

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Кузбасский государственный технический университет  
имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра химической технологии твердого топлива

Составитель  
Е. А. Макаревич

## **ЭКОЛОГИЯ**

### **Методические материалы**

Рекомендовано учебно-методической комиссией направления  
подготовки 18.03.01 Химическая технология  
в качестве учебного электронного издания  
для использования в образовательном процессе

Кемерово 2026

Рецензенты:

Папин А. В., кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии твердого топлива

Пучков С. В., председатель учебно-методической комиссии направления подготовки 18.03.01 Химическая технология

### **Макаревич Евгения Анатольевна**

**Экология** : методические материалы для обучающихся всех специальностей и направлений бакалавриата всех форм обучения / Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева ; кафедра химической технологии твердого топлива ; сост. Е. А. Макаревич. – Кемерово : КузГТУ, 2026. – 1 файл (1234 Кб). – Текст : электронный.

Методические указания для лабораторных работ предназначены для ознакомления студентов с процессами умягчения и очистки природных и сточных вод, химическим анализом почвы, определением поглотительной способности почвы.

Методические указания к самостоятельной работе для обучающихся по освоению дисциплины «Экология», требования к оформлению отчетов по лабораторным работам, теоретические вопросы для подготовки к промежуточной аттестации.

© Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева, 2026

© Е. А. Макаревич, составление, 2026

## СОДЕРЖАНИЕ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1 .....	4
Изучение процесса умягчения природных вод методом ионного обмена	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2 .....	21
Изучение процесса очистки природных и сточных вод на твердых сорбентах	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 .....	32
Анализ почвы	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 .....	50
Определение органического вещества в почве	
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 .....	60
Поглотительная способность почвы	
САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА .....	72
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	76

# **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1**

## ***ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА УМЯГЧЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА***

### **1. Цель и содержание работы**

Работа предназначена для ознакомления студентов с процессом умягчения природных вод методом ионного обмена и методами аналитического контроля этого процесса, применяемыми в химических лабораториях на промышленных предприятиях, теплоэлектростанциях и котельных.

Студенты определяют жесткость исходной природной воды, содержание в ней растворимых соединений кальция и магния. На лабораторной установке, моделирующей ионообменный фильтр, проводят умягчение природной воды при различных технологических параметрах (природа ионообменного материала, исходная жесткость умягчаемой воды, скорость фильтрования через слой ионообменной загрузки, продолжительность фильтрования). В процессе умягчения отбирают пробы умягченной воды, определяют их жесткость и содержание в них растворимых соединений кальция и магния. Используя полученные результаты, определяют эффективность процесса умягчения воды при различных условиях его проведения и выбирают оптимальные параметры процесса.

### **2. Теоретические положения**

#### **2.1. Жесткость воды**

Жесткость – один из технологических показателей, принятых для характеристики состава и качества природных вод.

При оперативном контроле должна определяться жесткость воды после катионитных фильтров, воды из осветлителей при проведении в них коагуляции с известкованием и конденсата производственных потребителей пара.

Жесткость – суммарная концентрация катионов двухвалентных щелочноземельных металлов, прежде всего кальция и магния, содержащихся в питьевой и природной водах. Понятие жесткости отражает содержание разных элементов в растворе, поэтому ее принято выражать в ммоль-экв/дм<sup>3</sup>. При жесткости до 4 ммоль-экв/дм<sup>3</sup> вода считается мягкой, 4–8 ммоль-экв/дм<sup>3</sup> – средней жесткости,

8–12 ммоль-экв/дм<sup>3</sup> – жесткой, более 12 – очень жесткой.

Общая жесткость изменяется в широких пределах в зависимости от типа породы и почв, слагающих бассейн водосбора, а также от сезона года.

От содержания в воде кальция и магния зависят ее вкусовые качества. Продолжительное употребление воды с жесткостью более 7–10 ммоль-экв/дм<sup>3</sup> может привести к серьезным заболеваниям желудка, нарушению солевого обмена, развитию мочекаменной болезни и остеохондроза.

Жесткость воды влияет на расход несинтетических моющих средств, например, хозяйственного мыла. Это происходит из-за того, что жирные кислоты вступают в реакцию с ионами кальция и магния и не участвуют в пенообразовании. Поэтому при стирке белья в жесткой воде приходится добавлять больше моющего средства.

При большом значении жесткости в воде образуется мутный осадок. Подаваемая в водопроводные трубы, жесткая вода быстро изнашивает водопроводные краны и трубопроводы.

Вместе с тем, существует ряд заболеваний, для лечения которых могут быть прописаны лечебные минеральные воды с высоким содержанием кальция и магния.

Жесткая вода в промышленности может оказывать значительное влияние на различные процессы и оборудование. Использование воды с высокой жесткостью приводит к образованию накипи в котлах и теплообменниках, что снижает эффективность и увеличивает затраты на энергию. Жесткая вода способствует коррозии трубопроводов и оборудования, что приводит к дополнительным затратам на обслуживание и замену.

В пищевой промышленности жесткость воды влияет на вкус и аромат продуктов, таких как соки и безалкогольные напитки.

В некоторых химических процессах жесткость воды может влиять на ход реакции и качество конечного продукта. Например, в производстве моющих средств жесткость воды снижает эффективность некоторых активных ингредиентов.

В текстильной промышленности вода с высокой жесткостью влияет на процесс окрашивания и отделки тканей, что приводит к неравномерному окрашиванию и снижению качества продукции. Накипь накапливается в оборудовании, используемом для стирки и обработки тканей, это приводит к поломкам, увеличению затрат на

обслуживание оборудования.

В энергетических установках, таких как котлы и теплообменники, использование жесткой воды также приводит к образованию накипи, что снижает теплопередачу и увеличивает потребление топлива. Накопление отложений приводит к снижению общей эффективности работы оборудования. Кроме того, металл под накипью перегревается и размягчается, что приводит к образованию вздутий и трещин в трубах паровых котлов.

Использование жесткой воды в сельском хозяйстве для орошения негативно сказывается на росте растений, так как высокое содержание солей препятствует усвоению питательных веществ. Постоянное использование жесткой воды приводит к накоплению солей в почве, что ухудшает ее структуру и плодородие.

**Общую жесткость** определяют как суммарную концентрацию ионов кальция и магния:

$$Ж_0 = C_{\text{экв}}(Ca^{2+}) + C_{\text{экв}}(Mg^{2+})$$

**Жесткость кальциевая** обусловлена концентрацией ионов кальция:

$$Ж_{Ca^{2+}} = C_{\text{экв}}(Ca^{2+})$$

**Жесткость магниевая** обусловлена концентрацией ионов магния:

$$Ж_{Mg^{2+}} = C_{\text{экв}}(Mg^{2+})$$

По природе соединений, обуславливающих жесткость, различают карбонатную (временную)  $Ж_k$  и некарбонатную (постоянную)  $Ж_{нк}$ .

**Карбонатная (временная) жесткость** обусловлена содержанием ионов кальция и магния, эквивалентных ионам гидрокарбоната и карбоната ( $Ca(HCO_3)_2$ ,  $MgCO_3$ ).

Если общая жесткость больше общей щелочности ( $Щ_0$ ), то  $Ж_k = Щ_0$ , в противном случае –  $Ж_k = Ж_0$ . Временная жесткость удаляется кипячением воды при атмосферном давлении в течение определенного времени.

**Некарбонатная (постоянная) жесткость** – количество ионов кальция и магния, которое связано с анионами сильных кислот – хлоридами, сульфатами, нитратами ( $CaSO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ )

$$Ж_{нк} = Ж_0 - Ж_k .$$

Постоянная жесткость остается после кипячения воды.

## 2.2. Умягчение воды

Умягчение воды – это процесс удаления или снижения концентрации ионов кальция и магния, которые отвечают за жесткость воды. Существует несколько методов умягчения воды, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки:

1. **Ионообменные системы**, в которых вода проходит через ионообменные смолы, которые заменяют ионы кальция и магния на ионы натрия ( $Na^+$ ). Это один из самых распространенных методов умягчения воды.

Преимуществом метода является эффективное удаление жесткости и улучшение качества воды, компактность установки.

Недостаток состоит в необходимости периодической регенерации смолы с использованием поваренной соли, что приводит к дополнительным затратам.

2. **Обратный осмос** – вода проходит через полупроницаемую мембрану, которая задерживает ионы жесткости и другие загрязнители. Этот метод позволяет получать высококачественную воду.

Преимущества метода в эффективном удалении ионов жесткости и многих других загрязнителей, включая бактерии и вирусы. Недостатками метода являются высокая стоимость установки и эксплуатации, необходимость регулярной замены мембран.

3. **Кипячение** позволяет устранить карбонатную жесткость, вызванную бикарбонатами кальция и магния, так как образуется осадок карбоната кальция.

Это простой и доступный метод для небольших объемов воды. Данный способ неэффективен для некарбонатной жесткости (сульфаты, хлориды и т.д.) и продолжителен по времени.

4. **Химические реагенты**, такие как фосфаты или полифосфаты, связывают ионы кальция и магния, предотвращая образование накипи.

Данный метод может быть использован в системах, где другие методы нецелесообразны, но он не устраняет жесткость полностью и требует дополнительных затрат на химикаты.

5. **Электродиализ** использует электрическое поле для перемещения ионов через мембраны, что позволяет отделять ионы жесткости от воды.

Метод эффективен для больших объемов воды и может быть использован для обработки сточных вод.

Высокая стоимость установки и её эксплуатации являются недостатками метода.

**6. Физические методы** – это использование магнитных или электрических полей для изменения структуры солей жесткости, что предотвращает их осаждение.

Методы не требуют добавления химических реагентов и просты в использовании. Однако эффективность таких методов зависит от конкретных условий.

Выбор метода умягчения воды зависит от конкретных условий, таких как уровень жесткости, объем обрабатываемой воды, требования к качеству и экономические факторы. В определенных условиях некоторые методы могут быть эффективнее других. Для получения наилучшего результата нередко прибегают к комбинированию методов.

### 2.3. Умягчение воды методом ионного обмена

Гетерогенный ионный обмен – это процесс, при котором ионы из раствора обмениваются на ионы, связанные с твердым ионообменным материалом, таким как ионообменные смолы. Этот метод широко используется для умягчения воды, удаления загрязняющих веществ в химической и фармацевтической промышленности.

Гетерогенные ионообменные смолы (иониты) представляют собой полимерные материалы, содержащие активные группы, которые могут связываться с определенными ионами. Эти смолы могут быть катионными  $RAn^- H^+(Na^+)$  (обменивающими катионы) или анионными  $RKat^+ OH^- (Cl^-)$  (обменивающими анионы).

Катиониты представляют собой полимерные поликислоты, содержащие в качестве ионогенных следующие группы:  $SO_3H^-$ ,  $PO_3H_2^-$ ,  $COOH^-$ ,  $OH^-$ . Противоионами в катионитах являются ионы  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ .

Аниониты – полимерные полиоснования. Ионогенные группы в анионитах, в основном, остатки алифатических или ароматических аминов. Противоионами для анионитов служат ионы  $OH^-$ , либо  $Cl^-$ .

Кроме того, существуют амфолиты (амфотерные полиэлектролиты), обладающие свойствами катионитов и анионитов одновременно.

