним за калібрувальним графіком, мг/мл; m – маса наважки добрива, мг; 100 – для перерахунку у відсотки; V – об'єм розчину добрива (200 мл).

АНАЛІЗ КОМПЛЕКСНИХ ДОБРІВ

До комплексних добрив відносять такі, до складу яких входять два чи три основні поживні елементи (азот, фосфор, калій). До складу комплексних добрив можуть входити магній, а також мікроелементи: бор, молібден, марганець, цинк, мідь та інші.

У популярній літературі часто з'являються терміни: складні добрива, комплексні добрива, складно-змішані добрива, багатосторонні та інші назви добрив. У більшості випадків всі мінеральні добрива, що містять кілька поживних речовин, називають складними. Мінеральні добрива, які містять два або три основні поживні елементи (N, P, K) називають подвійними (NP, NK, PK) або потрійними (N, P, K).

Залежно від способу виробництва комплексні добрива поділяють на складні, складно-змішані, змішані.

Складні добрива одержують при взаємодії аміаку, фосфорної, азотної, сірчаної кислот, сплаву аміачної селітри та інших з сировиною (апатит чи фосфорит або калійні солі).

Складно-змішані добрива одержують при взаємодії готових односторонніх туків з кислотами з наступною амонізацією суміші.

Змішані добрива одержують при механічному змішуванні готових односторонніх і багатосторонніх добрив.

А.В. Петербурзький (1959), П.А. Власюк (1962), розглядаючи класифікацію комплексних добрив, вводять термін "комбіновані добрива". У зв'язку з цим до **складних добрив** відносять хімічні сполуки, в формулі яких міститься дві чи три поживні речовини, необхідні для живлення рослин (N, P, K). До таких добрив відносять амофос ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), діамфос ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), калійну селітру (KNO_3) та інші.

Комбіновані добрива на відміну від складних не є певними хімічними сполуками. Їх одержують в єдиному технологічному процесі і в кожній гранулі, часточці міститься кілька поживних елементів: два або три. До комбінованих добрив відносять нітрофоски, нітрофоси та інші.

У США поняття складних і змішаних добрив не розрізняють, а у Франції комбіновані добрива називають комплексними.

У сільському господарстві США, Англії, Франції, Німеччини та інших розвинутих країнах вноситься близько 80–50% добрив у вигляді комплексних.

У комплексних добривах визначають вміст основних поживних речовин: N, P, K.

Вміст азоту в амонійній і нітратній формі визначають за методом Деварда, в амонійній і амідній формі – з відгонкою аміаку, амонійний азот – хлораміновим методом або гіпохлоридним методом, амідний азот – спектрофотокolorиметричним методом.

У комплексних добривах визначають загальний фосфор, засвоюваний, водорозчинний.

Засвоюваний фосфор з комплексних добрив вилучають трилоном Б або іншими розчинниками.

Калій у комплексних добривах визначають за допомогою полуменевого фотометра.

Хімічна промисловість випускає ряд марок комплексних добрив (табл. 5.9). Вміст поживних речовин в них залежить як від виду, так і особливостей технології і становить 26–60% NPK з різним співвідношенням.

Таблиця 5.9

Основні комплексні добрива

№	Добрива, ГОСТ	N, %	P ₂ O ₅ , %		K ₂ O, %	NPK, %	Вміст воло- ги не біль- ше, %
			загаль- ний	в т.ч. водо- розчинний			
1	2	3	4	5	6	7	8
1	KNO ₃ ГОСТ19790-74	13,8	-	-	46,4- 46,5	60,2- 60,3	0,08-0,2
2	Амофос ГОСТ18918-79						
	Марка А:						
	Вищий сорт	12±1	52	48	-	64	1,0
	1 сорт	12±1	50±1	46	-	62	1,0
	Марка Б:						
	Вищий сорт	11±1	44	36	-	55	1,0
3	Амофос удобрюваний (сульфоамо- фос, ТУ 95255-80)	12	39	29	-	51	1,0
	Амофос порошкоподібний (із апати- тового і фосфоритного концентрату) ТУ 6-08-293-74						
4	Марка А (із апатитового концентрату)	11	50±1	47	-	61	1,0
	Марка Б (із фосфоритного концентра- ту)	11	46±1	37	-	57	1,0
5	Нітрофоска ГОСТ 11365-75	11	10	55% від заг.	11	32	1,5
6	Нітрофос ГОСТ 95-11-77						
	Марка А	23±1	17±1	7	-	40	1,5
	Марка Б	24±1	14±1	6	-	38	1,5
	Зрівноважений	22±1	22±1	18	-	44	1,5
7	Нітроамофос ТУ 6-08-433-79						
	Марка А	23	23	22	-	46	1,5
	Марка Б	16	24	23	-	40	1,5
	Марка В	25	20	19	-	45	1,5
8	Нітроамофоска ГОСТ 19 691-80						
	Марка А	17±1	17±1	15	17±1	51	1,0
	Марка Б	13±1	19±1	16	19±1	51	1,0
9	Карбоамофос						
	Марка 1:1,5	19	28	20-23	-	48	1
	Марка 1:1	24	24	17-19	-	48	1
	Марка 1,5:1	29	19	13-15	-	48	1
	Марка 2:1	32	16	11-13	-	48	1
10	Карбоамофоска ТУ 6-08-371-77	17±1	17±1	-	17±1	48-54	1
11	РКД ТУ 6-08-414-78	10	34	-	-	44	-
12	Добриво складно-змішане гранульо- ване ГОСТ 6-08-3-76	0-11	9-16	8-12	0-15	28-35	1
13	Кеміра(Фінляндія) ¹	8	11,5		22,8		
14	Кеміра(Фінляндія) ²	10	10		20		
15	Кристалон ("Гідро Агрі Україна")						
	Марка білий ярлик ³	15	5		30		
	Марка бузковий ярлик ⁴	20	8		8		
16	Розтворини						
	Марка ⁵	10	5		20		
	Марка	8	6		18		
	Марка	13	40		13		
	Марка	17	17		6		

Продовження таблиці 5.9

1	2	3	4	5	6	7	8
17	Кристалін						
	Марка рожевий	17	17		6		
	Марка білий ⁶	10	5		20		
	Марка синій	18	6		18		
	Марка жовтий	13	40		13		
	Марка зелений	16	16		16		
	Марка ліловий	19	6		6		
18	Лактофол "Fe"	25	-		12,5		
19	Альбатроси з хелатами кальцію і мікроелементами						
	"Спринт"	10	52		10		
	"Фінал"	14	4		34	Mg ₃	
20	"Мультивіт" рідке універсальне добриво ⁸	45г/л	10г/л		60г/л;		

1 – Mg-2; B-0,05; Cu-0,1; Mn-0,7; Ca-1,0; Se-0,001; S-11;

2 – Mg-2,5; B-0,15; Cu-0,1; Mn-0,7; Ca-1,0; S-11; Fe-0,1; Mo-0,01; Zn-0,1;

3 – Mg-3; S-2; pH=2;

4 – Mg-2; S-12 pH=3,8;

5 – MgO-6;

6 – MgO-6;

7 – MgO-4; Fe-2;

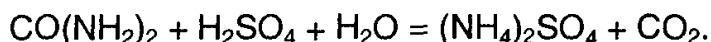
8 – Mg-10г/л; Fe-900мг/л; Mn-120мг/л; Zn-60мг/л; Cu-60мг/л; B-90мг/л; Mo-3 мг/л.

ВИЗНАЧЕННЯ АЗОТУ В КОМПЛЕКСНИХ ДОБРИВАХ

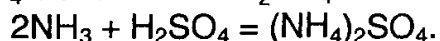
Визначення загального азоту (амонійного і амідного з відгонкою аміаку) в комплексних добривах

Метод рекомендується для визначення азоту у добривах, що не мають нітратів, із вмістом азоту 10–35%.

Суть методу полягає в гідролізі амідного азоту до амонійного при взаємодії з сірчаною кислотою:



Амоній з сульфату амонію витісняється концентрованим лугом і зв'язується титрованим розчином сірчаної кислоти:



Розрахунок вмісту азоту ведуть по кількості сірчаної кислоти, яка пішла на зв'язування аміаку.

Прилади та реактиви. Прилад К'ельдаля; прилад Серенсва; індикатор змішаний pH=5,4 (у співвідношенні 1:1 змішують 0,2%-й спиртовий розчин метилового червоного і 0,1%-й розчин метилового синього); концентрована і 0,5 н. розчин сірчаної кислоти; 40%-й і 0,5 н розчин їдкого натру; сульфат міді; сульфат калію; реактив Несслера; гранульований цинк.

Хід аналізу. Наважку добрива 0,5–2 г зважують з точністю до 0,0001 г, кількісно переносять в колбу на 300 мл. Якщо в добриві, крім сечовини, є органічні сполуки азоту, додають в колбу каталізatori 0,7 г CuSO₄, 10 г K₂SO₄ або Na₂SO₄ безводного. У колбу приливають 10 мл концентрованої сірчаної кислоти і обережно нагрівають до-

ти, поки не перестануть виділятися бульбашки CO_2 і не почнуть з'являтися білі пари сірчаної кислоти. Після цього нагрівання посилюють кип'ятять ще 15 хв. Колбу охолоджують, приливають обережно 200–250 cm^3 дистильованої води і знову охолоджують до температури оточуючого повітря.

Потім для відгонки готують прилад К'ельдаля. У приймальну колбу приливають 50 мл 0,5 н. розчину сірчаної кислоти і 3 краплі змішаного індикатора $\text{pH}=5,4$. Для рівномірного кипіння перед, приєднанням відгінної колби до приладу, обережно опускають гранулу цинку і обережно мірним циліндром по стінці приливають 30–50 мл 40% розчину NaOH . Розчин у відгінній колбі повинен мати лужну реакцію. Зміна забарвлення вказує на лужну реакцію.

Щоб не було втрат азоту, відгонну колбу негайно приєднують до краплевловлювача, розчин перемішують. Через 15 хв дистилювання приймальну трубку холодильника виймають. При дистилюванні $2/3$ об'єму рідини перевіряють повноту відгонки з допомогою реактива Несслера. Для цього беруть в одну з пробірок 1–2 cm^3 дистилату і додають 1–2 краплі реактиву Несслера. Обидві пробірки візуально порівнюють. Відсутність забарвлення вказує на кінець дистилювання аміаку.

Потім після закінчення відгонки аміаку кінець трубки ополіскують дистильованою водою в приймальну колбу. Залишок 0,5 н. розчину H_2SO_4 в приймальній колбі відтитрують 0,5 н. розчином NaOH до зміни забарвлення від фіолетового до зеленого.

Для розрахунку кількості азоту проводять контрольний дослід в аналогічних умовах з тією кількістю реактиву, але без досліджуваного добрива. Вміст загального азоту в добриві (N) в % розраховують за формулою:

$$N = \frac{(V - V_1) \cdot 0,007 \cdot 100}{m},$$

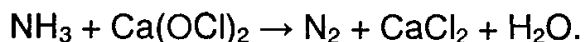
де V – об'єм точно 0,5 н. розчину NaOH , витраченого на титрування залишку сірчаної кислоти в контрольному досліді, мл; V_1 – об'єм 0,5 н. розчину NaOH , витраченого на титрування залишку сірчаної кислоти в досліджуваній пробі, мл; 0,007 – кількість азоту, що відповідає 1 мл точно 0,5 н. розчину NaOH , г; m – маса навашки добрива, г.

За допомогою прилада Серенєва визначають азот у добривах після мінералізації.

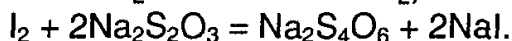
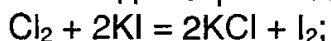
Визначення азоту в комплексних добривах (амонійної і амідної форми) гіпохлоридним методом

Визначення проводять у добривах із вмістом азоту 19–47%.

Суть методу. Полягає в окисненні амонійного і амідного азоту до елементарного азоту гіпохлоридом кальцію в присутності броміду калію в середовищі оксиду вуглецю (IV):



Залишок гіпохлориду визначають йодометричним методом:



Реактиви. Розчин гіпохлориту кальцію (13 г хлорного вапна переносять у мірну колбу на 1 л, прибавляють 500 мл води і збовтують. Після розчинення вапна об'єм розчину доводять водою до риски, перемішують, фільтрують крізь складчастий фільтр у темну склянку); 20%-й розчин соляної кислоти; 0,2 н. розчин їдкого натру, індикатор метиловий оранжевий (1% водний розчин); 8%-й розчин гідрокарбонату натрію; 8%-й розчин броміду калію; 20%-й розчин йодиду калію; 6 н. розчин сірчаної кислоти; 0,1 н.

розчин тіосульфату натрію; 0,5%-й водний розчин крохмалю; фільтр обеззолений ("червона стрічка").

Хід аналізу. Наважку добрива 1–2,5 г (з точністю до 0,0001 г) кількісно переносять в мірну колбу на 250 мл, прибавляють 10 мл розчину HCl, об'єм розчину доводять дистильованою водою до риски, ретельно перемішують і фільтрують.

5 мл фільтрату переносять піпеткою в конічну колбу на 250 мл, нейтралізують 0,2 н. розчином NaOH в присутності 2–3 крапель метилового оранжевого до переходу забарвлення в жовте. Після нейтралізації прибавляють 5 мл 8%-ного розчину гідрокарбонату натрію, 5 мл 8%-ного розчину KBr і, помішуючи вміст колби, додають піпеткою 25 мл розчину гіпохлориту кальцію. Колбу закривають пробкою і залишають стояти на 5–7 хв. Потім прибавляють 5 мл 20%-ного розчину KI, перемішують, прибавляють 10 мл 6 н. розчину H₂SO₄. колбу закривають пробкою і витримують в темному місці 10 хв. Йод, що виділився, титрують 0,1 н. розчином Na₂S₂O₃ до світло-жовтого ("солон'яного") забарвлення. Потім прибавляють 2 мл 0,5%-ного розчину крохмалю і продовжують титрування до зникнення синього забарвлення.

Одночасно проводять контрольний дослід в аналогічних умовах з тією кількістю реактивів, але без досліджуваного добрива.