В зависимости от степени диссоциации различают следующие виды ионитов:

– сильнокислотные катиониты, содержащие в качестве ионо-



генной группы остатки серной ( $-SO_3H$ ) или фосфорной ( $-PO_3H_2$ ) кислот, они способны обменивать широкий спектр катионов, включая натрий ( $Na^+$ ), кальций ( $Ca^{2+}$ ), магний ( $Mg^{2+}$ ), железо ( $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ ) и другие, могут работать при высоких температурах, что делает их подходящими для применения в различных промышленных процессах;

- сильноосновные аниониты, содержащие в качестве ионогенных групп четвертичные аммонийные или пиридиниевые основания, а также четвертичные фосфониевые группы, обладают высокой основностью и эффективно удаляют анионы, такие как хлорид ( $Cl^-$ ), сульфат ( $SO_4^{2-}$ ), нитрат ( $NO_3^-$ ) и другие, могут работать при высоких температурах;

- слабокислотные катиониты, содержащие различные группы, характерные для слабых кислот (карбоксильная  $-COOH$ , фенольная  $-OH$ ), лучше работают в условиях, где  $pH \geq 7$ ;

- слабоосновные аниониты содержат первичные  $-NH_2$ , вторичные  $-NHR$  и третичные  $-NR_2$  аминогруппы и обменивают ионы только в кислой и частично нейтральной среде, могут работать при умеренных температурах, но их стабильность может быть ниже, чем у сильноосновных и сильнокислотных аналогов;

- иониты смешанного типа, проявляющие свойства смеси сильной и слабой кислот или, соответственно, оснований, обладают двумя предельными значениями обменной емкости в зависимости от  $pH$  или  $pOH$  раствора, ведут себя подобно смеси многих кислот или оснований различной силы;

- иониты, обменная емкость которых непрерывно возрастает по мере повышения  $pH$  (для катионитов) и  $pOH$  (для анионитов) в широком интервале их значений.

Когда вода проходит через слой ионообменной смолы, ионы жесткости из воды связываются с активными группами смолы, в то время как ионы натрия ( $Na^+$ ) или другие ионы, находящиеся на смоле, высвобождаются в раствор. Таким образом, происходит обмен ионов.

После того как смола насыщается ионами жесткости, она требует регенерации. Для этого используется раствор хлорида натрия, который восстанавливает активные группы смолы, заменяя ионы жесткости ионами натрия.

Гетерогенный ионный обмен позволяет эффективно удалять ионы жесткости и другие загрязнители из воды. Можно использовать

различные типы смол для решения конкретных задач, таких как удаление анионов или катионов. Установки для ионного обмена относительно просты в эксплуатации и могут быть автоматизированы.

Процесс требует периодической регенерации смол, что приводит к дополнительным затратам на химические реагенты. Смолы имеют ограниченную емкость для ионов, поэтому требуется частая замена или регенерация. В зависимости от типа смолы и условий работы, могут возникать побочные эффекты, такие как изменение  $pH$  или концентрации других ионов.

Гетерогенный ионный обмен используется в различных областях:

- для удаления ионов кальция и магния из питьевой и технической воды, загрязняющих веществ и тяжелых металлов из сточных вод;
- в процессе синтеза и очистки химических соединений;
- в фармацевтике для очистки растворов и получения высококачественной воды.

Гетерогенный ионный обмен является важным методом в области водоподготовки и очистки, обеспечивая эффективное удаление ионов жесткости и других загрязнителей. Правильный выбор ионообменной смолы и условий работы позволяет оптимизировать процесс и достичь желаемого качества воды.

По составу основного скелета иониты подразделяются на несколько категорий, в зависимости от материала, из которого они изготовлены. Основные типы ионитов:

### **1. Синтетические иониты**

– Полистироловые иониты являются наиболее распространенным типом ионитов. Их изготавливают из полистирола, модифицированного с помощью различных функциональных групп (например, сульфокислотных для катионных ионитов или аминных для анионных).

– Полимерные иониты изготавливаются из различных полимеров, таких как полиакриламид или полиэтилен, и имеют специфические функциональные группы для ионного обмена.

### **2. Природные иониты**

– Глины, такие как бентонит, благодаря своей способности обменивать ионы могут использоваться в качестве ионитов.

– Морские и речные минералы, например, цеолиты, имеющие пористую структуру способны обменивать катионы.

3. **Композитные иониты** содержат комбинацию различных материалов, что улучшает их свойства, такие как механическая прочность и эффективность ионного обмена. Они могут включать как синтетические полимеры, так и природные минералы.

4. **Наноструктурированные иониты** в своем составе имеют наноразмерные структуры, за счет чего увеличивается их поверхность и эффективность ионного обмена. Они могут быть изготовлены из различных полимеров или композитов.

Выбор типа ионита зависит от конкретных задач и условий применения. Синтетические иониты обычно обладают высокой эффективностью и стабильностью, в то время как природные иониты могут быть более доступными и экологически чистыми. Композитные и наноструктурированные иониты имеют улучшенные характеристики ионного обмена.

Кроме того, иониты подразделяются на минеральные и органические. К первым относят многочисленные алюмосиликаты, силикаты, цеолиты и другие подобные материалы. Ко вторым относят продукты химической переработки угля, либо полученные синтетическим путем высокомолекулярные органические соединения, содержащие ионогенные группы.

Для ионообменных сорбентов существует ряд показателей, характеризующих их химические, физико-химические и механические свойства.

Основные показатели ионитов:

- емкость сорбента;
- плотность, набухаемость, влагоемкость;
- гранулометрический состав;
- кривые потенциометрического титрования (позволяют судить о количестве, характере и величине кажущейся  $pK_a$  ионообменных групп);
- скорость установления равновесия;
- термостойкость;
- химическая и радиационная устойчивость.

Показатель обменная емкость характеризует активность сорбента. Измеряется в единицах массы воздушно-сухого или в единицах объема набухшего ионита и соответственно выражается в [мг-экв/г] или [мг-экв/см<sup>3</sup>]. Как правило, российские и зарубежные производители смол чаще указывают обменную ёмкость в единицах объема набухшего ионита (мг-экв/см<sup>3</sup>). Различают полную (ПОЕ),

статическую (СОЕ) и динамическую обменную емкость (ДОЕ). Обменная емкость измеряется количеством ионов из раствора, сорбируемых единицей массы. Зависит обменная емкость от числа и типа (сильные, слабые, степень диссоциации) ионогенных групп (чем больше этих групп, тем выше обменная емкость), от строения полимерной матрицы (количество поперечных связей в решетке, от которых зависит размер макромолекулярной сетки полимера) и от природы и концентрации ионов, находящихся в растворе.

ПОЕ – полное число всех ионогенных групп, имеющих в единице веса или объема материала. Эта величина постоянна для данного образца материала. Она не зависит от температуры, концентрации и природы обменивающихся ионов, крупности зерен материала.

СОЕ – количество ионов, сорбированных единицей веса или объема материала в равновесных условиях. Величина СОЕ зависит от многих факторов: концентрации и природы сорбированных ионов, температуры опыта и крупности зерен. Она служит для предварительной оценки сорбционной способности материала по отношению к данному иону.

ДОЕ – количество сорбированных ионов в динамических условиях, отнесенное к единице веса или объема материала. Определяется целью и условиями проведения опыта, зависит от тех же факторов, что и СОЕ, а также от скорости прохождения раствора через сорбент. Отношение ДОЕ и ПОЕ служит мерой полноты использования материала.

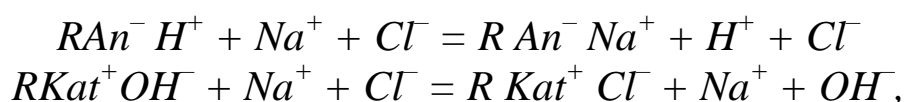
Существуют общие требования, которым должны отвечать ионообменные материалы:

- достаточно высокая обменная способность при заданном  $pH$  среды;
- высокая скорость установления ионообменного равновесия;
- избирательность по заданному иону;
- определенные размеры макромолекулярной решетки, что определяет степень набухаемости сорбента;
- химическая устойчивость и механическая прочность.

В некоторых случаях ионообменные материалы должны быть устойчивыми к высоким температурам и радиоактивному излучению. Материалы должны быть достаточно дешевы и обладать стабильными характеристиками на протяжении всего срока службы. Области применения ионообменных материалов очень разнообразны. Поэтому, кроме перечисленных выше, к ионообменным сорбентам предъ-

являются еще специфические требования. Например, хорошая электропроводность, высокая селективная ионопроницаемость (способность пропускать только ионы одного знака заряда), эластичность, гибкость и водонепроницаемость.

Одной из ключевых характеристик ионитов является их обратимость, то есть способность осуществлять реакцию в обратном направлении, что является основой для процесса их регенерации. Реакцию ионного обмена можно представить как обратимый стехиометрический обмен ионов двух электролитов в растворе



где  $RAn^-$ ,  $RKat^+$  – заряженная полимерная матрица, нерастворимая в воде.

Регенерация ионообменных смол – это процесс восстановления их ионообменной способности после насыщения ионами, которые они поглощали из раствора. Существует несколько методов регенерации, среди которых выделяют химическую (реагентную), термохимическую и электрохимическую регенерацию.

Химическая (реагентная) регенерация основана на использовании химических реагентов для замещения ионов, связанных с ионообменной смолой, на ионы регенерационного раствора. После насыщения ионообменной смолы ионами (например, катионами жесткости), смола обрабатывается раствором, содержащим соответствующие ионы (например, раствор хлорида натрия для катионитов). Ионы из раствора заменяют ионы, связанные со смолой, восстанавливая ее ионообменную способность. Этот метод широко используется в системах водоподготовки и очистки сточных вод.

Термохимическая регенерация основана на изменении температуры для восстановления ионообменной способности смол. При повышении температуры происходит изменение равновесия ионного обмена, что способствует высвобождению ионов, связанных с ионообменной смолой. В некоторых случаях дополнительно используют реагенты, которые активируются при высоких температурах. Этот метод используется для быстрого восстановления ионообменной способности смол без использования большого количества химических реагентов.

При электрохимической регенерации для восстановления ионообменной способности смол используется электрический ток. При

пропускании электрического тока через ионообменную смолу происходит электролиз, что приводит к высвобождению ионов, связанных со смолой, ионы из регенерационного раствора заменяют высвободившиеся ионы. Этот метод наиболее эффективен в системах, где требуется высокая скорость регенерации и минимизация использования химических реагентов.

Каждый из методов регенерации имеет свои преимущества и недостатки, и выбор конкретного метода зависит от условий эксплуатации, типа ионообменной смолы, а также от требований к качеству конечного продукта. Правильный выбор метода регенерации позволяет оптимизировать процессы очистки и водоподготовки, а также продлить срок службы ионообменных смол.

Процессы ионообменной очистки сточных вод проводят на установках периодического и непрерывного действия. Первые состоят из аппаратов (фильтров или колонн) периодического действия, насосов, емкостей и контрольно-измерительных приборов.

Схемы установок периодического действия отличаются системой регенерации ионита. Цикл работы аппарата состоит из следующих стадий: ионообмен; отмывка ионита от механических примесей; регенерация ионита; отмывка ионита от регенерирующего раствора.

Недостатками установок периодического действия являются большие объемы аппаратов, значительный расход реагентов, большая единовременная загрузка сорбента, сложность автоматизации процесса.

Непрерывный ионообмен дает возможность уменьшить объемы смолы, реагентов для регенерации, промывной воды, а также применять более компактное оборудование по сравнению с периодическим ионообменником. Установки непрерывного действия могут работать с движущимся слоем и с кипящим слоем смолы, содержат несколько ионообменных аппаратов с катионитом и анионитом.

Ионообменный аппарат должен удовлетворять следующим требованиям: иметь необходимый рабочий объем; обеспечивать определенный гидродинамический режим движения взаимодействующих фаз; требуемый уровень насыщения ионообменной смолы; небольшое гидравлическое сопротивление; минимальные капитальные и эксплуатационные затраты.

### 3. Реактивы, посуда и оборудование

#### Реактивы:

- аммиачный буферный раствор
- динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты *EDTA-2Na* (комплексон III, трилон Б) 0,025 М раствор
- гидроксид натрия *NaOH*, 2 М раствор
- эриохром черный Т
- мурексид

#### Посуда и оборудование:

- колбы для титрования 250 см<sup>3</sup>
- бюретка 25 см<sup>3</sup>
- пипетка 25 см<sup>3</sup>
- цилиндр 10 см<sup>3</sup>
- резиновая груша
- шпатель
- лабораторная установка для изучения процесса умягчения воды.

### 4. Порядок работы

К выполнению работы студенты приступают после изучения методики, ознакомления с условиями проведения работы и установкой, на которой она выполняется, результатами, которые должны быть достигнуты в ходе выполнения работы.

В ходе выполнения работы студенты определяют общую жесткость исходной и умягченной воды; содержание ионов кальция и магния в исходной и умягченной воде; эффективность умягчения воды.

#### 4.1. Анализ исходной воды

Пробы исходной воды отбирают и подвергают анализу на общую жесткость, содержание ионов кальция. Определение проводят методом комплексонометрического титрования. Содержание магния определяют по разности между значением общей жесткости воды и содержанием кальция в ней.

Комплексон III (Трилон Б) – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты образует с катионами металлов растворимые в воде внутрикомплексные соединения хелатного типа. Эти комплексы обладают различной прочностью и образуются при определенных

значениях  $pH$ . Катионы кальция и магния относятся к числу катионов, с которыми комплексон III образует эти комплексы в щелочной среде ( $pH = 9-10$ ).

Если в раствор, содержащий катионы кальция и магния, ввести индикатор, то сначала образуется непрочное соединение индикатора с этими ионами. При добавлении комплексона III к такому окрашенному раствору все ионы кальция и магния, прежде связанные с индикатором, свяжутся с комплексоном III. В точке эквивалентности произойдет изменение окраски, при определенном значении  $pH$ , свидетельствующее о вытеснении индикатора в свободном виде. В качестве индикаторов для определения кальция и магния используют эриохром черный Т и хромовый темно-синий.

Для раздельного определения кальция в присутствии ионов магния используют индикатор мурексид и маскирование катионов магния. К анализируемому раствору приливают щелочь до полного осаждения ионов магния в виде гидроксида и добавляют мурексид. В сильнощелочной среде ( $pH = 12-13$ ) мурексид образует с катионами кальция комплексы розового цвета, которые оттитровывают раствором комплексона III до лиловой окраски (цвет индикатора мурексида в свободной форме).

#### 4.1.1. Определение общей жесткости

В две колбы для титрования пипеткой Мора отбирают аликвотные части ( $25 \text{ см}^3$ ) анализируемой пробы воды, прибавляют цилиндром по  $5 \text{ см}^3$  аммиачно-буферного раствора, на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т и хорошо перемешивают. После этого оттитровывают комплексоном III до четкого перехода вишнево-красной окраски в синюю. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать  $0,1 \text{ см}^3$  титрованного раствора. По результатам титрования двух проб находят средний объем титранта  $\bar{V}_{\text{компл 1}}$ , пошедшего на титрование, и рассчитывают общую жесткость воды.

#### 4.1.2. Раздельное определение кальция и магния

В две колбы для титрования пипеткой Мора отбирают аликвотную часть ( $25 \text{ см}^3$ ) анализируемой пробы воды, прибавляют цилиндром по  $5 \text{ см}^3$  раствора  $\text{NaOH}$ , вносят на кончике шпателя мурексид и хорошо перемешивают. Растворы медленно оттитровывают комплексоном III до перехода розовой окраски в лиловую. Переход



окраски не резкий, поэтому титровать нужно очень внимательно. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать  $0,1 \text{ см}^3$  титрованного раствора. По результатам титрования находят средний объем титранта  $\bar{V}_{\text{компл } 2}$ , и рассчитывают содержание кальция в пробе.

## 4.2. Подготовка установки к проведению работы

Работа по ионообменному умягчению воды выполняется на лабораторной установке.

Исходную воду с жесткостью  $2\text{--}10 \text{ ммоль/дм}^3$  через воронку наливают в ионообменный фильтр, со слоем зернистого ионита, предварительного промытого анализируемой водой. Фильтр представляет собой стеклянную колонку диаметром  $20\text{--}40 \text{ мм}$  с пористой перегородкой в нижней части, заполненную исследуемым ионообменным материалом. В качестве ионита могут быть использованы: катионит, активированный уголь, цеолит и другие материалы с размерами частиц  $0,5\text{--}4 \text{ мм}$ , обладающие способностью к ионному обмену.

Расход воды, соответствующий заданной скорости фильтрования, устанавливается с помощью крана. Умягченная вода собирается в емкость.

Подготовка установки к проведению работы включает установку расхода воды через фильтр, который соответствует заданной скорости фильтрования; заполнение фильтра исследуемой водой.

Расход воды,  $\text{см}^3/\text{мин}$ , подаваемой в фильтр, определяется по формуле

$$q = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot \omega \cdot 10^6}{4 \cdot 60},$$

где  $\omega$  – заданная скорость движения воды в фильтре,  $\text{м/ч}$ ;  $D$  – внутренний диаметр фильтра,  $\text{м}$ ;  $10^6$  – коэффициент пересчета кубических метров ( $\text{м}^3$ ) в кубические сантиметры ( $\text{см}^3$ );  $60$  – коэффициент пересчета из часов в минуты.

Установка требуемого расхода производится с использованием дистиллированной воды. Для этого определяется, сколько воды должно быть пропущено через фильтр за выбранное время (за 1 минуту, за 30 секунд и т. д.). Затем кран устанавливается в произвольное положение. В течение выбранного времени через фильтр пропускается дистиллированная вода, которая собирается в емкость.

С помощью мерного стакана измеряется объем воды, прошедшей через фильтр за выбранное время. Если этот объем оказывается меньше значения  $q$ , то с помощью крана расход воды через фильтр увеличивается, если больше, то подача воды в фильтр уменьшается. Данная операция повторяется до тех пор, пока расход воды через фильтр за выбранное время не совпадет с требуемым по условиям выполнения работы расходом.

После установки требуемого расхода воды фильтр остается заполненным дистиллированной водой. Для того чтобы в процессе выполнения работы были получены достоверные результаты, перед началом ее выполнения дистиллированная вода замещается на исследуемую воду. Для того чтобы полностью удалить из фильтра дистиллированную воду, необходимо пропустить через фильтр исследуемую воду в количестве, равном 1,5–2 объема фильтра. После выполнения данной операции установка считается готовой для выполнения лабораторной работы.

### **4.3. Умягчение воды**

После завершения работ по подготовке установки к работе, в чистую сухую емкость для сбора умягченной воды в течение заданного времени проводится фильтрация исследуемой воды через фильтр с установленным расходом. По истечении заданного времени фильтрование прекращается и кран перекрывается. После окончания процесса умягчения фильтр необходимо промыть двух–трехкратным объемом дистиллированной воды по отношению к объему фильтра и заполнить дистиллированной водой.

### **4.4. Анализ умягченной воды**

Для оценки эффективности проведенного процесса умягчения воды отбираются пробы умягченной воды и подвергаются анализу по методике, описанной в пунктах 4.1.1 и 4.1.2.

## **5. Обработка результатов**

### **5.1. Вычисление общей жесткости воды**

Общую жесткость ( $J_0$ ), ммоль/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле

$$J_0 = \frac{0,025 \cdot k \cdot \bar{V}_{\text{компл1}}}{V_{\text{ал}}},$$

где  $\bar{V}_{\text{компл1}}$  – средний объем 0,025 М раствора комплексона III, израсходованного на титрование исследуемой воды,  $\text{см}^3$ ;  $k$  – поправочный коэффициент – число, выражающее отношение действительной (практической) концентрации раствора к заданной (теоретической);  $V_{\text{ал}}$  – объем пробы воды, взятой для титрования,  $\text{см}^3$ .

## 5.2. Вычисление содержания кальция

Содержание ионов кальция ( $C_{\text{Ca}2+}$ ), ммоль/ $\text{дм}^3$ , вычисляют по формуле

$$C_{\text{Ca}2+} = \frac{0,025 \cdot k \cdot \bar{V}_{\text{компл2}}}{V_{\text{ал}}},$$

где  $\bar{V}_{\text{компл2}}$  – средний объем 0,025 М раствора комплексона III, израсходованного на титрование исследуемой воды,  $\text{см}^3$ ;  $k$  – поправочный коэффициент – число, выражающее отношение действительной (практической) концентрации раствора к заданной (теоретической);  $V_{\text{ал}}$  – объем пробы воды, взятой для титрования,  $\text{см}^3$ .

## 5.3. Вычисление содержания магния

Содержание ионов магния в воде  $C_{\text{Mg}2+}$ , ммоль/ $\text{дм}^3$ , находят по разности

$$C_{\text{Mg}2+} = J_0 - C_{\text{Ca}2+}.$$

## 5.4. Определение эффективности умягчения воды

Эффективность умягчения воды (%) определяют отдельно для общей жесткости ( $\mathcal{E}_1$ ), кальция ( $\mathcal{E}_{\text{Ca}2+}$ ) и магния ( $\mathcal{E}_{\text{Mg}2+}$ ) по формулам

$$\mathcal{E}_1 = \frac{J_0^0 - J_0}{J_0^0} \cdot 100;$$

$$\mathcal{E}_{\text{Ca}2+} = \frac{C_{\text{Ca}2+}^0 - C_{\text{Ca}2+}}{C_{\text{Ca}2+}^0} \cdot 100;$$

$$\mathcal{E}_{\text{Mg}2+} = \frac{C_{\text{Mg}2+}^0 - C_{\text{Mg}2+}}{C_{\text{Mg}2+}^0} \cdot 100.$$

где  $J_0^0$ ,  $C_{\text{Ca}2+}^0$ ,  $C_{\text{Mg}2+}^0$  – соответственно общая жесткость исходной воды, содержание в ней кальция и магния;  $J_0$ ,  $C_{\text{Ca}2+}$ ,  $C_{\text{Mg}2+}$  – соот-

ветственно общая жесткость умягченной воды, содержание в ней кальция и магния.

## 6.

### Контрольные вопросы

1. Какие свойства воды характеризуют показатели: общая жесткость, постоянная жесткость, временная жесткость, карбонатная жесткость, некарбонатная жесткость?
2. Соединения каких элементов обуславливают жесткость воды?
3. К каким нежелательным последствиям приводит использование жестких вод в быту и промышленности?
4. К изменению каких свойств воды приводит процесс ее умягчения?
5. Какие существуют методы умягчения воды?
6. Какие вещества называются ионитами?
7. На какие группы разделяются иониты по составу?
8. На какие виды разделяются иониты по знаку заряда обменивающихся ионов?
9. Какие иониты используются в процессе умягчения воды?
10. Напишите основные химические реакции процесса ионообменного умягчения воды.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

### *ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД НА ТВЕРДЫХ СОРБЕНТАХ*

#### 1. Цель и содержание работы

Работа предназначена для ознакомления студентов с адсорбционной очисткой природных и сточных вод и аналитическим контролем этого процесса. На лабораторной установке, моделирующей адсорбционный фильтр, студенты проводят очистку воды, загрязненной химическим веществом, определяют эффективность процесса очистки и изучают влияние на него отдельных факторов: природы сорбента, природы загрязнителя и его концентрации в воде, скорости фильтрования воды и др.

#### 2. Теоретические положения

По нормативам качества, определяющим наличие и допустимые концентрации примесей, воды различают как питьевую, природные воды (водоемов хозяйственно-питьевого, культурно-бытового и рыбохозяйственного назначения) и сточные воды (нормативно-очищенные, стоки неизвестного происхождения, ливневые).