Вміст азоту (N) в % обчислюють за формулою:

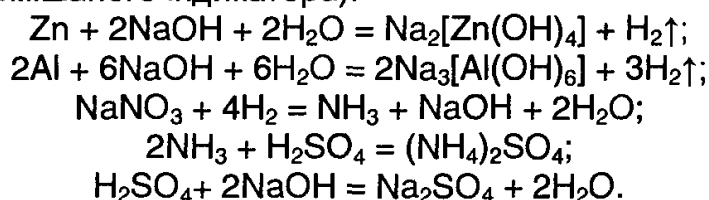
$$N = \frac{(V - V_1) \cdot 0,0004669 \cdot 100}{m};$$

де V – об'єм точно 0,1 н. розчину Na₂S₂O₃ витраченого на титрування контрольного досліджуваного розчину, мл; V₁ – об'єм 0,1 н. розчину Na₂S₂O₃, витраченого на титрування досліджуваного розчину, мл; m – розрахункова маса добрива, г; 0,0004669 – кількість азоту, яка відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину Na₂S₂O₃, г.

Визначення масової долі азоту в амонійній і нітратній формі (метод Деварда)

Визначення проводять у добривах з вмістом азоту 8–35%.

Суть методу. Полягає у відновленні нітратного азоту до амонійного сплавом Деварда в лужному середовищі (в присутності гідроксиду натрію) з наступною відгонкою аміаку в розчин сірчаної кислоти з титруванням надлишку кислоти розчином гідроксиду натрію в присутності змішаного індикатора):



Прилади та реактиви. Прилад К'ельдаля або Серенєва, 0,5 н. або 0,1 н. розчин сірчаної кислоти, змішаний індикатор, 40%-й розчин їдкого натру, реактив Несслера, 0,5 н. або 0,1 н. розчин їдкого натру, сплав Деварда (Cu – 50%, Al – 45%, Zn – 5%).

Хід аналізу. Наважку добрива 1,5–2 г зважують з точністю до 0,0002 г, кількісно переносять в мірну колбу на 250 мл, перемішують до розчинення (протягом 5–30 хв). Об'єм колби доводять дистильованою водою до риски і фільтрують через фільтр "синя стрічка", відкидаючи перші порції фільтрату. Піпеткою відбирають 50 мл фільтрату у відгінну колбу приладу для дистиляції аміаку. В цю ж колбу додають 2–3 г подрібненого (приблизно до 1 мм) сплаву Деварда і 350 мл дистильованої води.

В прийомну колбу приливають 25–60 мл 0,5 н. або 0,1 н. розчину сірчаної кислоти, прибавляють 3 краплі змішаного індикатора.

У відгінну колбу обережно приливають 30–50 мл 40%-ного розчину гідроокису натрію. Розчин повинен бути лужним: зміна забарвлення вказує на лужність розчину. Колбу негайно приєднують до приладу, щоб не втратити азот. Після того, як буде відігнано 2/3 рідини з відгінної колби, перевіряють закінчення відгонки аміаку з допомогою реактиву Несслера.

Після закінчення відгонки споліскують кінець трубки і надлишок сірчаної кислоти відтитровують 0,5 н. або 0,1 н. розчином NaOH до переходу забарвлення від фіолетового через сіре до зеленого. Одночасно проводять контрольний дослід в тих же умовах і з тією кількістю реактивів, але без досліджуваного добрива. Контрольний дослід проводять щоденно і при застосуванні нових реактивів.

Розрахунок вмісту азоту при дистиляції на апараті К'єльдаля.

Сумарну масову долю азоту вираховують по формулі:

$$N = \frac{(V \cdot T - V_1 \cdot T) \cdot K \cdot 100}{m \cdot 50},$$

де V – об'єм точно 0,5 н. або 0,1 н. розчину NaOH витраченого на титрування залишку сірчаної кислоти в контрольному досліді, мл; V_1 – об'єм 0,5 н або 0,1 н розчину NaOH витраченого на титрування залишку сірчаної кислоти в досліджуваному розчині, мл; T – поправка до титру NaOH; K – кількість азоту, яка відповідає 1 мл розчину NaOH (для 0,5 н. розчину $K=0,007$, для 0,1 н. розчину $K=0,0014$), г; m – розрахункова маса добрива, г.

ВИЗНАЧЕННЯ ФОСФОРУ В КОМПЛЕКСНИХ ДОБРИВАХ

При хімічному аналізі добрив використовують такі розчинники при визначенні форм фосфору:

- вилучення загального вмісту фосфору проводять: розчином соляної (азотної) кислоти, сумішшю соляної і азотної кислот;
- засвоюваний фосфор вилучають: реактивом Петермана; розчином лимонної кислоти; розчином трилону Б (ди-Na-ЕТДН); розчином соляної кислоти; розчином лимоннокислого амонію з рН=7; розчином мурашиної кислоти;
- водорозчинний фосфор і вільну фосфорну кислоту вилучають водою.

Кількісно вміст фосфору в комплексному добриві визначають гравіметричним, колориметричним та іншими методами.

В основі визначення форм фосфору лежить:

1. Отримання витяжки фосфатів із добрив.
2. Кількісне визначення форм фосфатів.

Вилучення загального фосфору в комплексних добривах

Суть методу полягає у вилученні фосфору із добрив солянокислим (азотнокислим) розчином.

Реактиви. Вода дистильована, 20%-ний розчин соляної або азотної кислоти, розбавленої 1:2.

Хід аналізу. 2,0–2,5 г добрива, зваженого з похибкою не більше 0,001 г, переносять у стакан або конічну колбу на 250–300 мл, змочують 5–10 мл води, прибавляють

50 мл кислоти, нагрівають спочатку повільно, а потім доводять до кипіння і повільно кипятять протягом 30 хв, помішуючи періодично скляною паличкою.

Після кип'ятіння розчин розбавляють вдвоє і переносять разом з осадом в мірну колбу на 250 мл, змиваючи осад зі стінок.

Після охолодження до кімнатної температури об'єм доводять водою до риски, перемішують, фільтрують. Перші порції фільтрату відкидають.

В отриманому розчині визначають вміст загального фосфору гравіметричним (магнезіальним) або фотометричним методом за жовтим фосфорнованадієвомолібденовим або за синім фосфорномолібденовим комплексом.

Вилучення засвоєного фосфору з комплексних добрив розчином трилону Б

Хід аналізу. 1 г добрива, подрібненого до проходження крізь сито діаметром 0,5 мм, зважують з похибкою не більше 0,001 г, переносять кількісно в мірну колбу, додають розчин трилону Б і екстрагують засвоювані фосфати:

1. При аналізі комплексних добрив, що містять Р, К, NPK використовують мірну колбу на 250 мл і 100 мл 0,01 М розчину трилону Б при збовтуванні 15 хв.

2. При вилученні засвоюваних фосфатів із амофосу і діамофосу з апатитового концентрату використовують мірну колбу на 500 або 250 мл і 100 мл 0,1 М розчину трилону Б при збовтуванні 15 хв.

3. Якщо аналізував амофос із магнійвмісних фосфоритів, до наважки в колбі на 500 мл добавляють 150 мл 0,2 М трилону Б нагрівають на водяній бані при $90\pm 2^{\circ}\text{C}$ протягом 15 хв.

Після екстракції фосфору об'єм розчину доводять до риски, перемішують, фільтрують, відкидають перші порції фільтрату. У фільтраті визначають засвоюванні фосфати фотометричним методом за жовтим фосфорнованадієвомолібденовим або за синім фосфорномолібденовим комплексом.

Вилучення водорозчинних фосфатів і вільної фосфорної кислоти

Хід аналізу. Наважку добрива 2 г (при визначенні водорозчинного фосфору) або 4–5 г (при визначенні водорозчинних фосфатів і вільної кислоти), зважують з похибкою не більше 0,001 г, кількісно переносять в мірну колбу на 500 мл, приливають 200 мл дистильованої води (або 400 мл відповідно наважки). Колбу щільно закривають і збовтують протягом 30 хв, доводять водою до риски, перемішують і фільтрують. Перші порції фільтрату відливають.

У фільтраті визначають водорозчинні фосфати фотометричним методом за жовтим фосфорнованадієвомолібденовим або за синім фосфорномолібденовим комплексом.

ВИЗНАЧЕННЯ КАЛІЮ В КОМПЛЕКСНИХ ДОБРИВАХ

Полуменево-фотометричний метод визначення вмісту калію в комплексних добривах

Суть методу полягає у вимірюванні інтенсивності випромінювання калію при введенні в полум'я аерозолію.

Прилади і реактиви. Полуменевий фотометр; зразковий розчин хлориду калію (1,583 г двічі перекристалізованого KCl) кількісно переносять у мірну колбу на 1 л і водою доводять об'єм після розчинення до риски. В 1 мл розчину міститься 1 мг K₂O), 2 н. розчин соляної кислоти, дистильована вода.

Хід аналізу 5 г добрива зваженого з похибкою не більше 0,001 г кількісно переносять у мірну колбу на 500 мл, прибавляють 400–500 мл води, перемішують, об'єм доводять до риски, відфільтровують. 5 мл фільтрату переносять в мірну колбу на 250 мл, додають 12,5 мл 2 н. розчину соляної кислоти, перемішують, об'єм доводять до риски. В розчині на полуменевому фотометрі визначають калій.

Одночасно будують калібрувальний графік. Для цього приготровляють шкалу зразкових розчинів: у мірні колби на 200 мл прибавляють 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл зразкового розчину з вмістом 1 мг K₂O в 1 мл, потім приливають по 2 мл 2 н. розчину соляної кислоти. Об'єм в колбах доводять до риски водою і фотометрують відносно розчину порівняння з вмістом 2 мл 2 н. розчину соляної кислоти в тому ж об'ємі.

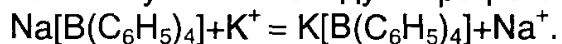
Вміст калію в перерахунку на K₂O в % розраховують за формулою:

$$K_2O = \frac{c \cdot 500 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 5};$$

де c – концентрація калію за калібрувальним графіком, мг/мл; m – маса наважки, мг; 100 – для перерахунку в %.

Визначення загального калію в комплексних добривах тетрафенілборатним методом

Суть методу заключається в осадженні калію тетрафенілборатом натрію в кислому середовищі з наступним зважуванням осаду тетрафенілборату калію:



Заважаючи іони зв'язують формаліном і трилоном Б.

Прилади та реактиви. Тигель типу ТФ ПОР-16 або тигель У-4; 0,2 н. розчин трилону Б (37,2 трилону Б зваженого з похибкою 0,1 г, розчиняють у мірній колбі місткістю 1 л, доводять до риски, перемішують і фільтрують); 3,5%-й розчин тетрафенілборату натрію (35 г тетрафенілборату з важують з похибкою не більше 0,05 г розчиняють в мірній колбі на 500 мл, доводять водою до риски і перемішують протягом 30 хв, потім фільтрують крізь фільтр "синя стрічка" діаметром 12 см у мірну колбу на 1 л, додають 10 мл 0,2 н. розчину NaOH, доводять об'єм водою до риски і залишають стояти на 3 доби; якщо розчин каламутний то його фільтрують); промивна рідина (до 100 мл води прибавляють 1,5 мл 3,5%-го розчину тетрафенілборату натрію).

Хід аналізу. 5 г добрива зважують з похибкою не більше 0,001 г переносять в мірну колбу на 500 мл, приливають 400 мл води, збовтують протягом 30 хв, доводять водою до риски, перемішують і фільтрують через фільтр "синя стрічка", перші порції фільтрату відкидають.

10 мл фільтрату переносять у стакан на 150 мл приливають 20 мл формаліну, 10 мл розчину трилону Б і в присутності 2–3 крапель фенолфталеїну нейтралізують 1 н. розчином NaOH до появи рожевого забарвлення. Розчин нагрівають до кипіння, потім при помішуванні доливають 20 мл розчину тетрафенілборату натрія, негайно охолоджують до кімнатної температури, при цьому випадає білий кристалічний осад. Після 15-ти хв відстоювання розчин з осадом фільтрують через попередньо підготовлений висушений і зважений фільтруючий тигель типу Тф ПОР-16. Осад на фільтрі промивають промивною рідиною 4–5 разів порціями по 5–6 мл, потім промивають 10–15 мл води і висушують в сушильній шафі при 120°C до сталої маси.

Вміст калію в % перерахунку на K_2O проводять за формулою:

$$K_2O = \frac{m \cdot 0,1314 \cdot 500 \cdot 100}{m_1 \cdot 10};$$

де m – маса осаду тетрафенілборату калію, г; m_1 – маса аналізуючого добрива, г; 0,1314 – коефіцієнт для перерахунку тетрафенілборату калію на K_2O .

ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВАПНЯКОВИХ І ГІПСОВИХ МАТЕРІАЛІВ

При проведенні аналізів необхідно

– *знати*:

1. Класифікацію матеріалів для вапнування та гіпсування ґрунтів.
2. Показники якості хімічних матеріалів.
3. Взаємодію хімічних меліорантів з ґрунтом.
4. Суть і хімізм методів по визначенні нейтралізуючих властивостей хімічних матеріалів.

– *уміти*:

1. Визначити потребу ґрунту в проведенні хімічної меліорації.
2. Розрізнити вапнякові і гіпсові матеріали від інших матеріалів по зовнішньому вигляду.
3. Підготувати відповідний посуд, реактиви, прилади, матеріали і виконати кількісний аналіз хімічних меліорантів.
4. Розрахувати вміст нейтралізуючої речовини у вапнякових матеріалах і визначити його норму внесення.
5. Розрахувати вміст $CaSO_4$ і норму гіпсового матеріалу для усунення надлишку натрію в ґрунті.
6. Скласти технологічну карту хімічної меліорації ґрунту.

АНАЛІЗ ВАПНЯКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

В Україні ґрунти з підвищеною кислотністю ($pH < 6$) займають близько 9 мл га, в тому числі до 8,5 мл га орних земель. Основні площі кислих ґрунтів знаходяться на Поліссі і в Лісостепу. Для нейтралізації кислотності ґрунту основним заходом є вапнування. Після внесення вапна змінюється кислотність ґрунту, підвищується насиченість його основами, покращуються агрохімічні, фізично-хімічні та біологічні властивості ґрунту. На провапнованих ґрунтах підвищується ефективність мінерольних добрив. Ефективність вапнування залежить від ступеня кислотності ґрунту, тому перш ніж розпочати вапнування, треба визначити ступінь кислотності ґрунту і потребу у вапнуванні.

Визначення потреби у вапнуванні кислих ґрунтів проводять: за гідролітичною кислотністю; за рН сольової витяжки з урахуванням гранулометричного складу ґрунту та вмісту гумусу; за ступенем насичення ґрунту основами.

Норму вапна встановлюють слідуючими методами:

- за гідролітичною кислотністю ($H \text{ CaCO}_3 = 1,5 \text{ Нг}$);
- за значенням рН (в КСІ-витяжці) з урахуванням гранулометричного складу ґрунту (за таблицями);
- за нормативами витрат CaCO_3 на зміщення значення рН на 0,1. Підраховано, що 1 т вапна (CaCO_3) зменшує значення рН на піщаних ґрунтах на 0,66, супіщаних – на 0,27, легко суглинкових – на 0,18.