В последние годы все более жесткие требования предъявляются к качеству очистки сточных вод, сбрасываемых в водные объекты. Для принятия проектных решений и разработки комплексных мероприятий по снижению нагрузки на водные объекты, а также для разработки схем рационального водопользования необходимо знать и уметь выбирать технологические методы и оборудование для очистки водных потоков. Выбор методов очистки производится в зависимости от качественных и количественных характеристик сточных вод, необходимой эффективности очистки, а также экономических показателей.

Коагулирование – процесс обработки воды химическими реагентами, коагулянтами, приводящий к агрегации частиц присутствующих в воде примесей, в результате чего образуются относительно крупные хлопья, легко выделяющиеся из водной среды.

Ионный обмен применяют для очистки сточных вод от ионов. Данный метод очистки является высокоэффективным и перспективным, так как способствует достижению нормативов предельно допустимых сбросов (ПДС), позволяет возвращать выделенные элементы в производство, обеспечивает возможность многократной регенерации ионитов. Высокая ёмкость поглощения, присущая ионитам, позволяет создавать сравнительно компактные установки.

Сорбция – эффективный метод глубокой очистки производственных сточных вод от растворенных органических и некоторых неорганических загрязнений. Позволяет не только выделить и сконцентрировать загрязнения из сточных вод, но и утилизировать их в технологическом процессе, а очищенные воды использовать в оборотном водоснабжении. Сорбционные процессы применяются для очистки сточных вод, извлечения драгоценных и редкоземельных металлов, выполнения химических реакций для получения веществ и решения других производственных задач. В качестве сорбентов применяют различные природные и синтетические материалы: золу, коксовую мелочь, торф, цеолиты, активные глины и прочие. Часто для адсорбции применяются активированные угли, удельная поверхность адсорбции которых достигает 400 – 900 мг/г.

Сорбенты (от лат. *sorbens* – поглощающий) – твёрдые тела или жидкости, избирательно поглощающие (сорбирующие) из окружающей среды газы, пары или растворённые вещества. Вещество, которое поглощается твердой фазой, называют сорбатом.

Наибольшее распространение в качестве сорбентов для извлечения органических веществ из воды получили углеродные материалы, активные угли, поскольку энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия молекул органических веществ с атомами углерода, образующими поверхность углеродных тел, значительно превышает энергию взаимодействия этих атомов с молекулами воды.

В зависимости от глубины проникновения сорбата из раствора в сорбент сорбционные процессы делят на абсорбцию и адсорбцию.

Проникновение сорбата по всему объёму сорбента называется абсорбцией, а процесс накопления одного вещества в результате диффузии в поверхностном слое другого вещества на границе раздела фаз – адсорбцией. Адсорбция протекает на активных центрах поверхности – впадинах и выступях. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом, а вещество, которое адсорбируется, – адсорбатом.

Различают два типа механизмов сорбционных процессов: физические и химические. Если взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом происходит как межмолекулярное взаимодействие и является проявлением физических сил (электростатического взаимодействия, ван-дер-ваальсовой силы), то наблюдается физическая адсорбция.

В этом случае молекулярные орбитали адсорбата не меняются, молекулы сорбированного вещества сохраняют свою индивидуальность. Физическая адсорбция носит обратимый характер. С повышением температуры процесса степень физической адсорбции уменьшается.

Если при взаимодействии между адсорбатом и адсорбентом происходят химические процессы (перераспределение электронной плотности, ионно-молекулярное взаимодействие), то имеет место химическая адсорбция или хемосорбция. При хемосорбции адсорбат реагирует с функциональными группами сорбента, процесс носит специфический и необратимый характер. Повышение температуры приводит к увеличению химической адсорбции.

Адсорбция является одним из самых универсальных и эффективных методов удаления растворённых органических веществ из воды, как природного, так и антропогенного происхождения. Адсорбционные процессы играют важную роль при водоподготовке из поверхностных источников при их значительном загрязнении токсичными и канцерогенными веществами (моющие средства, пестициды, фенолы, нефтепродукты, диоксины), которые попадают в водоёмы со сточными водами от населённых пунктов и промышленных предприятий, а также с атмосферными осадками.

Метод позволяет не только выделить и сконцентрировать загрязнения из сточных вод, но и утилизировать их в технологическом процессе, а очищенные воды использовать в оборотном водоснабжении.

В процессе адсорбции наблюдаются два типа межмолекулярных взаимодействий. Первое – между молекулами растворенного вещества и молекулами (или атомами) поверхности сорбента, второе – между молекулами растворенного вещества и молекулами воды в растворе (гидратация). Разность между этими двумя силами межмолекулярного взаимодействия определяет силу, с которой извлеченное из раствора вещество удерживается на поверхности сорбента. Чем выше энергия гидратации молекул растворенного вещества, тем

большее сопротивление они испытывают при переходе на поверхность сорбента, что приводит к более слабой адсорбции вещества из раствора.

Процесс сорбции может быть статическим и динамическим. В первом случае газообразный или жидкий сорбат контактирует или смешивается с неподвижным сорбентом, выполняется на оборудовании с мешалками.

Динамическая сорбция предполагает пропускание подвижного жидкого или газообразного поглощаемого вещества через слой сорбента. Для этого используются аппараты с псевдоожиженным слоем и различные фильтры.

Статическая емкость сорбента – это характеристика, которая определяет максимальное количество вещества (например, ионов, молекул или частиц), которое сорбент может адсорбировать из раствора или газа при равновесии, выражается в единицах массы адсорбированного вещества на единицу массы сорбента (например, мг/г) или в объеме (например, ммоль/г).

Динамическая емкость сорбента характеризует способность сорбента адсорбировать вещества из потока (например, жидкости или газа) в условиях непрерывного процесса. В отличие от статической, динамическая емкость учитывает изменения концентрации адсорбируемого вещества во времени и зависит от скорости потока, времени контакта и других факторов.

В промышленных аппаратах для поглощения (адсорберах) сорбционный процесс носит динамический характер. Применение такой технологии помогает обеспечить автоматизацию производства и его бесперебойность. Динамическая емкость сорбента находится в пределах от 45 до 90%.

В природных водах содержатся в тех или иных количествах органические вещества в коллоидном или истинно растворенном состоянии. Загрязнение происходит продуктами распада растительных и животных остатков, либо в результате сброса промышленных и бытовых сточных вод. Предварительная обработка воды на водоочистных станциях только частично устраняет данные загрязнения.

Негативное влияние органических примесей воды связано с тем, что они могут окисляться при использовании воды с образованием ряда органических кислот, вызывающих коррозию оборудования.

Вода содержит легко- и трудноокисляемые вещества, которые могут быть окислены сильными окислителями – перманганатом, би-



хроматом калия. Общую оценку загрязненности воды, как природной, так и сточной, можно достаточно быстро получить по ее окисляемости. Под окисляемостью понимают количество кислорода, необходимое для окисления примесей, содержащихся в одном кубическом дециметре исследуемой воды.

Окисляемость выражается обычно в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление примесей, содержащихся в одном кубическом дециметре воды. Различают перманганатную и бихроматную окисляемость в зависимости от используемого при определении окислителя.

Метод перманганатной окисляемости характеризует концентрацию относительно легко окисляемых веществ. Это могут быть органические и некоторые неорганические вещества (нитриты, сульфиты, железо (II) и др.).

Метод бихроматной окисляемости соответствует полному окислению органических веществ (легко и трудно окисляющихся), за исключением некоторых белковых соединений.

Обычно перманганатная окисляемость составляет 40–50 % от истинной окисляемости органических веществ, то есть полного окисления органического углерода до  $CO_2$ .

Окисляемость чистых подпочвенных и родниковых вод обычно не превышает 1–3 мг  $O_2/дм^3$ ; в водах поверхностных источников окисляемость достигает 10–12 мг  $O_2/дм^3$ . Более высокая окисляемость, достигающая 25–30 мг  $O_2/дм^3$ , указывает на загрязнение воды. В торфяных и болотных водах, содержащих гуминовые вещества, окисляемость может быть еще выше.

Для определения перманганатной окисляемости питьевых, поверхностных и малозагрязнённых вод применяют метод Кубеля и метод Шульце, основанные на окислении веществ (органических и неорганических), присутствующих в пробе воды кислородом, выделенным перманганатом калия при кипячении в сернокислой (метод Кубеля) или в щелочной (метод Шульце) среде.

Химическим потреблением кислорода (ХПК) называется величина, характеризующая общее содержание в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями.

ХПК обязательно контролируемый санитарными экологическими службами показатель качества сточных, оборотных и природных вод. Зная ХПК, устанавливают, насколько опасны те или иные сточ-

ные воды, чтобы ограничить их сброс в данный водоем и определить области дальнейшего использования этой воды.

Результаты, полученные разными методами, могут быть различными для одной и той же пробы вследствие неодинаковой степени окисления, которая зависит от свойств окислителя, его концентрации, температуры,  $pH$  и др.

### 3. Реактивы, посуда и оборудование

#### Реактивы:

- серная кислота  $H_2SO_4$ , разбавленный раствор (1:3);
- щавелевая кислота  $H_2C_2O_4$ , 0,01 н. раствор;
- перманганат калия  $KMnO_4$ , 0,01 н. раствор.

#### Посуда и оборудование:

- конические колбы для титрования 250 см<sup>3</sup>;
- бюретка 25 см<sup>3</sup>;
- пипетки 100 см<sup>3</sup>, 20 см<sup>3</sup>;
- цилиндр 10 см<sup>3</sup>;
- резиновая груша;
- шпатель;
- стеклянные шарики или обожжённая пемза («кипелки»).

### 4. Порядок работы

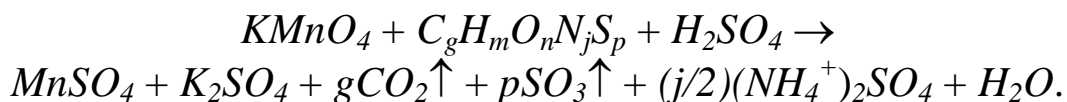
К выполнению работы студенты приступают после изучения методики, ознакомления с условиями проведения работы и установкой, на которой она выполняется, результатами, которые должны быть достигнуты в ходе выполнения работы.

В ходе выполнения работы студенты определяют химическую потребность в кислороде исходной и очищенной воды, эффективность используемого адсорбента для очистки исследуемой воды.

#### 4.1. Анализ исходной воды

В отобранных пробах исходной воды проводят перманганатометрическое определение окисляемости (по методу Кубеля).

Этот метод можно использовать только для проб, окисляемость которых ниже 100 мг  $O_2$ /дм<sup>3</sup>. В общем виде окисление органических примесей перманганатом калия можно представить следующим образом:



Перманганат-ион является окислителем как в кислой, так и в щелочной среде, однако не настолько сильным, чтобы полностью разрушить все присутствующие в водах органические вещества. Процесс окисления протекает медленно, скорость его определяется температурой, концентрацией окислителя, кислотностью или щелочностью среды и природой органических веществ, поэтому необходимо выбирать такие условия окисления, чтобы свести к минимуму разложение самого окислителя с выделением кислорода. Трудно подобрать одинаковые условия одновременно для всех органических соединений, присутствующих в исследуемых водах, поэтому для многих органических примесей полнота окисления не достигается.

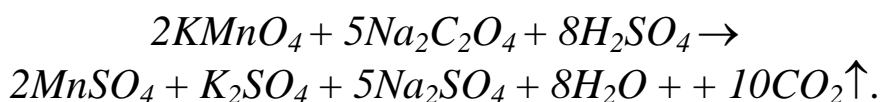
Таким образом, перманганатная окисляемость является весьма условной характеристикой степени загрязненности природной воды органическими веществами. Однако этот метод используется и в настоящее время при выборе и проектировании водоподготовительных установок, а также при испытаниях, наладке и эксплуатации этих установок для быстрого определения окисляемости в сравнительных контрольных анализах при очистке вод.