Проводять вапнування ґрунтів за допомогою вапнявих матеріалів, які діляться на три групи:

- 1) тверді вапняві породи, які потребують розмелювання або обпалювання;
- 2) м'які вапнякові матеріали, які не потребують розмелювання;
- 3) відходи промисловості, які багаті на вапно.

Тверді вапняві породи містять в своєму складі різну кількість CaCO_3 і MgCO_3 , мають домішки піску і глини.

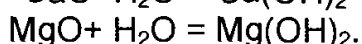
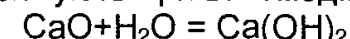
Коли вміст CaO 55–56% і до 0,9% MgO – це вапняки; при вмісті CaO 42–45% і 0,9–9% MgO – це доломітизовані вапняки; при вмісті CaO 32–30% і 18–20% MgO – це доломіти. Доломіти і доломітизовані вапняки характеризуються великою твердістю, поганим розмелюванням і погано розчиняються у воді завдяки значному вмісту MgCO_3 . Тверді вапнякові матеріали являються вихідною сировиною для виготовлення промислових вапнякових добрив – вапнякового борошна, гашеного і негашеного вапна.

Основні хімічні та фізичні властивості вапнякових матеріалів наведені в табл. 5.10.

Вапнякове і доломітове борошно отримують при розмелюванні твердих вапнякових порід, які складаються з CaCO_3 – 54% і MgCO_3 до 45,6%. Тонина помолу 0,25–0,1 мм.

Негашене вапно отримують при обпалюванні твердих вапнякових матеріалів. Складається з оксидів $\text{CaO} + \text{MgO}$.

Гашене вапно (пушонка) отримують при взаємодії з водою негашеного вапна:



По властивостях нейтралізувати кислотність ґрунту 1 т Ca(OH)_2 дорівнює 1,35 т CaCO_3 .

М'які вапнякові породи. Джерельне вапно містить 90–98% CaCO_3 , рідше 70–80%, містить значну кількість мінеральних та органічних домішок. Це рихла, пориста, розсипчаста маса сірого кольору з домішками гідроксиду заліза. Гажа (озерне вапно) містить 80–95% CaCO_3 , має мілкозернистий склад, розсипчаста, добре зберігається.

Мергель – вміст CaCO_3 25–50%, має домішки MgCO_3 та інші.

Торфотуфи – це низинні торфи, вміст CaCO_3 від 10–15% до 50–70%. Цінне торфо-вапнякове добриво рекомендують вносити на кислих ґрунтах бідних на вміст органічної речовини.

Вапнякові відходи промисловості. Дефекат – відходи цукрової промисловості, містить в своєму складі $\text{CaCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2$, а також невелику кількість N , P_2O_5 , K_2O і органічну речовину. Сухий дефекат містить 60–75% CaCO_3 ; 0,5% N ; 0,5–0,7% P_2O_5 ; 0,1–1% K_2O .

Доменні і мартенівські шлаки – відходи при виплавці чавуну і сталі, мають склад: CaO – 30–50%; SiO_2 – 12–37%, Al_2O_3 – 10–15%, MgO – 2–10%, P_2O_5 – 0,1–3,5%, S – 0,1–4,5%. Потребують попереднього розмелювання.

Сланцевий попіл – швидкодіючий вапняковий матеріал.

Белітове борошно – відходи алюмінієвої промисловості, має хімічний склад CaO – 45–50%, $\text{Na}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}$ – 2,1%, SiO_2 – 30%, Fe_2O_3 – 2,9%, Al_2O_3 – 3,4%, яких біля 95% часток.

За швидкістю дії вапнякових матеріалів на ґрунт їх можна поділити на швидкодіючі (палене вапно, гашене вапно, сланцева зола, цементний пил); середньодіючі (крейда, вапнякові туфи, озерне вапно, джерельне вапно, дефекат); повільнодіючі (вапняне борошно, доломітове борошно).

За стандартом, 85–97% вапнякового борошна має проходити крізь сито з отворами 1 мм і крізь сито з отворами 0,255 мм 55–70%.

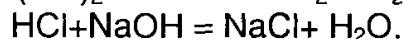
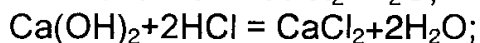
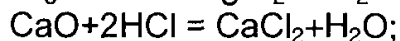
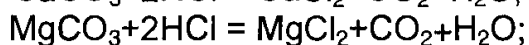
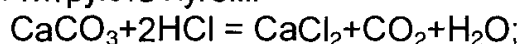
Таблиця 5.10

Характеристика вапнякових матеріалів

Назва матеріалу	Форма вапна в матеріалі	Вміст карбонатів у перерахунку на CaCO_3 , %	Вологість, %	Спосіб одержання
Крейда	CaCO_3	90–100	до 10	Розмелювання природних покладів
Вапняне борошно	CaCO_3	75–100	10–15	Розмелювання твердих вапняків
Доломітове борошно	$\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$	85–98	10–15	Розмелювання доломітизованих вапняків
Мергелі	CaCO_3 + до 5% MgCO_3	до 20	25–75	Природні поклади
Негашане і гашане вапно	CaO $\text{Ca}(\text{OH})_2$	135	–	Випалювання і наступне гашення
Вапняні туфи (джерельне вапно)	CaCO_3	75–96	до 50	Природні поклади
Торфотуфи	CaCO_3	до 80	10–70	Природні поклади
Дефекат N – 0,5% P_2O_5 – 0,5–0,7% K_2O – 0,1–1%	CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$	до 80	До 40 в сирому вигляді	Відходи цукрового виробництва
Доменні шлаки	Силікати кальцію і магнію	до 85	до 8	Відходи виплавки чавуну
Цементний пил	$\text{CaCO}_3 + \text{CaO}$	80	до 2	Відходи цементних заводів

Визначення нейтралізуючої здатності вапнякових добрив

Суть методу. Метод ґрунтується на нейтралізації вапнякових матеріалів, що містять CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO титрованим розчином соляної кислоти при нагріванні, надлишок соляної кислоти титрують лугом:



За кількістю NaOH, що пішов на титрування надлишку соляної кислоти, обчислюють вміст суми карбонатів і гідроксидів.

Обладнання та реактиви. Технохімічні терези; годинникове скло; шпатель; лійки; фільтри; водяна баня; колби на 250–300 мл; бюретка.

Хід аналізу. Відважують 1 г вапняного добрива з похибкою 0,0002 г і переносять у колбу місткістю 250 мл. Добриво змочують 5–10 мл води і повільно приливають із бюретки 25 мл 1 н. розчину HCl. Колбу закривають лійкою і повільно кип'ятять на електричній плитці до повного розкладання карбонатів кальцію і магнію. Потім гарячою водою ретельно змивають внутрішні стінки колби і доводять об'єм рідини в колбі до 100–120 мл. Додають 4–5 крапель фенолфталеїну і титрують розчин 1 н. розчином NaOH до появи стійкого рожевого забарвлення.

Вміст суми карбонатів кальцію і магнію в добриві в перерахунку на CaCO₃, в процентах, обчислюють за формулою:

$$\text{CaCO}_3 = \frac{(a \cdot T_1 - b \cdot T_2) \cdot 0,05 \cdot 100}{m},$$

де a – кількість 1 н. розчину HCl, взятого для розкладання карбонатів, мл; T_1 – поправка на титр 1 н. розчину HCl; b – кількість 1 н. розчину NaOH, витраченого на титрування залишку кислоти, мл; T_2 – поправка на титр 1 н. розчину NaOH; 0,05 – кількість CaCO₃, яка відповідає 1 мл 1 н. розчину HCl, г; 100 – для перерахунку результатів у проценти; m – маса добрива, г.

Оптимальну норму вапнякового матеріалу, необхідного для вапнування кислих ґрунтів, встановлюють за величиною гідролітичної кислотності, кількості CaCO₃ основ у матеріалі з урахуванням чутливості культури на вапнування і гранулометричного складу ґрунту.

Повну норму вапна (CaCO₃), в тоннах на 1 га, визначають за формулою:

$$\text{CaCO}_3 = H_r \cdot 1,5,$$

де H_r – величина гідролітичної кислотності, мг-екв на 100 г ґрунту; 1,5 – кількість вапна, необхідного для нейтралізації 1 мг-екв гідролітичної кислотності, т/га.

Точніше повну норму CaCO₃ (H), в тонах на 1 га, обчислюють з урахуванням глибини оранки і об'ємної маси ґрунту за формулою:

$$H = \frac{0,5 \cdot H_r \cdot S \cdot h \cdot d}{1000},$$

де 0,5 – кількість CaCO₃, необхідного для нейтралізації міліграм-еквівалента гідролітичної кислотності 1 кг ґрунту, г; H_r – гідролітична кислотність, мг-екв на 100г ґрунту; S – площа 1 га, м²; 1000 – для перерахунку в тонни.

Приклад. Гідролітична кислотність становить 3 мг-екв на 100 г ґрунту, глибина оранки 0,25 м, щільність зложення 1,35:

$$H = \frac{0,5 \cdot 3 \cdot 1000 \cdot 0,25 \cdot 1,35}{1000} = 5,06 \text{ т/га CaCO}_3.$$

АНАЛІЗ ГІПСУ

Засоленими називають ґрунти, в профілі яких концентрація легко-розчинних солей досягає 0,1–0,3%. До них належать солончаки, солонці та різні за ступенем солончакуватості і солонцюватості ґрунти.

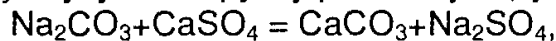
Солонцюваті ґрунти безструктурні, у вогкому стані дуже в'язкі, у сухому стані утворюють глиби, які майже не піддаються обробітку.

Негативні водно-фізичні і агрономічні властивості солонців пов'язані з наявністю в складі ґрунтового вбирного комплексу підвищеного вмісту поглинутих катіонів Na^+ , Mg^{2+} . У залежності від вмісту увібраного натрію ґрунти розподіляють так:

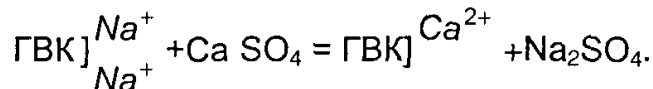
Вміст увібраного натрію (в % від ємності вбирання)	Ґрунти
до 5	Несолонцюваті
5–10	Слабкосолонцюваті
10–20	Солонцюваті
понад 20	Солонці

Для поліпшення властивостей слабкосолонцюватих ґрунтів застосовують різні заходи. Один з таких заходів є травосіяння. Значно поліпшує властивість солонцюватих ґрунтів внесення гною, компостів та інших органічних добрив у великій кількості під глибоку оранки. Для поліпшення властивості солонцюватих ґрунтів, які містять натрію понад 10% загальної ємності вбирання проводять гіпсування.

Гіпс при внесенні в ґрунт усуває з ґрунту розчинну соду згідно з рівнянням:



а також витісняє увібраний натрій з ґрунтового вбирного комплексу:



Утворена нейтральна сіль Na_2SO_4 у невеликій кількості не шкідлива для рослин. При гіпсуванні солонців (вміст натрію в яких понад 20% ємності вбирання) для позбавлення утвореного Na_2SO_4 необхідно застосувати промивання ґрунту.

Основні матеріали для гіпсування ґрунтів наведені в табл. 5.11.

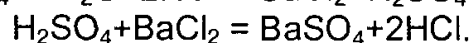
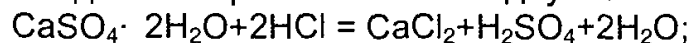
З матеріалів, які містять сполуки кальцію, використовують також вапно і хлористий кальцій. Ефективним меліорантом є сульфат заліза у вигляді залізного купоросу $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і промислових відходів. Дія залізного купоросу проявляється через сірчану кислоту, яка утворюється в ґрунті при гідролізі сульфату заліза; свіжо осажденного кальцію, що утворюється при взаємодії сірчаної кислоти з карбонатом ґрунту, і через іони заліза, які є сильними коагуляторами колоїдів. На солонцюватих ґрунтах содового засолення застосовують сірчану кислоту у вигляді відходів хімічної промисловості, яка нейтралізує високу лужність ґрунтів та активізує їхні карбонати. Цей прийом називають кислування ґрунтів.

Аналіз вмісних матеріалів

Суть методу. Аналіз матеріалів для гіпсування проводиться, щоб визначити вміст в ньому $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, і встановлення норми внесення його в ґрунт як при хімічній меліорації солонців, так і при застосуванні його як добрива.

Визначення вмісту $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в гіпсі базується на розчиненні його соляною кислотою і на осадженні в процесі реакції сірчаної кислоти хлористим барієм. Одержаний осад фільтрують, прожарюють, зважують і потім перераховують з BaSO_4 на $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Розчинення гіпсу і осадження сірчаної кислоти відбувається за такими реакціями:



В гіпсі визначають лише гігроскопічну вологу, тому висушування ведуть при температурі 100–105°C.

Таблиця 5.11

Матеріали для гіпсування ґрунтів

Назва	ГОСТ, ТУ	Хімічний склад	Нейтралізуюча здатність	Отримання
Гіпс сиромеле-ний Г	МРТУ (МСХ) 2-65 клас – А клас – Б	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	71–73	Помел природ-них покладів
Фосфогіпс Гф	ТУ 6-08 207-71	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$	70–75 2–3% P_2O_5	Відходи вироб-ництва фосфор-них добрив
Глиногіпс	ТУ 6-08 207-71	CaSO_4 +глина	60–90% 1–11% глини	Природні само-подрібнені рихлі залежі
Хлористий кальцій	–	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Для перерахування на гіпс використовують коефіцієнт 0,85	Розчинна сіль
Сірчана кисло-та	–	H_2SO_4	Для перерахунку на гіпс використовують коефіцієнт 0,75	Відходи промис-ловості
Сірчаноокисле залізо	–	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	–	Розчинна сіль
Елементарна сірка	–	S	Коефіцієнт перерахунку на гіпс 0,19	3 природних покладів

Реактиви: соляна кислота, розведена (1 об'єм HCl питомої маси 1,19 приливають до 3 об'ємів дистильованої води і перемішують); 10-% соляна кислота (237 мл HCl питомої маси 1,19 розводять до 1 мл дистильованою водою); 10-% водний розчин хлористого барію; дистильована вода, підкислена HCl (2–3 мл концентрованої HCl на 0,5 мл).

Хід аналізу. На аналітичних терезах зважують близько 1 г гіпсу або фосфогіпсу переносять у фарфорову чашку і при помішуванні склянкою паличкою приливають розведеної соляної кислоти (1:3). Потім чашку ставлять на нагрівальний прилад, накривають годинниковим склом і нагрівають до кипіння. Для остаточного осадження кремнієвої кислоти, піску, глини та інших домішок чашку переносять на водяну баню, де випарюють досуха (скло знімають і змивають дистильованою водою в чашку). Сухий залишок змочують 5–10 мл розведеної соляної кислоти (1:3), потім при помішуванні приливають 50 мл гарячої дистильованої води і фільтрують через беззольний фільтр у мірну колбу на 100 мл. Осад на фільтрі промивають гарячою водою, підкисленою HCl . Коли профільтрований розчин охолоне, його доводять до rischi дистильованою водою і перемішують. В одержаному розчині осаджують утворену в процесі реакції сірчану кислоту. Для цього 25 мл розчину переносять за допомогою піпетки в хімічний стакан на 200–250 мл, підкислюють 1,0–1,5 мл 10-процентного розчину HCl для утворення більш крупних кристалів і підігрівають до кипіння.

Одночасно в пробірці підігрівають до кипіння 3–5 мл 10%-го розчину хлористого барію, який вливають у склянку з досліджуваним розчином і продовжують кип'ятити ще 2–3 хв.

Для повного осадження іонів SO_4^{2-} склянку після приливання BaCl_2 ставлять в теплу сушильну шафу або водяну баню на 4 год. Потім перевіряють розчин на повноту

осадження. Для цього до прозорої рідини над осадом додають краплю розчину хлористого барію. Якщо муть з'являється, то потрібно повторити осадження і знову залишити в теплому місті на кілька годин.

Для фільтрування одержаного розчину готують беззольний фільтр ("синя стрічка"), а для прожарювання – чистий прожарений і зважений фарфоровий тигель. Фільтрують осад через промитий кип'ячою дистильованою водою (підкисленою HCl) фільтр.

Після перенесення всього осаду на фільтр стакана, в якому він знаходиться, кілька раз споліскують гарячою дистильованою водою, підкисленою HCl .

Промивання осаду на фільтрі провадять доти, поки в промивних водах (взятих безпосередньо з кінця лійки в чисту скляну пробірку) буде відсутній іон барію (проба з сірчаною кислотою).

Після промивання осаду його разом з фільтром переносять в таврований фарфоровий тигель, висушують у сушільній шафі, потім озолюють і прожарюють у муфельній печі при $600\text{--}700^\circ\text{C}$. При більш високій температурі сірчаноокислий барій буде розкладатись. Тигель з осадом після остаточного прожарювання (біло-сіре забарвлення) охолоджують в ексикаторі і зважують на аналітичних терезах.

Обчислюють результати аналізу за формулою:

$$x = \frac{[a - (b + c)] \cdot 0,4114 \cdot 1,7922 \cdot 100 \cdot 100}{n(100 - y)},$$

де x – вміст $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в досліджуваному добриві (в %); a – маса тигля з осадом BaSO_4 після прожарювання г; b – маса порожнього тигля г; c – маса золи фільтра г; 0,4114 – кількість грамів SO_4^{2-} , яка відповідає 1 г BaSO_4 ; 1,7922 – кількість грамів $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що відповідає 1 г SO_4 ; n – наважка добрива в грамах, взятого для осадження сірчаної кислоти. Так, наприклад, наважка добрива становила 1 г, загальний об'єм фільтрату після розчинення гіпсу – 100 мл, а для осадження взято лише 25 мл, то

наважка становитиме $\frac{125}{100} = 0,25$ г; $\frac{100}{100 - y}$ – коефіцієнт перерахунку на абсолютно суху речовину; y – гігроскопічна волога (в %).

Користуючись даними аналізу, можна зробити розрахунок норми гіпсу, необхідної для гіпсування солонцюватих ґрунтів.

Якщо потрібно внести 15 т $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, добриво, яке є в господарстві, містить 75% діючої речовини, то фактична норма добрива становитиме:

$$x = \frac{100 \cdot 15}{75} = 20 \text{ т}.$$

Норма гіпсу встановлюється за кількістю увібраного натрію і обчислюється за рівняннями:

$$\text{норма } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ в т/га} = 0,086 \cdot (Na - 0,05 T) h d,$$

де Na – вміст увібраного натрію в міліеквівалентах на 100 г ґрунту; 0,086 – міліеквівалент $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в г; T – ємність вбирання в мілі-еквівалентах на 100 г ґрунту; h – глибина орного шару в см; d – об'ємна маса солонцюватого горизонту.

Обчислювати норми гіпсу можна і за такою спрощеною формулою:

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2,86(Na - 0,05 T),$$

де 2,86 – кількість тон гіпсу (100%), необхідного для усунення лишку увібраного натрію на 1 га орного шару; Na – вміст увібраного натрію в мілі-еквівалентах на 100 г ґрунту; T – ємність вбирання в мілі-еквівалентах на 100 г ґрунту.

Для здійснення хімічної меліорації ґрунту необхідно розробити фінансово-кошторисну документацію, де встановлюють всі витрати, пов'язані із проведенням робіт по внесенню хімічних меліорантів (табл. 5.12).

Розробляє цю пропозицію та розраховує норму хімічних меліорантів (табл. 5.13) Центр родючості ґрунтів, що знаходиться в кожній області. Існують дві технологічні схеми проведення комплексу робіт з хімічної меліорації.

За першою технологічною схемою хімічні меліоранти складують на краю поля, а потім навантажують у розкидачі і розсівають по полю.

За другою технологічною схемою всі види хімічних меліорантів привозять із заводу автосамоскидами або із залізничної станції. На полі перевантажують у розкидачі, якими розсівають матеріали. Якість роботи контролює агроном та спеціаліст із Центру охорони родючості ґрунтів.

Вартість складання проектнокошторисної документації по господарству (табл. 5.12, 5.13).

Таблиця 5.12

Кошторисно-фінансовий розрахунок на внесення хімічних меліорантів
по _____ району області на _____ 20 р.

№	Село, бригада (відділок)	№ №		Площа, га	Необхідно хімічних меліорантів, фізична маса		Вартість хімічних меліорантів, грн.		Витрати, грн.						Всього витрат, грн.	На 1 га
		Сівозміни	Поля		на 1 га	всього	1-ї тонни	всього	на перевезення		на навантаження		На внесення			
									1-ї тонни	всього	1-ї тонни	всього	1-ї тонни	всього		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17

Таблиця 5.13

Розрахунки норм хімічних меліорантів
в господарстві _____ району області
Вид меліоранту _____

Назва села	Номера бригад, сівозмін, полів				Площа поля, га		Гранулометричний склад ґрунту	Показники реакції		Потреба чистого CaCO_3 , CaSO_4	Норма внес. меліоранту, т/га фіз. маси		Під яку культуру	Час внесення
	БР	с-на	поле	урочище	всього	в. т. ч. вапнується, гіпсується		рН ґрунтового середовища	на 1 га		всього			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	

Запроектована площа _____ га
Вартість складання ПКД всього _____ грн

РОЗДІЛ 6. АНАЛІЗ ОРГАНІЧНИХ ДОБРИВ ТА ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ

При виконанні роботи необхідно

– *знати*:

1. Значення органічних добрив у підвищенні продуктивності сільськогосподарських культур, родючості ґрунтів і розвитку альтернативного напрямку землеробства.
2. Види органічних добрив, їх характеристику, вміст у них води і сухої речовини, хімічний склад основних видів органічних добрив.
3. Суть методів визначення вмісту елементів живлення, методики розрахунків і особливості використання органічних добрив під сільськогосподарські культури.

– *уміти*:

1. Правильно вибрати метод аналізу по визначенню загальних і доступних форм поживних речовин в органічних добривах.
2. Підготувати відповідно посуд, матеріали, реактиви і вміти користуватися ними.
3. Визначити вид і якість органічних добрив.
4. Розрахувати масову долю амонійного азоту і визначити, яка кількість його надходить на гектар поля з певною нормою гною.
5. Скласти технологічну карту внесення органічних добрив.

Загальні вимоги до методів аналізу

Пробу органічного добрива, що надійшла в лабораторію для аналізу, реєструють у лабораторному журналі, зазначаючи: номер проби; дату відбирання проби; дату надходження проби; вид добрива; місце відбирання; масу проби; спосіб зберігання добрива; масу добрива, від якого відібрано пробу.

Пробу твердого органічного добрива масою не менше, ніж 1 кг подрібнюють механічно, старанно перемішують і розподіляють на рівній поверхні шаром завтовшки не більше 1 см. З п'яти точок проби лопаткою або шпателем відбирають 0,5 кг органічного добрива, яке використовують для аналізу.

Пробу рідкого органічного добрива об'ємом не менше, ніж 1 л перемішують за допомогою лабораторної мішалки і відбирають з трьох шарів порції по 150–200 мл кожна, перемішують їх і використовують для аналізу.

Пробу органічного добрива з вихідною вологістю зберігають у холодильнику не більше 1 місяця в поліетиленовому пакеті або в склянці з притертою пробкою при температурі не вище 10°C з додаванням для консервації 3 мл толуолу, змішаного з добривом.

Після визначення масової частки води наважки органічного добрива подрібнюють на лабораторному млинку або у фарфоровій ступці, просіюють крізь сито з діаметром отворів 1 мм до повного проходження, вміщують у поліетиленові пакети або бюкси.

Підготовлений так залишок наважки використовують для наступного аналізу. Сухий залишок наважки органічного добрива допускається зберігати і використовувати для повторного аналізу не більше двох років.

Відбір зразків рідких органічних добрив (рідкий гній, сеча, гноївка, стоки тваринницьких комплексів). Добриво спочатку перемішують за допомогою насоса або іншим способом, масу відбирають у літрові банки, наливають 1 мл толуолу, закривають і прикріплюють етикетку.

Відбір зразків напіврідких органічних добрив. Конусним щупом з двох протилежних сторін гноєсховища на відстані 20 см від поверхні, 1 м від боків і середини шару добрива відбирають зразки і перемішують. Потім відбирають середній зразок масою 1 кг, переносять у банки, наливають 1 мл толуолу, закривають і прикріплюють етикетку.

Загальні форми азоту, фосфору і калію в органічних добривах допускається визначати послідовно в одній наважці.

Для приготування розчинів використовують дистильовану воду і реактиви кваліфікації ч. д. а.

Реактиви зважують з точністю до 0,001 г.

Розчини реактивів, що застосовуються в аналізі, повинні бути прозорими, без осаду.

Розчини порівняння готують з одного розчину, відмірюючи різні його об'єми однією мірною посудиною.

Розчини реактивів додають у розчини порівняння, контрольні та аналізовані розчини у послідовності, вказаній у методиці, старанно перемішуючи їх після добавлення кожного реактиву.

Об'єм бюретки не повинен перевищувати об'єм розчину, що використовується під час титрування, більше ніж у 5 разів.

При надходженні в лабораторію окремих проб органічних добрив (від 1 до 4) для кожної проби проводять по два паралельні визначення. За результат аналізу беруть середнє арифметичне результатів цих визначень.

При надходженні партій проб однотипних органічних добрив (5 і більше) для кожної проби проводять одне визначення.

Для контролю результатів аналізу відбирають кожну десятку пробу (але не менше 1) і для кожної з них проводять по два паралельні визначення. Якщо допустимі розбіжності результатів двох паралельних визначень не перевищують значень, зазначених у відповідній методиці при надійній ймовірності $P = 0,95$, результат одного визначення кожної проби вважають остаточним.

Правильність результатів аналізу контролюють за допомогою стандартних зразків, близьких за складом до аналізованих добрив, або методом домішок.

Результат аналізу подають у відсотках, заокруглюючи до десятих часток при визначенні вмісту загальних форм азоту, фосфору і калію і до сотих часток при визначенні масової частки золи, вологи і сухого залишку.

Результат аналізу органічних добрив, що перебувають у сухому стані, можна перерахувати на стан добрива з вихідною вологістю шляхом множення на коефіцієнт K , який визначають за такою формулою:

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

де x – масова частка вологи, %.

Результат аналізу органічних добрив з вихідною вологістю можна перерахувати на сухий стан множенням на коефіцієнт K_1 , який визначають за формулою:

$$K_1 = \frac{100}{100 - x}.$$

Визначення масових часток води і сухого залишку

Відбирання проб проводять за стандартом з таким доповненням: з проби, підготовленої для аналізу, після ретельного перемішування не менше, ніж із п'яти точок відбирають наважки масою по 15–20 г для визначення масової частки води, 150–200 г – для визначення масової частки сухого залишку. Зважування проводять з точністю до 0,1 г.

Обладнання. Сушильна електрична шафа типу ШС-40 або інший аналогічний пристрій, що забезпечує сталу температуру нагрівання 105–110°C з похибкою не більше 2°C; лабораторні терези 4-го класу точності з границею зважування 500 г; випарювальні фарфорові чашки № 1–4 для визначення масової частки води і № 5–6 для визначення масової частки сухого залишку; алюмінієві бюкси з кришками висотою 40 і діаметром 50 мм для визначення масової частки води; водяна баня типу БКЛ або іншого типу; лабораторна мішалка типу ЛМ або іншого типу; скляна паличка; склянки для зважування.

Хід аналізу. Визначення масової частки води. Наважку добрива вміщують у попередньо висушену до сталої маси і зважену з точністю до 0,1 г фарфорову чашку або бюкс, ставлять у сушильну шафу, попередньо нагріту до температури 105–110°C і сушать протягом 5 год. Потім чашку або бюкс виймають із сушильної шафи, охолоджують на повітрі протягом 30 хв, зважують. Кожне наступне зважування проводять після висушування чашки з наважкою протягом 20 хв і охолодження.

Аналіз вважається закінченням, якщо розбіжність результатів двох останніх зважувань не перевищує 0,1 г.

Визначення масової частки сухого залишку. Наважку органічного добрива вміщують у фарфорову чашку, ставлять у водяну баню і випарюють досуха при періодичному перемішуванні скляною паличкою. Потім чашку переносять у попередньо нагріту сушильну шафу і висушують при температурі 105–110°C до сталої маси. Перше зважування проводять через 1 год, повторне через 30 хв. Щоразу перед зважуванням чашку з наважкою охолоджують на повітрі протягом 30 хв.

Аналіз вважається закінченим, якщо розбіжність результатів двох останніх зважувань не перевищує 0,1 г.

Масову частку сухого залишку добрива визначають за формулою:

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

де m_1 – маса чашки із скляною паличкою та сухим залишком, г; m_2 – маса чашки зі скляною паличкою, г; m – маса наважки добрива, г.