Окисление органических примесей воды перманганатом протекает медленно, поэтому прямое титрование их невозможно и приходится прибегать к обратному титрованию. Для этого к пробе воды, подкисленной серной кислотой, прибавляют точно замеренный избыток титрованного раствора перманганата и кипятят 10 минут, в течение которых происходит окисление органических примесей.

При восстановлении до  $Mn^{2+}$  перманганат-ион ( $MnO_4^-$ ) разрушается, а фиолетовая окраска раствора исчезает. Реакция является автокаталитической, то есть ионы  $Mn^{2+}$ , образовавшиеся на начальном этапе (для их выделения требуется нагревание в течение 10 минут) катализируют, ускоряют дальнейшую реакцию окисления органических примесей.

Далее к анализируемому горячему раствору добавляют заведомый избыток щавелевой кислоты ( $H_2C_2O_4$ ) или оксалата натрия ( $Na_2C_2O_4$ ), при этом весь избыток перманганата восстанавливается и окраска исчезает. В растворе остается только определенный избыток оксалат-ионов ( $C_2O_4^{2-}$ ).

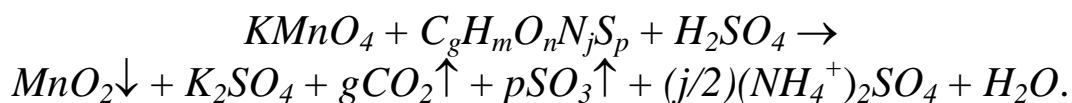
Общее количество добавленного перманганата и оксалата известно, если определить количество избытка последнего, можно рассчитать количество перманганата, которое было израсходовано на окисление примесей, то есть их окисляемость. Реакция титрования избытка оксалата заключается в его взаимодействии со стандартным раствором перманганата:



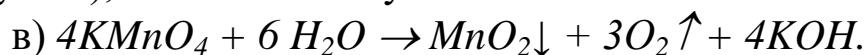
Введение индикатора не требуется, поскольку о достижении конечной точки титрования судят по изменению окраски исходного реагента  $KMnO_4$ , в результате реакции титрования появляется слабо-розовая окраска раствора. Реакция титрования, как и реакция, протекающая при окислении органических примесей, является автокаталитической, что делает условия ее проведения более мягкими, сокращает время, затрачиваемое на проведение анализа, и не требует введения дополнительного реагента (катализатора). При очень большом количестве примесей, восстановление перманганат-иона ( $MnO_4^-$ ) может происходить в трех направлениях:

а) восстановление перманганата-иона до иона  $Mn^{2+}$ , сопровождающееся обесцвечиванием раствора;

б) восстановление до оксида марганца  $MnO_2$ . При этом каждый атом марганца принимает по три, а не по пять электронов. Фиолетовая окраска раствора при этом исчезает ( $MnO_4^-$  разрушается) и выпадает коричневый осадок  $MnO_2$



Реакция является автокаталитической, диоксид марганца  $MnO_2$  является катализатором дальнейшего разложения перманганата калия по пути б), а также и по пути:



В результате реакций, идущих по пути б) и в), одна молекула  $KMnO_4$  окислит меньшее количество органических молекул. Марганец, не достигнув необходимой (рассчитанной) степени окисления выпадает в осадок и не сможет восстановиться до нужного состояния. В результате этого будет наблюдаться повышенный расход перманганата и, как следствие, содержание органических примесей окажется

завышенным. Приготовление и хранение стандартных растворов  $KMnO_4$  требует соблюдения мер предосторожности. Стандартный раствор перманганата калия хранят в темноте. Образование коричневых пятен диоксида марганца на стенках посуды указывает на то, что концентрация стандартного раствора изменилась и необходимо повторить стандартизацию. Желательно раствор повторно стандартизировать каждый месяц. Максимальная окисляемость, определяемая этим способом без предварительного разбавления пробы  $10 \text{ мг } O_2/\text{дм}^3$ . Разбавлять пробу можно не более чем в 10 раз. Таким образом, метод становится непригодным для анализа вод, окисляемость которых превышает  $100 \text{ мг } O_2/\text{дм}^3$ .

#### 4.1.1. Определение ХПК

В колбу для титрования вместимостью  $250 \text{ см}^3$  отбирают  $100 \text{ см}^3$  (или меньший объем, если вода имеет высокую окисляемость) анализируемой воды, отфильтрованной от взвешенных веществ.

Если предполагают, что вода сильно загрязнена органическими примесями, то отбирают не более  $5 \text{ см}^3$ ; если воды менее загрязнены –  $20 \text{ см}^3$ . Объем в колбе доводят дистиллированной водой до  $100 \text{ см}^3$ , приливают цилиндром  $5 \text{ см}^3$  раствора серной кислоты и точно  $20 \text{ см}^3$   $0,01 \text{ н}$  раствора перманганата калия из бюретки.

Для равномерного и спокойного кипения в колбу помещают кипелки, горлышко колбы закрывают маленькой воронкой. Содержимое нагревают до кипения и кипятят точно 10 минут.

Во время кипения необходимо следить за окраской раствора, если она сильно ослабевает или раствор обесцвечивается, в колбу добавляют еще  $5\text{--}10 \text{ см}^3$  раствора перманганата калия и снова кипятят.

После кипячения в горячий раствор вводят мерной пипеткой  $20 \text{ см}^3$   $0,01 \text{ н}$  раствора щавелевой кислоты  $H_2C_2O_4$  или щавелевокислого натрия  $Na_2C_2O_4$  и тщательно перемешивают. Раствор в колбе при этом должен обесцветиться, а возможно, выпавший бурый осадок диоксида марганца растворится.

Обесцветившийся раствор титруют  $0,01 \text{ н}$  раствором перманганата калия из бюретки до слабой, но не исчезающей в течение 30 секунд, розовой окраски.

Если при кипячении жидкость приобрела бурую окраску или в ней образовался коричневый осадок, то определение повторяют, отобрав меньший объем анализируемой воды. Определение окисляемо-

сти проводят в двух-трех параллельных пробах, расхождения между которыми не должны превышать 0,25 мг  $O_2$ /дм<sup>3</sup>.

## 4.2. Подготовка установки к проведению работы

Работа по сорбционной очистке воды выполняется на лабораторной установке. Подготовка установки к проведению работы проводится по методике, подробно описанной в п. 4.2 лабораторной работы №1 (стр. 17).

## 4.3. Очистка воды

После завершения работ по подготовке установки к работе в течение заданного времени проводится фильтрация исследуемой воды из емкости через фильтр с установленным расходом. Очищенная вода собирается в емкости. По истечении заданного времени фильтрование прекращается и кран перекрывается. Фильтр промывается 2–3-кратным количеством дистиллированной воды (по отношению к объему фильтра) и затем заполняется дистиллированной водой.

## 4.4. Анализ очищенной воды

Для оценки эффективности проведенного процесса очистки воды отбираются пробы очищенной воды и подвергаются анализу по методике, описанной в пункте 4.1.1.

# 5. Обработка результатов

## 5.1. Расчет окисляемости

Окисляемость по Кубелю  $X_1$  (мг  $O_2$ /дм<sup>3</sup>) вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{C(\frac{1}{5} KMnO_4) \cdot k \cdot 8 \cdot 1000 \cdot \bar{V}}{V_{пр}},$$

где  $C(\frac{1}{5} KMnO_4)$  – молярная концентрация эквивалента раствора перманганата калия, моль-экв/дм<sup>3</sup>;  $\bar{V}$  – средний объем раствора перманганата калия, израсходованный на титрование пробы, см<sup>3</sup>;  $k$  – поправочный коэффициент – число, выражающее отношение действительной (практической) концентрации раствора к заданной (теоретической);  $V_{пр}$  – объем пробы, взятой для анализа, см<sup>3</sup>; 8 – молярная масса эквивалента кислорода, г-экв/моль.

## 5.2. Округление результатов

Результаты округляют с точностью до 0,1 мг при значениях окисляемости 0–10 мг O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> и до 1 мг – при значениях 10–100 мг O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

## 5.3. Определение эффективности очистки воды

Эффективность очистки, %, определяют по формуле

$$\mathcal{E} = \frac{X_1^0 - X_1}{X_1^0} \cdot 100.$$

где  $X_1^0$ ,  $X_1$  – ХПК соответственно исходной и очищенной воды.

## 6. Контрольные вопросы

1. Какой процесс называется адсорбцией?
2. Какой процесс называется абсорбцией?
3. Какой процесс называется хемосорбцией?
4. Для каких целей применяется процесс адсорбции?
5. Какие механизмы лежат в основе процесса адсорбции?
6. Какие вещества используются в качестве адсорбентов?
7. Какие показатели характеризуют способность адсорбента поглощать вещества из водных сред?
8. В каких аппаратах осуществляется процесс адсорбции?
9. Какой показатель называется окисляемостью воды?
10. Какие существуют виды окисляемости воды?
11. Содержание каких соединений в воде характеризует показатель ХПК?
12. Какой метод определения ХПК используют при анализе питьевых и природных вод и в чем его сущность?

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3** ***АНАЛИЗ ПОЧВЫ***

### **1. Цель и содержание работы**

Работа предназначена для ознакомления студентов с методами анализа почвы. По результатам анализов делают вывод о свойствах почвы и содержании в ней отдельных веществ.

### **2. Теоретические положения**

Почва – это самостоятельное естественноисторическое органо-минеральное природное тело, возникшее на поверхности земли в результате длительного воздействия биотических, абиотических и антропогенных факторов, состоящее из твердых минеральных и органических частиц, воды и воздуха и имеющее специфические генетико-морфологические признаки, свойства, создающие для роста и развития растений соответствующие условия.

Цели почвенных исследований:

- 1) выбор места размещения площадки строительства на менее плодородных почвах и максимальное сохранение лесного фонда;
- 2) определение влияния проектируемого сооружения на прилегающие сельскохозяйственные и лесные угодья для разработки мероприятий по их защите от вредного воздействия промышленных выбросов и сбросов токсичных ингредиентов;
- 3) оценка возможности изъятия земель, исходя из их ценности, а также возможности размещения отходов;
- 4) разработка схем озеленения населенных пунктов и создание рекреационных зон;
- 5) оценка загрязненности почв на площадках строительства и в зоне их возможного влияния;
- 6) определение зон и мощности загрязненных грунтов.

Охрана почв – система мер, направленная на предотвращение снижения плодородия почв, их нерационального использования и загрязнения.

Для контроля загрязнения и прогноза состояния почв все химические вещества классифицируются по степени опасности. Выделяют 3 класса химических веществ:

- 1 – вещества высокоопасные;



2 – вещества умеренно опасные;

3 – вещества малоопасные.

Класс опасности химических веществ устанавливают не менее чем по трем показателям (токсичность, персистентность в почве (продолжительность сохранения ксенобиотиком биологической активности в окружающей среде или её отдельных объектах), ПДК в почве, миграция, персистентность в растениях, влияние на пищевую ценность сельскохозяйственной продукции).

Классификацию почв по степени загрязнения проводят по предельно допустимым концентрациям (ПДК) химических веществ в почвах и их фоновому содержанию.

Химическое загрязнение грунтов оценивают по суммарному показателю химического загрязнения  $Z_c$ , характеризующему степень химического загрязнения грунтов и определяющемуся как сумма коэффициентов концентрации  $K_c$  отдельных компонентов загрязнения.