Масову частку води обчислюють за формулами:

$$x = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100; \quad x_1 = 100 - x,$$

де m_1 – маса чашки (бюкса) з наважкою добрива до висушування, г; m_2 – маса чашки (бюкса) з наважкою добрива після висушування, г; m – маса наважки добрива, г; x – масова частка сухого залишку, %.

Граничні значення похибок визначення масової частки води при надійній ймовірності $P = 0,95$ не повинні перевищувати: $\pm 0,3$ – при масовій частці води до 30%; $\pm 0,8$ – від 30 до 70%; $\pm 0,9$ – від 70 до 92%; $\pm 0,9$ –1,0 – понад 92%.

Визначення масової частки золи

Відбирання проб проводять за стандартом з таким доповненням: масову частку золи визначають у сухому залишку наважки після визначення масової частки вологи. Після ретельного перемішування сухого залишку наважку для аналізу відбирають не менше, ніж із 5 точок. Маса наважки має бути 3 г. Зважування проводять з точністю до 0,001 г.

Обладнання. Муфельна піч, що забезпечує сталу температуру нагрівання до 1000°C; лабораторні терези 2-го класу точності з границею зважування 200 г; щипці тигельні.

Хід аналізу. Наважки сухого органічного добрива вміщують у заздалегідь прожарені в муфельній печі при температурі 800°C до сталої маси і зважені з точністю до 0,001 г фарфорові тиглі, останні вміщують у холодну муфельну піч, поступово доводячи температуру до 800°C, і прожарюють при цій температурі протягом 2 год.

Тиглі із зольним залишком охолоджують у відкритій замкнутій печі, а потім в ексикаторі протягом 30 хв, після чого зважують з точністю до 0,001 г.

Кожне наступне зважування проводять після озолення протягом 1 год та охолодження протягом 30 хв.

Аналіз вважається закінченим, якщо розбіжність результатів двох останніх зважувань не перевищує 0,01 г.

Масову частку золи визначають за формулою:

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

де m_1 – маса тигля з наважкою після озолення, г; m_2 – маса тигля, г; m – маса наважки добрива, г.

Граничні значення похибок визначення масової частки золи при надійній ймовірності $P \approx 0,95$ не повинні перевищувати: $\pm 0,3$ – при масовій частці золи від 5 до 12%; $\pm 0,5$ – від 12 до 20%; $\pm 1,0$ – понад 20%.

Визначення загального азоту, фосфору і калію у гної, торфі, компостах, органічних відходах і стоках тваринницьких комплексів

Щоб визначити загальний азот, фосфор та калій в органічних добривах, застосовують їх мокре озолення. Органічні добрива, які містять азот у нітратній формі, озолують у присутності фенолу.

Прилади і реактиви. Колба К'ельдаля, фенолсірчана кислота (40 г фенолу розчиняють у концентрованій H_2SO_4 густиною 1,84 г/см³ і доводять об'єм до 1 л цією самою кислотою); концентрована сірчана кислота; селен; мідний купорос; хлорна кислота; цинковий пил.

Хід аналізу. Озолення твердого гною, компостів, торфу, органічних відходів. У фарфоровій чашці відважують 10 г добрива, загортають його в беззольний фільтрувальний папір і переносять у колбу К'ельдаля місткістю 250–500 мл. Фарфорову чашку після перенесення добрива ретельно витирають шматочками фільтрувального паперу і кладуть їх у ту саму колбу К'ельдаля. При озоленні тваринницьких стоків беруть 10–15 мл стоків і переносять у колбу К'ельдаля. У колбу обережно приливають 30 мл фенолсірчаної кислоти і залишають на 30 хв для охолодження. Після охолодження ста-

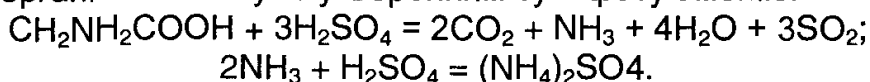
ранно перемішують добриво з кислотою і вносять 2–3 г цинкового пилю і ставлять для озолення. Спочатку колбу нагрівають на слабкому вогні, а потім кип'ятять. Коли розчин у колбі набуде червонуватого забарвлення, колбу знімають з вогню, додають каталізатор (селен 0,1 г або 0,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, або 1–2 мл хлорної кислоти) і кип'ятять до повного знебарвлення розчину. Знебарвлений розчин кількісно переносять у мірну колбу місткістю 100 мл і доводять об'єм водою до риски. При озоленні сполуки азоту добрив переходять в амонійну форму, органічні сполуки фосфору мінералізуються. У розчині вони перебувають у вигляді ортофосфорної кислоти та її солей. У розчин легко переходять сполуки калію, утворюючи солі сірчаної кислоти.

Сухе озолення гною, компостів та торфу здійснюють подібно озоленню рослинного матеріалу, як було описано вище.

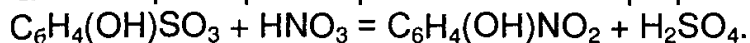
У розчині після мокрого озолення органічних добрив визначають загальний азот, фосфор і калій. У розчині після сухого озолення визначають фосфор, калій та інші зольні елементи.

Визначення загального азоту

Суть методу. Органічні сполуки азоту, а при наявності й нітрати, переводять в амонійну форму озоленням гною фенолсірчаною кислотою в присутності каталізаторів (селену, CuSO_4 , хлорної кислоти). Під дією сірчаної кислоти в амонійну форму переходить тільки азот органічних сполук з утворенням сульфату амонію:



Фенолсірчана кислота перетворює нітратний азот в нітрофенол:



Нітрофенол відновлюється воднем, який утворюється в результаті добавляння цинкового пилю, до амінофенолу:



Амінофенол під дією сірчаної кислоти переходить в аміак, який з сірчаною кислотою утворює сульфат амонію. Потім аміак з лужного розчину відганяють і зв'язують титрованим розчином сірчаної кислоти. За кількістю сірчаної кислоти, витраченої на зв'язування аміаку, визначають вміст азоту в добриві.

Прилади і реактиви. Прилад К'ельдаля або Серенєва, 0,05 н. розчин сірчаної кислоти, 50%-й і 0,05 н. розчин їдкого натрію, реактив Несслера.

Хід аналізу. Готують прилад К'ельдаля до роботи. У приймальну колбу вливають 50 мл 0,05 н. розчину H_2SO_4 , додають 3–4 краплі метилового червоного і занурюють кінець трубки холодильника в розчин.

Озолений матеріал кількісно переносять у відгінну колбу, обережно циліндром приливають 100–150 мл 40%-го розчину NaOH . Верхня частина шийки колби не повинна змочуватися. Розчин у колбі має бути лужним. Після доливання лугу у відгінну колбу її швидко приєднують до краплєвловлювача і дистилують аміак. Під час відгонки аміаку стежать за тим, щоб розчин не затягувало у холодильник. Кінець відгонки визначають за допомогою реактиву Несслера. Для цього трубку холодильника ополіскують дистильованою водою в приймальну колбу, набирають у пробірку 1–1,5 мл дистилату і добавляють краплю реактиву Несслера. Якщо розчин залишиться безбарвним, то відгонку аміаку закінчено.

Залишок сірчаної кислоти відтитрують 0,05 н. розчином NaOH. Перед титруванням розчин рекомендується прокип'ятити для видалення вугільної кислоти. Паралельно в аналогічних умовах визначають азот у реактивах.

Вміст загального азоту (N) в добриві, в процентах на сиру масу, обчислюють за формулою:

$$N = \frac{(V - V_1) \cdot 0.007 \cdot 100}{m},$$

де V – об'єм точно 0,05 н. розчину H_2SO_4 , взятого для поглинання аміаку, мл; V_1 – об'єм 0,05 н. розчину NaOH, витраченого на титрування залишку H_2SO_4 в досліджуваній пробі, мл; 0,007 – кількість азоту, що відповідає 1 мл точно 0,05 н. розчину сірчаної кислоти, г; m – розрахункова маса добрива, г; 100 – для перерахунку в проценти.

Визначення загального фосфору фотометричним методом

Суть методу полягає в утворенні фосфорно-молібденового комплексу з наступним його відновленням до молібденової сині і визначенням оптичної густини на фотоелектроколориметрі.

Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, розчин молібдату амонію й хлориду олова (II), зразковий розчин дигідрофосфату калію, 1%-й розчин соди, β-динітрофенол.

Хід аналізу. 5–20 мл озолоного розчину переносять у мірну колбу місткістю 100 мл, додають 1–2 краплі індикатора β-динітрофенолу і нейтралізують 1%-м розчином соди до появи жовтого забарвлення. Потім доливають по краплях слабкий розчин сірчаної кислоти до зникнення жовтого забарвлення. Розчин розбавляють водою до 85–90 мл, приливають 4 мл розчину молібдату амонію, збовтують і додають 6 крапель розчину хлориду олова (II). Розчин збовтують, об'єм доводять водою до риски і через 15 хв фотометрують.

Вміст фосфору обчислюють за допомогою калібрувального графіка. Для цього готують шкалу зразкових розчинів. У десять мірних колб місткістю 100 мл приливають 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 20, 25 мл зразкового розчину. Об'єм доводять водою до 85–90 мл. Потім приливають 4 мл розчину молібдату амонію, збовтують, додають 6 крапель розчину хлориду олова (II). Розчин збовтують і об'єм доводять водою до риски. Потім через 15 хв розчин фотометрують, але не пізніше, ніж через 30 хв проти розчину порівняння, використовуючи червоний світлофільтр.

Знаючи вміст фосфору (P_2O_5) й оптичну густину розчинів, будують калібрувальний графік. Вміст фосфору (P_2O_5) в добриві, в процентах на сиру масу, обчислюють за формулою:

$$P_2O_5 = \frac{a \cdot 100}{m},$$

де a – кількість P_2O_5 , знайдена за калібрувальним графіком, мг; m – розрахункова маса добрива, г; 100 – для перерахунку в проценти.

Вміст фосфору після озолення можна також визначати диференціальним фотометричним методом за жовтим фосфорнованадієвомолібденовим комплексом.

Визначення загального калію

Суть методу. У розчинах, добутих після сухого або мокрого озолення, калій визначають за допомогою полуменевого фотометра.

Прилади та реактиви. Полуменевий фотометр, зразковий розчин хлориду калію.

Хід аналізу. Щоб визначити концентрацію калію в розчині добрива, готують шкалу зразкових розчинів. Для цього в дев'ять мірних колб місткістю 150 мл вливають із бюретки 0,5; 1, 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20; 25 мл зразкового розчину KCl. Об'єм в колбах доводять водою до риски, перемішують і фотометрують. Знаючи вміст калію в зразкових розчинах і покази шкали гальванометра, будують калібрувальний графік.

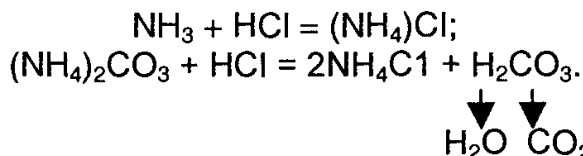
Розчин добрива після озолення вводять у полум'я полуменевого фотометра і записують покази гальванометра. Вміст калію в добриві, в процентах на сиру масу, обчислюють за формулою:

$$K_2O = \frac{a \cdot V \cdot 100}{1000 \cdot m},$$

де a – кількість калію (K_2O), знайдена за калібрувальним графіком, мг/л; V – загальний об'єм розчину після мокрого озолення, мл; 100 – для перерахунку в проценти; m – маса наважки добрива, мг; 1000 – для перерахунку концентрації калію (K_2O) в мілілітри.

Визначення амонійного азоту в органічних добривах фотометричним методом за І. Ромашкевичем

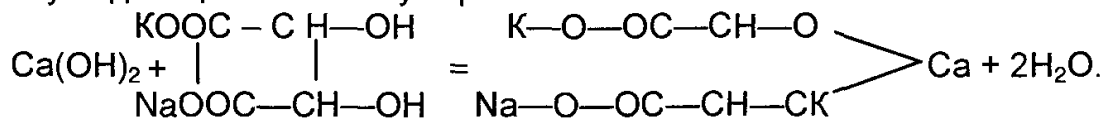
Суть методу. Аміак і амонійний азот витісняється із органічних добрив і одночасно зв'язується 0,05 н. розчином соляної кислоти:



Кількісно амонійний азот визначають фотометричним методом з реактивом Несслера:



В результаті реакції утворюється комплексна сполука жовтого кольору – йодид меркурамонію. Інтенсивність забарвлення якої в певних межах прямо пропорційна концентрації амонію в розчині. Застосування 0,05 н. розчину HCl при витісненні амонію не викликає гідролізу азотовмісних органічних сполук добрив і тому не завищує результатів аналізу. Присутність у розчині іонів кальцію і магнію заважає визначенню амонію, внаслідок утворення осаду з реактивом Несслера та помутніння розчину. Їх зв'язують у недисоційовані сполуки розчином сегнетової солі:



Прилади та реактиви. Фотоелектроколориметр, 0,05 н. розчин соляної кислоти, реактив Несслера, 50%-й розчин сегнетової солі, зразковий розчин хлориду амонію.

Хід аналізу. У фарфоровій чашці зважують 10 г органічних добрив, кількісно переносять у колбу місткістю 300 мл, приливають 200 мл 0,05 н. розчину HCl і збовтують 30 хв. Розчин фільтрують крізь складчастий фільтр. Перші каламутні порції фільтрату відкидають. 30 мл прозорого фільтрату переносять у мірну колбу місткістю 250 мл, доводять дистильованою водою до риски і добре перемішують. Із цієї колби беруть 10–

15–25 мл розчину в мірну колбу місткістю 100 мл, доливають до об'єму 80–90 мл дистильованою водою і перемішують. Приливають 4 мл 25%-го (або 2 мл 50%-го) розчину сегнетової солі, перемішують, додають 2 мл реактиву Несслера, доводять до риски водою і вміст кілька разів збовтують. Забарвлений розчин через 15 хв фотометрують проти розчину порівняння. Одночасно готують шкалу зразкових розчинів і потім будують калібрувальний графік.

Вміст амонійного азоту (NH_4) в органічних добривах, в процентах на сиру речовину, обчислюють за формулою:

$$\text{NH}_4 = \frac{a \cdot 100}{m},$$

де a – кількість амонійного азоту, визначена за калібрувальним графіком, мг; 100 – для перерахунку в проценти; m – розрахункова маса добрива, мг.

Одночасне визначення загального вмісту вуглецю і азоту в органічних відходах АПК методом Анстета в модифікації Пономарьової і Ніколаєвої

Органічні відходи відрізняються значним вмістом органічної речовини неоднорідного, грубодисперсного складу, особливо за низького ступеня мінералізації. Тому методи, розроблені для мінеральних ґрунтів, є не зовсім придатними і потребують відповідних змін.