Почвы подразделяют по степени загрязнения:

– сильнозагрязненные – почвы, содержание загрязняющих веществ в которых в несколько раз превышает ПДК, имеющие, под воздействием химического загрязнения, низкую биологическую продуктивность, существенное изменение физико-механических, химических и биологических характеристик, в результате чего содержание химических веществ в выращиваемых культурах превышает установленные нормы;

– среднезагрязненные – почвы, в которых установлено превышение ПДК без видимых изменений в свойствах почв.

– слабозагрязненные – почвы, содержание химических веществ в которых не превышает ПДК, но выше естественного фона.

По степени устойчивости к химическим загрязняющим веществам и по характеру ответных реакций почвы подразделяют на очень устойчивые, среднеустойчивые и малоустойчивые.

Основные показатели, характеризующие степень устойчивости почвы к химическим загрязняющим веществам:

- 1) гумусное состояние почв;
- 2) кислотно-основные свойства;
- 3) окислительно-восстановительные свойства;
- 4) катионно-обменные свойства;
- 5) биологическая активность;
- 6) уровень грунтовых вод;
- 7) доля веществ в почве, находящихся в растворимой форме.

Анализ почвы – это совокупность операций, выполняемых с целью определения состава, физико-механических, физико-химических, химических, агрохимических и биологических свойств почвы.

Пробная площадка почвы – это репрезентативная часть исследуемой территории, предназначенная для отбора проб и детального исследования почвы и характеризующаяся сходными условиями.

Точечная (единичная) проба – это материал, взятый из одного места горизонта или одного слоя почвенного профиля, типичный для данного горизонта или слоя

Объединенная проба почвы – это проба почвы, состоящая из заданного количества единичных проб (не менее двух точечных проб).

Почвенная вытяжка – это экстракт, полученный после обработки почвы раствором заданного состава, действовавшим на почву определенное время при определенном соотношении почва-раствор.

При анализе почв большое внимание уделяется оценке санитарного состояния почв, то есть исследованию физико-химических, химических и биологических свойств, которые влияют на здоровье человека.

Для оценки санитарного состояния почв применяют такие показатели, как содержание общего азота, хлоридов, кислотность, содержание пестицидов, тяжелых металлов, нефти и нефтепродуктов, фенолов, сернистых соединений, мышьяка, цианидов, радиоактивных веществ, различных микроорганизмов. Обязательность определения данных показателей устанавливается в зависимости от вида землепользования (почвы населенных пунктов, курортов и зон отдыха, зон санитарной охраны источников водоснабжения, санитарно-защитных зон предприятий, транспортных земель, сельскохозяйственных и лесных угодий).

На основании данных, полученных в результате почвенных исследований, составляется паспорт почвы – документ, содержащий фиксированный набор данных о почве, необходимых для целей ее рационального использования и охраны.

Минеральные соединения в почве происходят из горных пород, слагающих литосферу – твёрдую оболочку земной коры. Химический и минеральный состав почвообразующей породы напрямую влияет на химические процессы в почве и определяет её конечный химический состав.

Почвы перенимают геохимические особенности исходных почвообразующих пород:

- если порода богата кремнезёмом, это отражается на его содержании в почве;
- на карбонатных породах, содержащих до 15–20 % карбонатов кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), формируются почвы с повышенным содержанием кальция;
- засоленные почвообразующие породы (с высоким содержанием сульфатов и хлоридов кальция, магния и натрия) становятся источником засоления почвы.

Под химическим составом почвы обычно понимают элементный состав минеральной части почвы, а также содержание в ней гумуса, азота, углекислого газа и химически связанной воды. В состав почвы входят почти все известные химические элементы. При изучении полного валового состава почвы в ней определяют: *Si*, *Al*, *Fe*, *Ca*, *Mg*, *K*, *Na*, *S*, *P*, *Ti* и *Mn*. Наиболее распространенными в почве являются следующие элементы: кислород (49 %), кремний (33 %), алюминий (7,13 %), железо (3,80 %), углерод (2,0 %), кальций (1,37 %), калий (1,36 %), натрий (0,63 %), магний (0,63 %), азот (0,10 %).

Органические вещества попадают в почву благодаря жизнедеятельности обитающих в ней растений и животных. В результате взаимодействия органических и минеральных компонентов формируется сложный комплекс органоминеральных соединений.

Минеральная составляющая преобладает в массе почв, достигая 80–90 % и более. Лишь в органогенных почвах её доля снижается до 10 % и ниже. При этом в почвенном составе присутствуют практически все известные химические элементы.

Химический состав почвы – ключевой фактор, определяющий её плодородие. Он влияет на свойства грунта, критически важные для развития растений, как напрямую, так и опосредованно.

В почвенном питании растений могут возникать два противоположных, но одинаково неблагоприятных сценария.

При дефиците жизненно необходимых элементов (фосфора, азота, калия, железа, а также ряда микроэлементов) растения испытывают нехватку ключевых питательных веществ. Без этих компонентов невозможно полноценное развитие: нарушается метаболизм, замедляется рост, снижается урожайность.

Токсичный избыток химических соединений приводит к засолению почвы, при котором концентрация растворимых солей (сульфатов, хлоридов, карбонатов), превышает допустимые пределы. Это нарушает водный режим (растения не могут в достаточной мере по-

глощать влагу), блокирует усвоение питательных веществ, подавляет синтез белков и других жизненно важных соединений, приводит к угнетению роста и даже гибели растительности.

Оба состояния – как недостаток, так и переизбыток элементов, существенно снижают плодородие почвы и негативно влияют на продуктивность агроэкосистем.

Содержание кремния в почве определяется типом почвообразующих пород, ландшафтно-гидрологическими условиями, биогенным круговоротом, физико-химическими процессами, водным режимом и типом кремниевого цикла (аккумулятивный или элювиальный). Кварц ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) – наиболее распространённое соединение кремния в почвах; в меньшей степени присутствуют силикаты и алюмосиликаты, иногда встречается аморфный кремнезём (опал, халцедон). Валовое содержание кварца в почвах варьируется от 40–70 % (в глинистых) до 90–98 % (в песчаных).

Титан, марганец и сера присутствуют в почвах в ограниченном количестве.

Алюминий входит в состав алюмосиликатов, гранитов, базальтов, глин, полевых шпатов (составляет около 8 % массы земной коры). В кислой среде ( $pH < 4,5$ ) алюминий образует гидролизуемые комплексные ионы, повышается растворимость фосфатов алюминия, а в щелочной – переходит в форму аниона  $Al(OH)_4^-$ .

Содержание железа в почве обычно составляет 2–3 % от массы почвы. При этом для растений критично не общее содержание, а количество биодоступных форм железа, которое сильно зависит от  $pH$  и окислительно-восстановительных условий.

Растворимость железа снижается с повышением  $pH$ . Оптимальное усвоение растениями – при  $pH = 5,5\text{--}6,0$ , а на щелочных почвах ( $pH > 7,0$ ) железо часто недоступно для растений.

Формы соединений железа в почве – нерастворимые оксиды и гидроксиды ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ); подвижные соединения (двууглекислое железо  $Fe(HCO_3)_2$  в грунтовых водах); комплексы с органическими веществами (гуминовыми кислотами).

Содержание кальция в почве влияет на её структуру, плодородие и уровень  $pH$ , способствуя росту растений и улучшая обмен веществ. Кальций в почве содержится в виде различных соединений, главным образом, в карбонатах (например, кальцит), в составе глинистых минералов, а также в органических веществах и растворённых солях в почвенном растворе. Оптимальное содержание кальция в

почве – 0,5–0,8 %. Его дефицит приводит к нарушению развития корневой системы и отмиранию молодых побегов растений.

Содержание магния в чернозёмах, серозёмах, каштановых и глинистых почвах до 4 % и более, а в песчаных, супесчаных и торфяных – 0,4 % и менее. Основная часть магния в почве (90–95 %) находится в минералах (силикаты, алюмосиликаты), малодоступных для растений. В кислых почвах доступность магния снижается. Дефицит магния в почве ведёт к нарушению процесса фотосинтеза и снижению урожая.

Содержание калия в почве варьируется от 0,5 до 3 % и зависит, прежде всего, от гранулометрического состава. Чаще он присутствует в глинистых минералах тонкодисперсных фракций, особенно в гидрослюдах, а также в составе таких первичных минералов крупной фракции, как биотит, мусковит, калиевые полевые шпаты. Калий, входящий в состав алюмосиликатов (полевые шпаты, слюды) малодоступен для растений, постепенно высвобождается при выветривании. Поглощённый почвенными коллоидами калий составляет около 1,5 % общего содержания, это является основной доступной для растений формой. Соли калия в почвенной влаге незначительны по объёму, но сразу усваиваются растениями.

Основная форма запаса натрия в почве присутствует в составе кристаллических решёток минералов (натрийсодержащие полевые шпаты, слюды (биотит, мусковит), другие первичные силикаты). Ионы  $Na^+$  в составе почвенного поглощающего комплекса (ППК) способны обмениваться с другими катионами в почвенном растворе, влияют на водно-физические свойства почвы (дисперсия коллоидов, разрушение структуры), служат показателем солонцеватости (доля от ёмкости катионного обмена). В почвенном растворе натрия присутствует в виде солей – хлорид натрия ( $NaCl$ ), сульфат натрия ( $Na_2SO_4$ ), карбонат натрия ( $Na_2CO_3$ ), гидрокарбонат натрия ( $NaHCO_3$ ), нитрат натрия ( $NaNO_3$ ). Последняя форма определяет степень засоленности почвы. Так же натрий может быть сорбирован на поверхности глинистых минералов (особенно гидрослюды) и органо-минеральных комплексов.

Соотношение форм зависит от типа почвы, водного режима и антропогенных факторов. В условиях засушливого климата преобладает водорастворимый натрий (хлориды), в незасолённых почвах – минерально-связанный и обменный.

Кислород попадает в почву в результате диффузии из атмосферы (основной механизм), фотосинтеза корней, разложения органических веществ с выделением  $O_2$ . Он входит в состав большинства минералов почвы.

Углерод, азот, фосфор — важнейшие органогены. Углерод сосредоточен, главным образом, в гумусе, а также в органических остатках и карбонатах. Азот также связан с гумусом и наряду с фосфором играет очень важную роль в плодородии почв. В почвах, как правило, наблюдается дефицит фосфора, его валовое количество незначительно и в основном его содержат гумус и органические остатки.

Азот поступает в почву в результате деятельности микроорганизмов и растений, с атмосферными осадками, содержащими в небольшом количестве аммиак и окислы азота, при электрических разрядах. Аммиак поступает в почву при сжигании топлива, во время пожаров. Основное значение в обогащении почвы азотом имеют микроорганизмы, например, нитрифицирующие бактерии, которые окисляют аммиак до азотистой и азотной кислоты, повышая усвояемость соединений азота.

Запасы фосфора в пахотном слое 3–7,5 тонн на гектар. В гумусовом слое его значительно больше. Фосфорное питание осуществляется за счет солей ортофосфорной кислоты, реже других кислот. Поглощается фосфор (действующее вещество) в виде окиси  $P_2O_5$ . Фосфаты находятся в виде органических (нуклеопротеиды, фитин, сахарофосфаты и др.) и минеральных соединений. Содержание органических соединений в зависимости от окультуренности почвы колеблется 10–50 %. Они становятся доступными в результате биохимических реакций с помощью микроорганизмов. Минеральные соединения состоят из многих солей, основная форма — фторапатит  $Ca_5F(PO_4)_2$ . В почвах с кислой реакцией накапливаются фосфаты окислов  $Fe$  и  $Al$ . Динамика фосфатов зависит от микробиологической деятельности, от обработки почвы, особенностей возделываемой культуры, химических и физико-химических показателей.