Розроблені В.В. Пономарьовою і Т.А. Ніколаєвою (1959, 1961) методи можуть застосовуватися при аналізі не лише відходів з високим вмістом органічної речовини, а й, наприклад, лісових підстилок, рослинних компостів, торфу та т.п.

Суть методу. В основу цього визначення покладений метод французького ґрунтознавця-агрохіміка Анстета, запропонований ним для швидкого визначення в ґрунтах співвідношення C:N. Суть метода полягає в окисленні наважки речовини, яка містить від 50 до 100 мг органічного C, сірко-хромовою сумішшю з концентрацією 3,0 н по CrO_3 за співвідношення $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$, відповідно 3:2. В оригінальному методі Анстета описана ним техніка окислення органічної речовини небезпечна для аналітика і небездоганна по точності отриманих результатів. Анстет рекомендує додавати до наважки речовини 20 мл 17%-ного водного розчину CrO_3 , а потім 30 мл концентрованої H_2SO_4 . При цьому відбувається миттєве сильне розігрівання окислювальної суміші і бурний розклад органічної речовини, що обумовлює розбризкування речовини в колбі, а іноді супроводжується її розривом. Для того щоб запобігти цьому, В.В. Пономарьова і Т.А. Ніколаєва рекомендують попередньо готувати великий запас охолодженої суміші із двох об'ємів 12%-ного водного розчину CrO_3 і одного об'єму концентрованої H_2SO_4 і додавати до наважки речовини 30 мл цієї суміші, а потім 20 мл концентрованої H_2SO_4 . За цього відбувається дуже слабке, безпечне розігрівання суміші. Концентрація CrO_3 в окислювальній суміші дещо зменшена з метою збільшення точності цього об'ємного методу.

Реактиви. Сірко-хромова суміш (два об'єми 12%-ного водного розчину CrO_3 перемішують з одним об'ємом концентрованої H_2SO_4 ; суміш охолоджують до кімнатної температури); концентрована H_2SO_4 ; 0,2 н. сіль Мора; індикатор-фенілантранилова кислота; 50%-ний розчин NaOH ; гранульований цинк або цинковий пил; титрований розчин 0,01 н. H_2SO_4 ; титрований розчин 0,01 н. NaOH ; індикатор (100 мл метилрота + 50 мл метиленблау).

Хід аналізу. Наважку до аналізу беруть залежно від вмісту в обстежуваному матеріалі золи, а відповідно:

Зола, %	Наважка, г
< 10	0,20
10 – 25	0,20 – 0,25
25 – 50	0,25 – 0,40
50 – 75	0,40 – 0,75

Наважку сухих відходів (пропущену через сито з діаметром 0,25 мм) беруть на аналітичні ваги і переносять у конусовидну колбу на 200–250 мл із термостійкого скла. Для рівномірного кипіння окислювальної суміші до наважки додають небагато (на кінчик ножа) прокаленої пемзи або лісового ґрунту. Потім додають дуже точно із бюретки зі скляним краном 30 мл сірко-хромової суміші (реактив І) і 20 мл концентрованої H_2SO_4 із іншої бюретки або із мірного циліндра на 25 мл. Більша точність об'єму при додаванні H_2SO_4 не обов'язкова, але необхідна висока точність об'єму при додаванні титрованого розчину сірко-хромової суміші. Дуже важливо завжди дотримуватися однакової, малої швидкості стікання із бюретки хромової суміші. Ми рекомендуємо для цього використовувати секундомір: 30 мл суміші спускати рівномірно із бюретки приблизно за 3 хв, регулюючи швидкість падіння краплин.

Після цього колбу накривають маленькою воронкою (як холодильник), вміст її обережно перемішують і по закінченню бурного розкладу органічної речовини колбу ставлять на завчасно розігріту етернітову плитку або піщану баню; вміст її доводять до кипіння і помірно кип'ятять 5 хв за секундоміром або піщаному годиннику. Не слід приймати за початок кипіння інтенсивне виділення дрібних бульбашок вуглекислого газу, яке проходить ще до кипіння. Кипіння суміші починається тоді, коли на її поверхні з'являються великі бульбашки газу.

Після охолодження вміст колби обережно переносять за допомогою води із промивалки в мірну колбу на 250 мл. Після остаточного охолодження рідину доводять в колбі до мітки і дуже добре перемішують. З отриманого об'єму рідини піпеткою дві порції по 25 мл на титрування сіллю Мора (фенілантраніловою кислотою) для визначення органічного С по окислюванню і дві порції по 50 мл для відгонки аміаку і визначення N. Відгонку аміаку проводять з 25 мл 50%-ною NaOH і кусочком гранульованого цинку або цинковим пилом. У приймальну колбу наливають 25 мл 0,01 н. H_2SO_4 . Надлишок кислоти відтитровують 0,01 н. NaOH з індикатором метилрот + метиленблау. При низькому вмісту в аналізованій речовині для відгонки NH_3 краще взяти не 50, а 100 мл розчину і відповідно 50 мл 50%-ної NaOH .

Відповідно в таких же умовах проводять холостий аналіз для встановлення співвідношення між сірко-хромовою сумішшю і сіллю Мора, з одного боку, і розчином 0,01 н. H_2SO_4 і 0,01 н. NaOH при визначення N – з другого.

Результати визначення С і N вираховують у процентах на суху масу аналізованої речовини. Визначений вміст N множать на коефіцієнт 1,03 з врахуванням того, що за цього методу мінералізується в середньому 97% N.

Вміст органічного С вираховують за формулою:

$$C, \% = \frac{(a - b) \cdot n \cdot 0,003 \cdot 10}{p} \cdot 100,$$

де a – кількість мл солі Мора, витраченої на титрування хромової суміші в холостому досліді; b – кількість мл солі Мора, витраченої на титрування надлишку хромової суміші у варіанті з органічним матеріалом; n – нормальність розчину солі Мора, встанов-

лена по її титруванню 0,05 н. розчином перманганату; 0,003 – грамове значення 1 мг-екв. вуглецю; 10 – перевідне число із зразка, взятого для титрування, на весь об'єм рідини після окислення С; p – наважка органічного матеріалу в грамах, взята для аналізу; 100 – множник для перерахунку результатів аналізу на 100 г органічного матеріалу.

Вміст органічного N вираховують за формулою:

$$N, \% = \frac{(a - b) \cdot n \cdot 0,014 \cdot 5 \cdot 100 \cdot 1,03}{p},$$

де a – кількість мл NaOH, витраченої на титрування сірчаної кислоти в холостому досліді; b – кількість мл NaOH, витраченої на титрування надлишку сірчаної кислоти у варіанті з органічним матеріалом; n – нормальність розчину NaOH; 0,003 – грамове значення 1 мг-екв. азоту; 5 – перевідне число із зразка, взятого для відгонки аміаку, на весь об'єм рідини після спалення органічного матеріалу; p – наважка органічного матеріалу, г; 100 – множник для перерахунку результатів аналізу на 100 г органічного матеріалу; 1,03 – коефіцієнт для перерахунку результатів аналізу, введений з урахуванням неповної мінералізації азоту при даному досліді.

Визначення коефіцієнта гуміфікації органічної речовини відходів за методом Пономарьової і Ніколаєвої

Метод заснований на тому, що в гуміфікованій органічній речовині азот знаходиться в хімічному зв'язку з гумусовими речовинами, тоді як в незмінених рослинних рештках він входить в складу білків, амінокислот і інших речовин первинної рослинної породи. Останні здатні переходити в 0,1 н. NaOH – витяжку, яка є основним розчинником гумусових речовин. Тому речовини, добуті 0,1 н. NaOH-витяжкою не завжди можна рахувати гуміфікованої. Емпіричним шляхом В.В. Пономарьова і Т.А. Ніколаєва визначили, що в добре гуміфікованих органічних відходах співвідношення С:N в 0,1 н. NaOH-витяжки майже співпадає з співвідношенням С:N в негуміфікованих відходах; в слабогуміфікованих відходах воно значно вужче, ніж в рослинних рештках в цілому, так як в цю витяжку переходять переважно продукти розкладу білкових речовин, а безазотисті речовини (геміцелюлози, клітковина і ін.) слабше переходять лужний розчин. Чим більше С:N в 0,1 н. NaOH-витяжки відхиляється від С:N рослинних решток в цілому, тим менший ступінь гуміфікації речовин, перехідних в 0,1 н. NaOH-витяжку. В зв'язку з цим була запропонована слідуюча формула для визначення ступеню гуміфікації органічних речовин відходів:

$$K = \frac{C}{a + b} \cdot 2,$$

де K – умовний коефіцієнт гуміфікації органічного матеріалу; C – вуглець 0,1 н. NaOH-витяжки після декальціювання в % до загального С органічного матеріалу; a – співвідношення С:N в органічному матеріалі; b – співвідношення С:N в 0,1 н. NaOH-витяжки після декальціювання.

Постійний умовний множник 2 введений тому, що в 0,1 н. NaOH-витяжку переходить приблизно біля половини гумусових речовин; інша половина знаходиться в формі більш стійких сполук.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лісовал А.П., Давиденко У.М., Мойсеєнко Б.М. Агрохімія. Лабораторний практикум. 2-ге вид., перероб. і допов. – К.: Вища школа, 1994. – 335 с.
2. Агрохимия: Учебник / И.Р. Вильдфлуш, С.П. Кукреш, В.А. Ионас и др. – 2-е изд., доп. и перераб. – Минск: Ураджай, 2001. – 488 с.
3. Агрохімія: Підручник / М.М. Городній, С.І. Мельник, А.С. Маліновський та ін. – К.: ТОВ “Алефа”, 2003. – 778 с.
4. Минеев В.Г. Практикум по агрохимии. – М.: Из-во Московского у-та, 2001. – 687 с.
5. Добрива та їх використання: Довідник / І.У. Марчук, В.М. Макаренко, В.Є. Розстальний, А.В. Савчук. – К.: ТОВ “Компанія” “Юнівест Маркетинг”, 2002. – 249 с.
6. Городній М.М., Копілевич В.А., Сердюк А.Г., Каленський В.П. Агрохімічний аналіз. – К.: Вища школа, 1995. – 319 с.
7. Городній М.М., Козлов М.В., Бідзіля М.І. Агрохімічний аналіз. – К.: Вища школа, 1972. – 268 с.
8. Методи агрохімічних досліджень: Практикум / А.П. Лісовал – К.: Видавничий центр НАУ, 2001. – 247 с.
9. Методи визначення показників якості рослинницької продукції / О.М. Гончар, А.В. Андрущенко, А.В. Пількевич та ін. – К.: Алефа, 2000. – 144 с.
10. Наукове забезпечення сталого розвитку сільського господарства в Лісостепу України. – К.: “Алефа”, 2003. – Т.1. – 886 с.
11. Наукове забезпечення сталого розвитку сільського господарства в Лісостепу України. – К.: “Алефа”, 2003. – Т.2. – 352 с.
12. Наукове забезпечення сталого розвитку сільського господарства в Поліссі України. – К.: “Алефа”, 2004. – Т.1. – 786 с.
13. Наукове забезпечення сталого розвитку сільського господарства в Поліссі України. – К.: “Алефа”, 2004. – Т.2. – 852 с.
14. Система застосування добрив: Підручник / А.П. Лісовал, В.М. Макаренко, С.М. Кравченко. – К.: Вища шк., 2002. – 317 с.: іл.
15. Управління якістю продукції рослинництва: Підручник / М.М. Городній, С.С. Кохан, І.Т. Матасар та ін. – К.: Редакційно-видавничий центр НАУ, 2001. – 243 с.
16. Якість ґрунтів та сучасні стратегії удобрення. / За ред. М.М. Городнього, Дж. Гофмана. – К.: ЗАТ “ВІПОЛ”, 2003. – 266 с.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

Методи досліджень ґрунтів, продукції рослинництва і добрив, забезпечення нормативною документацією, приладами та обладнанням

Назва показника об'єкта, що вимірюється	Нормативні документи на методи досліджень	Назва вимірювальної техніки, основне обладнання
1	2	3
	Добрива мінеральні	
Масова доля азоту	Метод визначення сумарної масової долі азоту в складних добривах (в амонійній і нітратній формах із відгонокою аміаку) ГОСТ 20851.1-75	Апарат К'ельдаля, прилад Серенва
Амонійна й амідна форма азоту	Метод визначення сумарної масової долі азоту в однокомпонентних добривах ГОСТ 30181.2-94	Хімічний
Масова доля азоту	Методи визначення масової долі азоту в добривах, що містять азот в нітратній формі ГОСТ 30181.3-94	Апарат К'ельдаля, прилад Серенва
Масова доля азоту	Метод визначення сумарної масової долі азоту, що міститься в складних добривах та селітрах в амонійній і нітратній формах ГОСТ 30181.4-94	Апарат К'ельдаля, прилад Серенва
Масова доля амідного азоту	Метод визначення масової долі амідного азоту в складних добривах ГОСТ 30181.5-94	Апарат К'ельдаля, прилад Серенва
Масова доля азоту	Метод визначення масової долі азоту в солях амонію ГОСТ 30181.6-94	Апарат К'ельдаля, прилад Серенва
Масова доля азоту	Метод визначення сумарної масової долі азоту в складних добривах ГОСТ 30181.7-94	
Масова доля амонійного азоту	Метод визначення масової долі амонійного азоту в складних добривах ГОСТ 30181.8-94	Хімічний
Масова доля загального азоту	Метод визначення масової долі загального азоту в складних добривах ГОСТ 30181.9-94	Прилад для відгонки аміаку
Фосфати	Методи визначення фосфатів ГОСТ 20851.2-75	Фотоелектроколориметр КФК-3
Вміст води	Методи визначення води ГОСТ 20851.4-75	Ваги аналітичні ВЛА-200
Гранулометричний склад	Методи визначення гранулометричного складу ГОСТ 21560.1-82	-

1	2	3
Статична міцність гранул	Методи визначення статичної міцності гранул ГОСТ 21560.2-82	-
Динамічна міцність та стирання	Метод визначення динамічної міцності та стирання ГОСТ 21560.3-82	-
Розсипчастість	Метод визначення розсипчастості ГОСТ 21560.5-82	-
Азот	Методи визначення азоту ГОСТ 27746.0-88	Прилад для відгонки аміаку
Біурет	Метод визначення біурету ГОСТ 27749.1-88	Фотоелектроколориметр КФК-3
Вільний аміак	Метод визначення вільного аміаку ГОСТ 27749.2-88	Ваги аналітичні ВЛА -200
Нерозчинні у воді речовини	Метод визначення нерозчинних у воді речовин ГОСТ 27749.3-88	Ваги аналітичні ВЛА -200
pH	Методи визначення pH ГОСТ 27979-88	pH-метр pH-121, pH-1500M
Органічні речовини	Методи визначення органічної речовини ГОСТ 27980-88	Ваги аналітичні ВЛА -200
Насипна щільність	Метод визначення насипної щільності ущільненням ГОСТ 28512.1-90	Ваги лабораторні технічні ВЛКТ -500
Насипна щільність	Метод визначення насипної щільності не ущільненої маси ГОСТ 28512.2-90	Ваги лабораторні технічні ВЛКТ -500
Насипна щільність	Метод визначення насипної щільності не ущільненої маси дрібнозернистих добрив ГОСТ 28512.3-90	Ваги лабораторні технічні ВЛКТ -500
Амонійний азот	Титриметричний метод визначення амонійного азоту в присутності інших речовин, що виділяють аміак при обробці гідроокисом натрію ГОСТ 28990-91	-
pH	Потенціометричний метод визначення pH розчину се- човини умовної концентрації ГОСТ 29207-91	pH-метр pH-121, pH-1500M
Здатність утримувати мас- ло	Метод визначення здатності утримувати масло ГОСТ 29288-92	-
Амонійний азот	Метод визначення амонійного азоту (титриметричний) після відгонки ГОСТ 29313-92	Прилад для відгонки аміаку
Масова доля калію	Методи визначення масової долі калію ГОСТ 20851.3-93	Полуменевий фотометр

1	2	3
Добрива з мікроелементами		
Вміст бору	Метод визначення вмісту бору СТ СЕВ 3363-81	-
Вміст кобальту	Методи визначення вмісту кобальту СТ СЕВ 3364-81	Атомно-абсорбційний спектрофотометр ААС-30, С-600.
Вміст міді	Методи визначення вмісту міді СТ СЕВ 3365-81	Атомно-абсорбційний спектрофотометр С-115, ААС-30, С-600
Вміст марганцю	Методи визначення вмісту марганцю СТ СЕВ 3366-81	Атомно-абсорбційний спектрофотометр С-115, ААС-30, С-600
Вміст молібдену	Методи визначення вмісту молібдену СТ СЕВ 3367-81	Атомно-абсорбційний спектрофотометр ААС-30, С-600
Вміст цинку	Методи визначення вмісту цинку СТ СЕВ 3368-81	Атомно абсорбційний спектрофотометр С-115, ААС-30, С-600
Добрива орґано-мінеральні гранульовані		
Масова доля води	Методи визначення вмісту води ГОСТ 20851.4-82	Ваги аналітичні ВЛА-200
Масова доля загального азоту	Методи визначення вмісту азоту ГОСТ 20851.1-82	Прилад для відгонки аміаку
Масова доля засвоюваних фосфатів	Методи визначення вмісту фосфору ГОСТ 20851.2-82	Фотоелектроколориметр КФК-3
Масова доля калію	Методи визначення масової долі калію ГОСТ 20851.3-82	Полуменевий фотометр
Масова доля маґнію	Добрива орґано-мінеральні гранульовані РСТ УССР 1484-90	Хімічний
Масова доля орґанічної речовини	Метод визначення золи ГОСТ 26714-85	Ваги аналітичні ВЛА-200
Статична міцність гранул	Методи визначення статичної міцності гранул ГОСТ 21560.2-82	МІП-10-1
Гранулометричний склад	Методи визначення гранулометричного складу ГОСТ 21560.1-82	РКФ – 2У
Розсипчастість	Метод визначення розсипчастості ГОСТ 21560.5-82	Пристрій для визначення розсипчастості добрив

1	2	3
Добрива органічні		
Волога та сухий залишок	Метод визначення вологи та сухого залишку ГОСТ 26713-85	Ваги аналітичні ВЛА-200
Зола	Метод визначення золи ГОСТ 26714-85	Ваги аналітичні ВЛА-200
Загальний азот	Методи визначення загального азоту ГОСТ 26715-85	Відгонка
Загальний азот	Фотометричний метод визначення загального азоту в модифікації ЦІНАО ГОСТ 26715-85	Фотоелектроколориметр КФК-3
Амонійний азот	Методи визначення амонійного азоту ГОСТ 26716-85	Апарат К'єльдаля, прилад Серена
Амонійний азот	Фотометричний метод визначення амонійного азоту в модифікації ЦІНАО ГОСТ 26716-85	Фотоелектроколориметр КФК-3
Загальний фосфор	Метод визначення загального фосфору ГОСТ 26717-85	Фотоелектроколориметр КФК-3
Загальний калій	Метод визначення загального калію ГОСТ 26718-85	Полуменевий фотометр
ґрунт тепличний		
Водорозчинний кальцій і магній	Методи визначення водорозчинних кальцію і магнію ГОСТ 27753.9-88	Атомно-абсорбційний спектрофотометр С-600
Хлор	Методи визначення хлору ГОСТ 27753.11-88	Іонометр універсальний ЄВ-76
Загальна засоленість	Методи визначення загальної засоленості ГОСТ 27753.4-88	
Обмінна кислотність	Метод визначення обмінної кислотності ГОСТ 26484-85	pH-метр pH-121, pH-1500M
Водорозчинний фосфор	Метод визначення водорозчинного фосфору ГОСТ 27753.5-88	Фотоелектроколориметр КФК-3
Органічна речовина	Метод визначення органічної речовини ГОСТ 27753.10-88	Ваги аналітичні ВЛА-200

1	2	3
Нітратний азот	Методи визначення нітратного азоту ГОСТ 27753.7-88	Іонометр універсальний ЄВ-76
pH водної суспензії	Метод визначення pH водної суспензії ГОСТ 27753.3-88	pH-метр pH-121, pH-1500M
Торф та продукти його переробки		
Гідролітична кислотність	Метод визначення гідролітичної кислотності ГОСТ 27894.1-88	
Ємність поглинання тор- фом аміаку	Метод визначення ємності поглинання торфом аміаку ГОСТ 27894.2-88	
Рухомі форми фосфору	Метод визначення рухомих форм фосфору ГОСТ 27894.5-88	Фотоелектроколориметр КФК-3
Рухомі форми калію	Метод визначення рухомих форм калію ГОСТ 27894.6-88	Полуменевий фотометр
Рухомі форми заліза	Метод визначення рухомих форм заліза ГОСТ 27894.7-88	Атомно-абсорбційний спектроско- пометр С-600
Хлор	Метод визначення хлору ГОСТ 27894.8-88	
Вміст водорозчинних со- лей	Метод визначення вмісту водорозчинних солей ГОСТ 27894.9-88	
Обмінна й активна кислот- ність	Метод визначення обмінної і активності кислотності ГОСТ 11623-89	
Вологість	Метод визначення вологості ГОСТ 11305-83	Ваги аналітичні ВЛА-200
Обмінний кальцій і обмін- ний магній	Метод визначення обмінного кальцію і обмінного маг- нію ГОСТ 27894.10-88	
Нітратний азот	Метод визначення нітратного азоту ГОСТ 27894.4-88	Іонометр універсальний ЄВ 76
Аміачний азот	Метод визначення аміачного азоту ГОСТ 27894.3-88	Фотоелектроколориметр КФК-3
Сумарний вміст карбонітів кальцію і магнію	Метод визначення нітратного азоту ГОСТ 27894.11-88	

1	2	3
	ґрунти	
Відбір проб	ГОСТ 1744-02-84	Ваги РН-10Ц13У, ВЛТК-500
Терміни та визначення	ґрунти. Фізико-хімія ґрунтів. Терміни та визначення. ДСТУ 3980-2000	
Терміни та визначення	Мікробіологія ґрунту. ДСТУ 3750-98	
Класифікація ґрунтів	ґрунти. Класифікація ґрунтів за ступенем вторинної солонцюватості ДСТУ 3866-99	
рН	Якість ґрунту. Визначення рН. ДСТУ ISO 10390-2001	
Рухомі форми фосфору та калію	Визначення рухомих форм фосфору та калію методом Чирикова ДСТУ 4115-2002	Фотоелектроколориметр КФК-3, полуменевий фотометр
Рухомі форми фосфору та калію	Визначення рухомих форм фосфору та калію методом Мачигіна ДСТУ 4114-2002	Фотоелектроколориметр КФК-3, полуменевий фотометр
Нітратний азот	Визначення нітратного азоту іонометричним методом ГОСТ 26950-86	Іонометр універсальний ЄВ-76
Амонійний азот	Визначення обмінного амонійного азоту в модифікації ЦІНАО ГОСТ 26489-85	Фотоелектроколориметр КФК-3
Азот	Методи визначення азоту ГОСТ 26107-84	Фотоелектроколориметр КФК-3, КФК-2М
Рухомий фосфор та обмінний калій	Визначення вмісту рухомих форм фосфору та калію за методом Мачигіна в модифікації ЦІНАО ГОСТ 26205-91	Фотоелектроколориметр КФК-3
Рухомі форми фосфору та калію	Визначення рухомих форм фосфору та калію по методу Чирикова в модифікації ЦІНАО ГОСТ 26204-91	Фотоелектроколориметр КФК-3, полуменевий фотометр
Рухомі форми фосфору та калію	Визначення рухомих форм фосфору та калію по методу Кірсанова в модифікації ЦІНАО ГОСТ 26207-91	Фотоелектроколориметр КФК-3, полуменевий фотометр
Рухомі форми фосфору та калію	Метод визначення вмісту рухомих форм фосфору та калію за Оніоні в модифікації ЦІНАО ГОСТ 26206-91	Фотоелектроколориметр КФК-3, полуменевий фотометр
Обмінний алюміній	Визначення обмінного (рухомого) алюмінію за методом ЦІНАО ГОСТ 26485-85	Фотоелектроколориметр КФК-3

Продовження додатка А		
1	2	3
Гідролітична кислотність	Визначення гідролітичної кислотності за методом Капена в модифікації ЦІНАО ГОСТ 26212-84	pH-метр pH-121, pH-1500M
Кальцій та магній	Методи визначення кальцію та магнію в водній витяжці ГОСТ 26428-85	Ваги аналітичні ВЛА-200
Обмінний магній	Метод визначення обмінного магнію ГОСТ 26487-85	Полуменевий фотометр pH-метр pH-121, pH-1500M
Обмінний натрій	Метод визначення обмінного натрію ГОСТ 26950-86	Полуменевий фотометр
Обмінний марганець	Визначення обмінного марганцю методами ЦІНАО ГОСТ 26486-85	фотоелектроколориметр КФК-3
Обмінний фосфор	Визначення рухомих форм фосфору за методом Арреніуса в модифікації ЦІНАО ГОСТ 26211-84	фотоелектроколориметр КФК-3
Валовий фосфор та калій	Методи визначення валового фосфору та калію ГОСТ 26261-84	фотоелектроколориметр КФК-3, полуменевий фотометр
Обмінний калій	Визначення обмінного калію за методом Маслової ГОСТ 26210-91	Полуменевий фотометр
Гідролітична кислотність	Методи визначення гідролітичної кислотності за Капеном в модифікації ЦІНАО ГОСТ 26212-91	
Хлор	Методи визначення іона хлору у водній витяжці ГОСТ 26425-85	Іонометр універсальний ЄВ-76
Сульфати	Методи визначення іона сульфату у водній витяжці ГОСТ 26426-85	
Натрій та калій	Метод визначення натрію та калію в водній витяжці ГОСТ 26427-85	Полуменевий фотометр
Карбонати та бікарбонати	Метод визначення іонів карбонату та бікарбонату в водній витяжці ГОСТ 26424-85	
Рухома сірка	Визначення рухомих форм сірки за методом ЦІНАО ГОСТ 26490-85	КФК-3, спектрофотометр СФ-46
pH сольове	Приготування сольової витяжки та визначення її pH за методом ЦІНАО ГОСТ 26483-85	pH-метр pH-121, pH-1500M

1	2	3
pH та електропровідність, щільний залишок водної витяжки	Методи визначення електропровідності, pH та щільного залишку водної витяжки ГОСТ 26423-85	pH-метр pH-121, pH-1500M
Обмінна кислотність	Метод визначення обмінної кислотності ГОСТ 26484-85	
Гумус	Визначення гумусу за методом Тюріна в модифікації ЦІНАО ГОСТ 26213-84	фотоелектроколориметр КФК-3
Кальцій та магній	Методи визначення кальцію та магнію в водній витяжці ГОСТ 26428-85	Атомно-абсорбційний спектрофотометр С-115М
Обмінний алюміній	Метод визначення обмінного (рухомого) алюмінію за ЦІНАО ГОСТ 26485-85	
Обмінний марганець	Метод визначення обмінного марганцю за ЦІНАО ГОСТ 26486-85	Атомно-абсорбційний спектрофотометр С-115М
Обмінний кальцій та обмінний магній	Методи визначення обмінного кальцію та обмінного магнію за ЦІНАО ГОСТ 26487-85	-
Сума ввібраних основ	Метод визначення суми ввібраних основ за методом Каппена ГОСТ 28721-88	-
Сільськогосподарська продукція		
Визначення плівчастості	ГОСТ 10843-76	
Визначення типового складу зерна	ГОСТ 10940-64	
Визначення здатності до проростання	ГОСТ 10968-88	
Визначення виходу зерна з качану	ГОСТ 11225-76	
Визначення запаху, кольору і смаку	ГОСТ 10967-90. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения общей кислотности, запаха, зараженности вредителями хлебных запасов. ГОСТ 13496.13-75	

1	2	3
Визначення схожості	ГОСТ 10968-88	
Визначення крупності	ГОСТ 27560-87, ГОСТ 11091-61	
Визначення натурі	ГОСТ 10840-64	
Визначення маси 1000 зерен	ГОСТ 10842-89	ВЛА-200
Визначення золи	ГОСТ 13496.14-87	Муфельна піч, ВЛКТ-200
Визначення кислотності	ГОСТ 26971-86	
Визначення білку	ГОСТ 10846-91	Апарат Кельдаля, прилад Серенєва
Визначення азоту і сирого протеїну	Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содержания азота и сырого протеина. ГОСТ 13496.4-93 Жмыхи, шроты и горчичный порошок. Методы определения сирого протеина и растворимых протеинов. ГОСТ 13979.3-68	Апарат Кельдаля, прилад Серенєва
Визначення зольності	ГОСТ 13496.6-71, ГОСТ 27494-87	Муфельна піч, ВЛКТ-200
Визначення вологості	ГОСТ 13496.3-92, ГОСТ 13586.5-93, ГОСТ 29143-91, ГОСТ 29144-91, ГОСТ 10840-64, ГОСТ 9404-88 Корма растительные. Методы определения содержания влаги ГОСТ 27548-97	Сушильна шафа, ваги ВЛКТ-200
Визначення вмісту нітритів і нітратів	Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содержания нитратов и нитритов. ГОСТ 13496.19-93	Фотоэлектроколориметр КФК-3, КФК-2М, іономір універсальний ЕВ-76
Визначення скловидності	ГОСТ 10987-76	
Визначення кількості та якості клейковини	ГОСТ 13586.1-68, ГОСТ 27839-88	ВЛКТ-500
Визначення кислотного числа	ГОСТ 10858-77	
Визначення йодного числа	Масла растительные. Методы определения йодного числа. ГОСТ 5475-69	