Сера входит в состав белковых веществ, эфирных масел, находится в почве в виде сульфатов, сульфидов. Её содержание в почве 0,01–2 %.

Микроэлементы (марганец, никель, кобальт, цинк, медь, свинец, литий) присутствуют в почвах в небольших количествах. Количество микроэлементов в почве определяется совокупностью факторов:

#### 1. Природные:

- состав почвообразующих пород (исходный минеральный фонд);
- тип и возраст почвы;
- гранулометрический состав (глинистые почвы удерживают больше, песчаные – меньше);
- содержание органического вещества (гумус связывает микроэлементы);
- кислотность ( $pH$ ): при  $pH < 6,5$  большинство микроэлементов доступнее; при  $pH > 7,5$  многие образуют нерастворимые соединения (исключение – молибден);
- окислительно-восстановительные условия (в анаэробных условиях  $Fe$  и  $Mn$  переходят в растворимые формы);
- водный режим (вымывание в условиях избыточного увлажнения, накопление при испарении);
- биологическая активность (микроорганизмы и корни растений трансформируют соединения).

#### 2. Антропогенные:

- внесение удобрений (включая микроудобрения, навоз, компосты);
- промышленные выбросы и транспорт (атмосферные выпадения);
- орошение минерализованными водами;
- загрязнение тяжёлыми металлами.

#### 3. Климатические:

- температура и осадки (влияют на выветривание, вымывание, биологическую активность).

### 3. Реактивы, посуда и оборудование

#### Реактивы:

- серная кислота  $H_2SO_4$ , 10 % раствор;
- серная кислота  $H_2SO_4$ , 0,01 н. раствор;
- раствор дифениламина ( $C_6H_5NHC_6H_5$ ) и серной кислоты;
- нитрат серебра ( $AgNO_3$ ), 5 % раствор;
- хлорид бария ( $BaCl_2$ ), 10 % раствор;
- щавелевокислый аммоний ( $(NH_4)_2C_2O_4$ ), 4 % раствор;
- роданистый калий ( $KSCN$ ), 0,1 н. раствор;
- метиловый оранжевый.

**Посуда и оборудование:**

- конические колбы для титрования 250 см<sup>3</sup>;
- бюретка 25 см<sup>3</sup>;
- пипетки 10 см<sup>3</sup>, 20 см<sup>3</sup>;
- пипетки капельные;
- цилиндры 10 см<sup>3</sup>, 25 см<sup>3</sup>;
- резиновая груша;
- шпатель;
- фарфоровая ступка с пестиком;
- сито с отверстиями диаметром 1 мм;
- фильтровальная бумага;
- технические весы;
- встряхиватель;
- водяная баня;
- электроплитка;
- воронка
- рН-метр со стеклянным электродом измерения и электродом сравнения;
- лакмусовая бумага;
- секундомер.

**4. Порядок работы**

Студенты по нижеприведенной методике отбирают пробу почвы, приготавливают из нее водную вытяжку и проводят качественный и количественный анализ вытяжки.

**1. Отбор и подготовка проб**

Отбор проб для контроля загрязнения почв и оценки качественного состояния почв естественного и нарушенного сложения проводится с учетом вертикальной структуры, неоднородности покрова почвы, рельефа и климата местности, а также с учетом особенностей, загрязняющих веществ или организмов.

Отбор проб проводится на пробных площадках, закладываемых так, чтобы исключить искажение результатов анализов под влиянием окружающей среды. Пробы отбирают методом квартования, по диагонали или любым другим способом по профилю из почвенных горизонтов или слоев с таким расчетом, чтобы в каждом случае проба представляла собой часть почвы, типичной для генетических гори-



зонтов или слоев данного типа почвы. Размер пробной площадки, количество точечных и объединенных проб зависит от целей исследования: определение содержания химических веществ, физических свойств и структуры почвы, определение патогенных организмов и вирусов.

Для химического анализа объединенную пробу составляют не менее чем из пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг. Монолиты следует отбирать объемом не менее 100 см<sup>3</sup>.

Отобранные пробы необходимо пронумеровать и зарегистрировать в журнале, указав следующие данные: порядковый номер и место взятия пробы, рельеф местности, тип почвы, целевое назначение территории, вид загрязнения, дату отбора, номера почвенного разреза, почвенной разности, горизонта и глубины взятия пробы, фамилии исследователя.

Упаковку, транспортирование и хранение проб осуществляют в зависимости от цели и метода анализа.

Пробы почвы для химического анализа высушивают до воздушно-сухого состояния в сушильном шкафу при температуре 40 °С. Пробу считают доведенной до воздушно-сухого состояния, если составляющие ее не слипаются, не прилипают к твердым предметам, при раздавливании крошатся, пылятся. Пробы хранят в матерчатых мешочках, в картонных коробках или в стеклянной таре.

Для определения химических веществ пробу почвы в лаборатории рассыпают на бумаге или кальке и разминают пестиком крупные комки. Затем выбирают включения – корни растений, насекомых, камни, стекло, уголь, кости животных, и новообразования – например, друзы гипса, известковые журавчики. Почву растирают в фарфоровой ступке пестиком и просеивают через сито с диаметром отверстий 1–2 мм. Отобранные новообразования анализируют отдельно, подготавливая их к анализу так же, как пробу почвы.

Пробу для анализа отбирают не менее чем из пяти точек. Масса пробы для анализа грунтов с массовой долей органического вещества до 30 % – 30 г, для анализа грунтов с массовой долей органического вещества свыше 30 % – 15 г.

## 2. Химический анализ почв.

### 2.1. Определение почвенных карбонатов

Одним из показателей валового состава почвы является содержание в ней карбонатов. Присутствие в почве заметных количеств карбонатов препятствует развитию кислотности, а иногда приводит к возникновению щелочности, что оказывает важное влияние на подвижность многих веществ в почве и на агроэкологические особенности почв.

Из карбонатов почти во всех видах почв преобладают карбонаты щелочно-земельных элементов  $RCO_3$  ( $CaCO_3$  – кальцит,  $CaMg(CO_3)_2$  – доломит,  $MgCO_3$  – магнезит,  $FeCO_3$  – сидерит,  $Na_2CO_3 \times 10H_2O$  – сода) и гидрокарбонаты –  $Ca(HCO_3)_2$ . В жидкой фазе почв содержатся ионы  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ . Это определяет кислотно-щелочное равновесие и подвижность многих компонентов почвы.

Наличие в почве карбонатов устанавливают с помощью 10 %-ного раствора соляной кислоты. Небольшое количество почвы помещают в фарфоровую чашку и приливают пипеткой несколько капель кислоты. При наличии в почве карбонатов с её поверхности начинают выделяться пузырьки углекислого газа. По интенсивности их выделения судят о содержании карбонатов.

Таблица 1

Определение содержания карбонат-ионов  
по интенсивности выделения углекислого газа

Вскипание	Содержание $CO_3^{2-}$ , %
Очень сильное (бурное)	$\geq 10$
Сильное, продолжительное	5–10
Заметное, но кратковременное	3–4
Слабое и кратковременное	2–3
Очень слабое и малозаметное	1–2
Вскипание отсутствует	$\leq 1$

### 2.2. Подготовка водной вытяжки из почвы.

Водная вытяжка представляет собой фильтрат, приготовленный из анализируемой почвы, после взбалтывания взятой навески с пятикратным количеством воды.

Водная вытяжка дает представление о содержании в почве водорастворимых веществ, состоящих преимущественно из простых минеральных и органических солей.

Ионно-солевой комплекс почв представляет собой всю совокупность солей и ионов находящихся в разных формах – жидкой (почвенный раствор), твердой (кристаллические водорастворимые соли), сорбированной (обменные основания) и связанных между собой динамическим равновесием.

Взвешивают на технических весах 50 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями диаметром 1 мм, переносят ее в коническую колбу и приливают 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Содержимое колбы взбалтывают и фильтруют через двойной фильтр. Следует помнить, что края складчатого фильтра, помещенного в воронку должны быть выше краев воронки примерно на 1 см, а фильтрующаяся вытяжка на 1–1,5 см не должна доходить до краев воронки. При первом приливании на фильтр рекомендуется вместе с суспензией перенести часть почвы, чтобы задержать прохождение через него коллоидных частиц. Если первые порции фильтрата мутные, то их снова выливают на фильтр и эту операцию повторяют, добиваясь получения прозрачного фильтрата.

По окончании фильтрования вытяжку помещают в колбу и закрывают пробкой во избежание ее испарения и загрязнения.

### **2.3. Определение сухого остатка водной почвенной вытяжки**

Общее содержание растворимых органических и минеральных веществ в водной вытяжке из почвы называется сухим остатком. Суммарное определение растворимых в воде соединений проводится для получения характеристики общего засоления почв и проверки результатов анализа водных вытяжек.

Пипеткой отбирают 50 см<sup>3</sup> водной вытяжки, переносят в заранее просушенную и взвешенную на аналитических весах небольшую фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане.

После выпаривания чашку снаружи протирают, а затем просушивают в сушильном шкафу при температуре 105 °С в течение 3 часов. Охлажденную в эксикаторе чашку с остатком взвешивают на аналитических весах.

Вычисляют сухой остаток по формуле

$$A = a \cdot 10$$

где  $A$  – сухой остаток, %;  $a$  – полученный вес сухого остатка (г) в 50 см<sup>3</sup> водной вытяжки; 10 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

Полученные данные величины сухого остатка используются для установления условной степени засоления почвы по таблице 2.

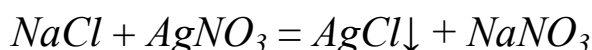
Таблица 2

Группировки почв по степени засоления (С.А. Владыченский)

Сухой остаток, %	Условная степень засоления почв
менее 0,25	Не засоленные
0,31–0,5	Слабозасоленные
0,51–1,0	Среднезасоленные
1,01–2,0	Сильнозасоленные
более 2,0	Очень сильнозасоленные (солончаки)

### 3.3. Качественное определение ионов $Cl^-$

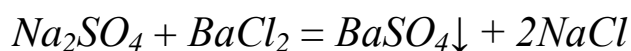
Для определения наличия или отсутствия ионов  $Cl^-$  5–10 см<sup>3</sup> фильтрата помещают в пробирку и добавляют к ней несколько капель 3%-ного раствора соли азотнокислого серебра, подкисленного азотной кислотой. О наличии ионов  $Cl^-$  судят по появлению заметной белой мути или осадка.



Отмечают количество выпавшего осадка: мало, много, очень много.

### 3.4. Качественное определение ионов $SO_4^{2-}$

Для определения наличия или отсутствия ионов  $SO_4^{2-}$  5–10 см<sup>3</sup> фильтрата помещают в пробирку и добавляют к ней несколько капель 10%-ного раствора хлористого бария, подкисленного соляной кислотой. О наличии ионов  $SO_4^{2-}$  судят по появлению заметной мути или осадка.

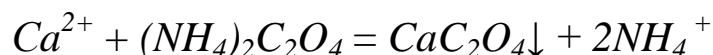


Отмечают количество выпавшего осадка: мало, много, очень много.

### 3.5. Качественное определение ионов $Ca^{2+}$

В пробирке нагревают до кипения 5 см<sup>3</sup> фильтрата, подкисляют несколькими каплями 10 %-ного раствора уксусной кислоты, добавляют 3–4 капли 4 %-ного раствора щавелевокислого аммония

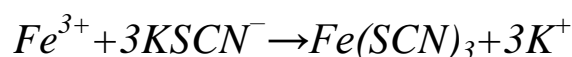
$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ . О наличии ионов  $Ca^{2+}$  судят по появлению белого кристаллического осадка  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  по уравнению



Отмечают количество выпавшего осадка: мало, много, очень много.