1	2	3
Визначення цвітнього числа	Масла растительные. Методы определения цветности. ГОСТ 5477-93	
Визначення числа омилення	Масла растительные и натуральные жирные кислоты. Метод определения числа омыления. ГОСТ 5478-90	
Визначення фосфористих речовин	Масла растительные. Методы определения массовой доли фосфорсодержащих веществ. ГОСТ 7824-80	Фотоэлектроколориметр КФК-3, КФК-2М
Визначення вологи і летких речовин	Жмыхи, шроты и горчичный порошок. Методы определения содержания влаги и летучих веществ. ГОСТ 13979.1-68	
Визначення вітаміну "С"	Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения витамина "С" ГОСТ 24556-89	
Визначення олійності	ГОСТ 29142-91, ГОСТ 10857-64	
Визначення масової частки сухої речовини	ГОСТ 27548	
Визначення екстрактивності ячменю	Методы визначення екстрактивності ячменю. ГОСТ 12136-77	
Визначення нітратів	Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения содержания нитратов. ГОСТ 13496.19-91	
Визначення цукрів	Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения сахаров. ГОСТ 8756.13-87	
Визначення сирої клітковини	ГОСТ 13496.2-91	ВЛА -200
Визначення золи, нерозчинної в соляній кислоті	ГОСТ 13496.14-91	
Визначення сирого жиру	ГОСТ 13496.15-91, ГОСТ 13979.2-94	Апарат Сокслета
Підготовка проб. Мінералізація для визначення вмісту токсичних елементів	ГОСТ 26929-94	

1	2	3
Визначення ртуті	Сир'є і продукти пищевые. Метод определения ртути. ГОСТ 26927-86	Атомно-абсорбційний спектрофотометр ААС-30, С-600.
Визначення заліза	Сир'є і продукти пищевые. Метод определения железа. ГОСТ 26928-86	Атомно-абсорбційний спектрофотометр ААС-30, С-600.
Визначення миш'яку	Сир'є і продукти пищевые. Метод определения мышьяка. ГОСТ 26930-86	Атомно-абсорбційний спектрофотометр ААС-30, С-600.
Визначення міді	Сир'є і продукти пищевые. Метод определения меди. ГОСТ 26931-86	Атомно-абсорбційний спектрофотометр ААС-30, С-600.
Визначення свинцю	Сир'є і продукти пищевые. Метод определения свинца. ГОСТ 26932-86	Полярограф ПУ-1
Визначення цинку	Сир'є і продукти пищевые. Метод определения цинка. ГОСТ 26933-86	Атомно-абсорбційний спектрофотометр С-600.
Визначення кадмію	Сир'є і продукти пищевые консервированные. Метод определения кадмия. ГОСТ 26933-86	Полярограф ПУ-1
Визначення олова	Сир'є і продукти пищевые консервированные. Метод определения олова. ГОСТ 26935-86	Полярограф ПУ-1
Сміттева домішка в олійних культурах	ГОСТ 10854-88	ВЛТК-500, набір сит
Олійна домішка	ГОСТ 10858-77	ВЛТК-500, набір сит
Каротин	ГОСТ 13496-17-84	ВЛКТ-500, КФК-2
Визначення В каротину	З.К. Андрющенко. Методи определения В-каротина и ликопина в плодах томатов	ВЛКТ-500, спектрофотометр Spkol II або CF-46
Суша речовина	ГОСТ 23637-79	ВЛКТ-500, сушильна шафа
Концентрація іонів водню	ГОСТ 26180-84	pH-1500M, ВЛКТ-500
Вміст кальцію	ГОСТ 26570-85	ВЛКТ-500, КФК-3
Вміст фосфору	ГОСТ 26657-85	ВЛКТ-500, КФК-3
Вміст нітратів у продукції рослинництва	Методические указания по определению нитратов и нитритов в продукции растениеводства	ВЛКТ-500, іономір EB-76

1	2	3
Вміст нітратів у воді	Методические указания по определению азота, нитратов и нитритов в почвах, природных водах, кормах и растениях	Іономір ЕВ-76
Sr-90	Визначення цезію 137 і стронцію 90 у ґрунті та рослинах ЦІНАО, Мінздрав УССР зам. міністра с/г СРСР Татарчуком Н.Ф. 30.08.1995 р.	УМФ- 1500, Суш. Шафи, Муфель-на піч
Визначення залишкових кількостей пестицидів у ґрунті, продукції рослинництва і воді	Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания и внешней среде (том 6-28)	РЛТК-500, випарювач вакуумний, хроматограф "Цвет-550"
Визначення солей важких металів	Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственной и продукции растениеводства нитратов и нитритов в продукции растениеводства	ВЛКТ-500, атомно-абсорбционный спектрофотометр С-115М1, ААС-30
Cs-137	Методика экспрессного радиометрического определения по гамма-излучению объемной и удельной активности радионуклидов цезия в воде, почве, продуктах питания, продукции животноводства и растениеводства – 1990 год. Утвержденной Госстандартом, Главгидроприбором и СЭС, Минздравом.	РУБ-01П6, РКГ-05П, АІ-1024, ВЛТК-500

Перелік державних стандартів за контролем якості ґрунтів

1	2	3
1	ДСТУ ISO 9001-2001	Система управління якістю. Терміни та визначення.
2	ДСТУ ISO 10381-6-2001	Якість ґрунту. Відбір проб. Частина 6. Настанови щодо відбору, оброблення та зберігання ґрунту для дослідження аеробних мікробіологічних процесів у лабораторії.
3	ДСТУ ISO 10390-2001	Якість ґрунту. Визначення рН.
4	ДСТУ ISO 10575-2001	Якість ґрунту. Визначення вмісту води в ненасиченій зоні. Метод глибинного нейтронного зонду.
5	ДСТУ ISO 10693-2001	Якість ґрунту. Визначення вмісту карбонатів об'ємним методом.
6	ДСТУ ISO 10694-2001	Якість ґрунту. Визначення вмісту органічного і загального вуглецю методом сухого спалювання (елементний аналіз).
7	ДСТУ ISO TR 11046-2001	Якість ґрунту. Визначення вмісту оливи. Методи інфрачервоної спектроскопії і метод газової хроматографії.
8	ДСТУ ISO 11048-2001	Якість ґрунту. Визначення водорозчинних та кислоторозчинних сульфатів.
9	ДСТУ ISO 11260-2001	Якість ґрунту. Визначення ємності катіонного обміну та насиченості основами з використанням розчину хлориду барію.
10	ДСТУ ISO 11261-2001	Якість ґрунту. Визначення загального вмісту азоту. Метод К'ельдаля.
11	ДСТУ ISO 11263-2001	Якість ґрунту. Спектрометричний метод. Визначення вмісту рухомих сполук фосфору в розчині гідрокарбонату натрію.
12	ДСТУ ISO 11265-2001	Якість ґрунту. Визначення питомої електропровідності.
13	ДСТУ ISO 11266-2001	Якість ґрунту. Настанови щодо лабораторних випробувань біодеградаційних органічних, хімічних речовин у ґрунті в аеробних умовах.
14	ДСТУ ISO 11269-2002	Якість ґрунту. Визначення дії забруднювачів на флору ґрунту. Частина 2. Вплив хімічних речовин на проростання, на ріст вищих рослин.
15	ДСТУ ISO 11272-2001	Якість ґрунту. Визначення щільності складення на суху масу.
16	ДСТУ ISO 11274-2001	Якість ґрунту. Визначення водоутримуючої характеристики ґрунту. Лабораторні методи.
17	ДСТУ ISO 11276-2001	Якість ґрунту. Визначення тиску парової води. Метод з використанням тензіометра.

1	2	3
18	ДСТУ ISO 13596-2001	Якість ґрунту. Визначення потенціальної ємності катіонного обміну та вмісту обмінних катіонів з застосуванням буферного розчину хлориду барію з рН-8,1
19	ДСТУ ISO 11464-2001	Якість ґрунту. Попереднє оброблення зразків для фізико-хімічного аналізу.
20	ДСТУ ISO 11465-2001	Якість ґрунту. Визначення сухої речовини та вологості за масою. Гравіметричний метод.
21	ДСТУ ISO 11466-2001	Якість ґрунту. Визначення перехідних елементів, що розчиняються в царській водці.
22	ДСТУ ISO 14239-2001	Якість ґрунту. Лабораторні інкубаційні системи для вимірювання мінералізації органічних, хімічних речовин у ґрунті за умови дії аеробних факторів.
23	ДСТУ 2925-94	Якість продукції. Оцінювання якості. Терміни та визначення.
24	ДСТУ 3866-99	Ґрунт. Класифікація ґрунтів за ступенем вторинної солонцюватості.
25	ДСТУ 3980-2000	Ґрунт. Фізико-хімія ґрунтів. Терміни та визначення.
26	ДСТУ 4114-2002	Ґрунти. Визначення рухомих сполук фосфору та калію за модифікованим методом Ма-чигіна.
27	ДСТУ 4115-2002	Ґрунти. Визначення рухомих сполук фосфору і калію за модифікованим методом Чиркова.
28	ДСТУ 46.00-96	Ґрунти. Відбір проб на хмелеплантаціях.

Значення критерію F на 5%-вому рівні рівності значимості (ймовірність 95%)

Ступені свободи для дисперсії (знаменника)	Ступені свободи для дисперсії (чисельника)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	24	50	100	
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	249	252	253	
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,36	19,37	19,38	19,39	19,41	19,45	19,47	19,49	
3	10,13	9,55,	9,28	9,12	9,01	8,94	8,88	8,84	8,81	8,78	8,74	8,64	8,58	8,56	
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,77	5,70	5,66	
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,78	4,74	4,68	4,53	4,44	4,40	
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,27	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,84	3,75	3,71	
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,63	3,57	3,41	3,32	3,28	
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,34	3,28	3,12	3,03	2,98	
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,13	3,07	2,90	2,80	2,76	
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,97	2,91	2,74	2,64	2,59	
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,86	2,79	2,61	2,50	2,45	
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,92	2,85	2,80	2,76	2,69	2,50	2,40	2,35	
13	4,64	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92	2,84	2,77	2,72	2,67	2,60	2,42	2,32	2,26	
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,77	2,70	2,65	2,60	2,53	2,35	2,24	2,19	
15	4,54	3,60	3,29	3,06	2,90	2,79	2,70	2,64	2,59	2,55	2,48	2,29	2,18	2,12	
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,24	2,13	2,07	
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,62	2,55	2,50	2,45	2,38	2,19	2,08	2,02	
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,15	2,04	1,98	
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,55	2,48	2,43	2,38	2,31	2,11	2,00	1,94	
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,52	2,45	2,40	2,35	2,28	2,08	1,96	1,90	
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,05	1,93	1,87	
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,47	2,40	2,35	2,30	2,23	2,03	1,91	1,84	
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,45	2,38	2,32	2,28	2,20	2,00	1,88	1,82	
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,43	2,36	2,30	2,26	2,18	1,98	1,86	1,80	
25	4,24	3,38	2,99	2,76	2,60	2,49	2,41	2,34	2,25	2,24	2,16	1,96	1,84	1,77	
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,44	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	1,91	1,78	1,72	
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,34	2,27	2,21	2,12	2,09	1,89	1,76	1,69	
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,07	2,00	1,79	1,66	1,59	
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,02	1,95	1,74	1,60	1,52	
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,30	2,19	2,10	2,03	1,97	1,92	1,85	1,63	1,48	1,39	

Значення критерію t на 5,1 і 0,1%-вому рівні значимості

Число ступеней свободи	Рівень значимості		
	0,05	0,01	0,001
1	12,71	63,66	—
2	4,30	9,93	31,60
3	3,18	5,84	12,94
4	2,78	4,60	8,61
5	2,57	4,03	6,86
6	2,45	3,71	5,96
7	2,37	3,50	5,41
8	2,31	3,36	5,04
9	2,26	3,25	4,78
10	2,23	3,17	4,59
11	2,20	3,11	4,44
12	2,18	3,06	4,32
13	2,16	3,01	4,22
14	2,15	2,98	4,14
15	2,13	2,95	4,07
16	2,12	2,92	4,02
17	2,11	2,90	3,97
18	2,10	2,88	3,92
19	2,09	2,86	3,88
20	2,09	2,85	3,85
21	2,08	2,83	3,82
22	2,07	2,82	3,79
23	2,07	2,81	3,77
24	2,06	2,80	3,75
25	2,06	2,79	3,73
26	2,06	2,78	3,71
27	2,05	2,77	3,69
28	2,05	2,76	3,67
29	2,05	2,76	3,66
30	2,04	2,75	3,65
50	2,01	2,68	3,50
100	1,98	2,63	3,39
∞	1,96	2,58	3,29

Навчальне видання

**М.М. Городній, А.П. Лісовал, А.В. Бикін, А.Г. Сердюк,
В.П. Каленський, В.Ф. Балабайко, В.М. Макаренко,
І.У. Марчук, Л.І. Мазуркевич, В.Є. Розстальний,
Н.Я. Яригіна, В.Д. Кулик, Є.Г. Самохвал,
О.М. Генгало, Н.М. Бикіна, О.М. Гончар**

АГРОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ

ПІДРУЧНИК

Дизайн та
комп'ютерна верстка
Коректура

Василенко О.В.
Гацько О.І., Мачужак Н.В.

Підписано до друку 28.09.2004 р.
Формат 70х100/16. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Arial.
Ум. друк. арк. 17,55. Обл.-вид. арк. 24,84.
Зам. № 1758.

Видавництво "Арістей"

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до
Державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів
видавничої продукції ДК №1066 від 27.09.2002 р.

02105, м. Київ, вул. Тампере, 13 Б
т/ф (+38 044) 451-44-66 (багатоканальний)
aristey@optima.com.ua (комерційний відділ)
aristey1@optima.com.ua (видавничий відділ)
www.aristey.kiev.ua