### 3.6. Качественное определение ионов железа $Fe^{3+}$

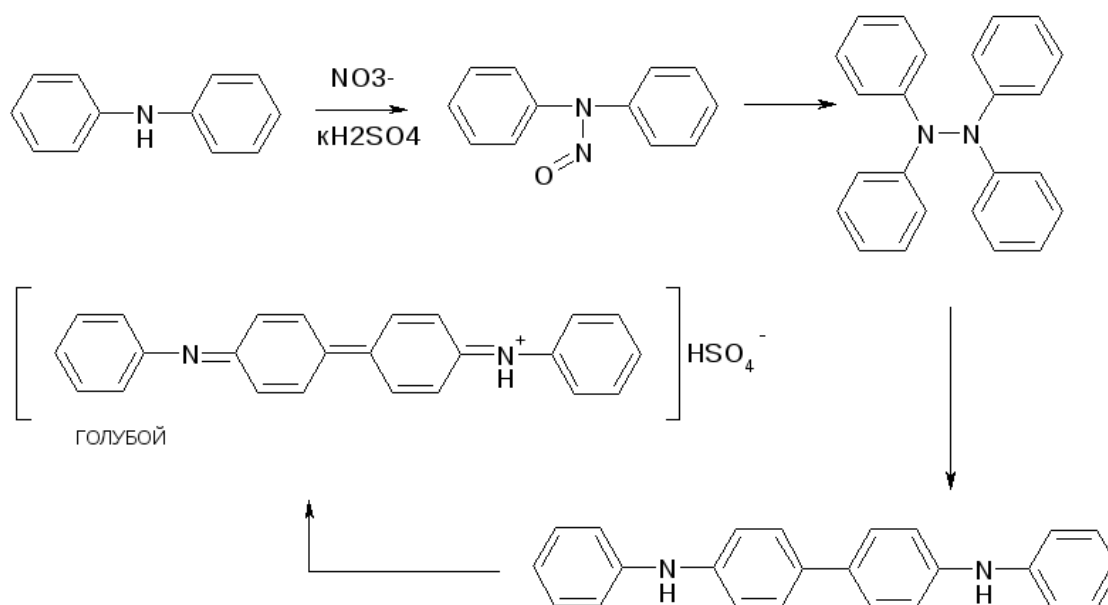
В пробирку помещают 2 см<sup>3</sup> водной вытяжки, приливают по каплям раствор роданида калия  $KSCN$ .



В присутствии ионов железа появляется красное окрашивание раствора. Отсутствие красной окраски означает, что железа в вытяжке нет.

### 3.7. Качественное определение нитрат-иона

На стеклянную пластинку наносят 3–4 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и каплю водной почвенной вытяжки. Дифениламин в присутствии концентрированной серной кислоты окисляется нитрат ионом  $NO_3^-$  до соединения, имеющего темно-синюю окраску. Интенсивность окраски зависит от содержания нитратов в водной вытяжке.



#### 4. Исследование кислотности и щелочности почвы

Кислотность почвы — это способность почвы подкислять почвенный раствор вследствие наличия в составе почвы кислот, а также обменных ионов водорода и катионов, образующих при их вытеснении гидролитически кислыми солями, преимущественно алюминия.

Различают актуальную и потенциальную кислотности почвы.

Актуальная кислотность — это кислотность почвенного раствора, обусловленная повышенной концентрацией в нем ионов водорода, наличием свободных кислот и водорастворимых органических кислот, гидролитически кислых солей и степенью их диссоциации.

Потенциальная кислотность — это кислотность твердой фазы почвы, когда ионы водорода и алюминия находятся в почвенном поглощающем комплексе (ППК). Источником алюминия является кристаллическая решетка глинистых минералов.

Щелочность — способность почв проявлять свойства оснований или акцепторов протонов. Такими свойствами могут обладать анионы слабых минеральных ( $S^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HSiO_3^-$ ,  $H_2BO_3^-$ ,  $HS^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ) и относительно более сильных органических кислот. При взаимодействии с водой они принимают от нее протон и в растворе появляется гидроксид-ион. При анализе вытяжек традиционно определяют общую щелочность и щелочность обусловленную  $CO_3^{2-}$ . Общую щелочность рассматривают как показатель щелочности почв, характеризующий общее содержание компонентов, которые проявляют свойства оснований и переходят из твердых фаз почв в водные вытяжки.

Различают актуальную и потенциальную щелочность почвы.

Актуальная щелочность обусловлена содержанием в почвенном растворе гидролитически щелочных солей — карбонатов и гидрокарбонатов щелочных и щелочноземельных металлов.

Потенциальная щелочность обусловлена содержанием катионов натрия в почвенно-поглощающем комплексе.

Кислая и щелочная среда реакции является губительной для живущих в почве полезных микроорганизмов; нейтральная, слабокислая и слабощелочная реакция благоприятны. Для большинства культурных растений наиболее благоприятной является нейтральная слабокислая реакция. Реакция почвенного раствора оказывает влияние на растворимость различных химических веществ, влияя на химический состав почвы.

От уровня кислотности также зависит степень проникновения имеющихся в почве тяжелых металлов в ткани растений. Если показатель  $pH$  находится в пределах нейтральной области, тяжелые металлы остаются связанными в почве и лишь незначительная их часть попадает и накапливается в растениях.

Напротив, кислые почвы с низким показателем  $pH$  содержат большое количество алюминия, железа и марганца в форме ядовитых для растений соединений. В кислой почве значительно возрастает риск накопления тяжелых металлов в тканях растений.

Также обстоит дело и с радионуклидами: именно от показателя  $pH$  зависит, в какой степени они впитываются растениями.

#### **4.1. Определение кислотности почвы**

Величину  $pH$  водной вытяжки можно определить колориметрическим и потенциометрическим методами.

##### **4.1.1. Определение $pH$ колориметрическим методом**

Для определения кислотности (щелочности) почвы 5–10 см<sup>3</sup> испытуемого фильтрата помещают в пробирку, опускают в него полоску универсальной индикаторной бумаги. Полоска при этом меняет цвет. Определение значения  $pH$  осуществляется при помощи визуального сравнения цвета полоски с эталонной шкалой, расположенной на упаковке с индикаторной бумагой. Цветная шкала на этикетке тщательно откалибрована в соответствии с цветами нанесенных на полоски индикаторов.

##### **4.1.2. Измерение $pH$ водной вытяжки потенциометрическим методом**

$pH$  определяют в водной вытяжке почвы с помощью  $pH$ -метра.

Анализируемую пробу фильтрата объемом 30 см<sup>3</sup> помещают в химический стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Электроды промывают дистиллированной водой, ополаскивают исследуемым фильтратом, погружают в стакан с анализируемой пробой. При этом шарик стеклянного измерительного электрода необходимо полностью погрузить в раствор, а солевой контакт вспомогательного электрода должен быть погружен на глубину 5–6 мм.

Отсчет величины  $pH$  по шкале прибора проводят, когда показания прибора не будут изменяться более чем на 0,2 единицы  $pH$  в течение одной минуты, через минуту измерение повторяют, если значе-

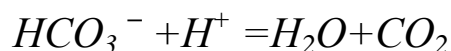
ния  $pH$  отличаются не более чем на 0,2, то за результат анализа принимают среднее арифметическое значение.

После измерений электроды ополаскивают дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой или мягкой тканью.

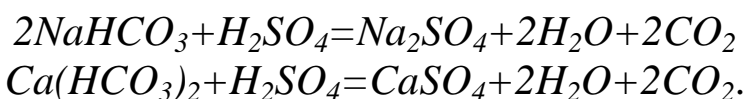
Если возникает необходимость обезжирить электрод, то его протирают мягкой тканью, смоченной этиловым спиртом и затем несколько раз ополаскивают дистиллированной водой и протирают мягкой тканью.

#### 4.2. Определение общей щелочности водной почвенной вытяжки

Общую щелочность или щелочность от бикарбонат ионов ( $HCO_3^-$ ) определяют путем титрования взятого объема вытяжки кислотой в присутствии метилового оранжевого до перехода желтой окраски этого индикатора в розово-оранжевую (до  $pH$  4,4).



При титровании протекают реакции



Общая щелочность обусловлена присутствием в вытяжке двууглекислых солей щелочных и щелочноземельных металлов, которые с индикатором метиловым оранжевым оттитровываются полностью. Поэтому общая щелочность является суммарной величиной содержания всех бикарбонатов вытяжки.

В две конические колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> отбирают пипеткой по 25 см<sup>3</sup> водной вытяжки. Приливают по 1–2 капли индикатора метилового оранжевого. В присутствии индикатора вытяжка окрашивается в желтый цвет.

Титруют вытяжку в каждой из колб 0,01 н раствором  $H_2SO_4$  до изменения окраски индикатора из желтой в бледно-оранжевую. Титрование следует вести со свидетелем, который готовят добавлением к 25 см<sup>3</sup> воды две капли метилового оранжевого.

Величину общей щелочности вычисляют по количеству кислоты, затраченной на титрование.

Общую щелочность рассчитывают по уравнению



Выражают общую щелочность в процентах ионов  $\text{HCO}_3^-$  и в миллиграмм-эквивалентах на 100 г абсолютно сухой почвы. Рассчитывают по формулам

$$\text{HCO}_3^- \text{ мг — экв/100г почвы} = \frac{V \cdot C \left( \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \right) \cdot V_0 \cdot 100}{V_{\text{ал}} \cdot m},$$

где  $V$  — объем кислоты, пошедший на титрование по фенолфталеину,  $\text{см}^3$ ;  $C(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)$  — молярная концентрация эквивалентов серной кислоты,  $\text{моль/дм}^3$ ;  $V_0$  — объем воды добавленной к навеске почвы,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{ал}}$  — объем аликвотной части,  $\text{см}^3$ ;  $m$  — навеска почвы, г.

Для пересчета миллиграмм-эквивалентов в проценты необходимо полученный результат умножить на эквивалентный вес и разделить на 1000 (100 г перевести в миллиграммы).

$$\text{HCO}_3^-, \% = \frac{\text{HCO}_3^- \text{ мг — экв/100г почвы} \cdot 61}{1000}.$$

Эквивалентный вес  $\text{HCO}_3^- = 1 + 12 + (16 \times 3) = 61 \text{ г/моль}$ .

### Контрольные вопросы

1. Что такое почва с естественноисторической точки зрения?
2. Что включает оценка загрязнённости почв?
3. Какие вещества входят в состав почвы?
4. В состав каких соединений в почве входят азот, фосфор, сера, калий, кальций, натрий?
5. Как классифицируются почвы?
6. Какова причина засоления почв?
7. Что такое кислотность? В чем выражается кислотность? Чем обусловлена кислотность почв?
8. Что такое щелочность? В каких единицах выражается? Чем обусловлена щелочность почв?
9. Что такое химический состав почв? Для чего его определяют?
10. От каких факторов зависит качество водной вытяжки?

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПОЧВЕ**

#### **1. Цель и содержание работы**

Цель работы – научиться определять количество органического вещества в почвах по методу И.В. Тюрина.

#### **2. Теоретические положения**

##### **2.1. Общее органическое вещество почвы**

Органическое вещество почвы представляет собой совокупность живой биомассы, остатков растений и животных, микроорганизмов, а также продуктов их метаболизма и специфических новообразованных органических веществ, таких как гумус.

Гумус почв представляет собой систему высокомолекулярных азотсодержащих органических соединений кислотной природы и включает гуминовые кислоты, фульвокислоты и негидролизуемый остаток (гумин).

Гуминовые кислоты (ГК) хорошо растворяются в щелочных растворах, слабо растворяются в воде и не растворяются в кислотах. Они имеют темно-коричневый, темно-бурый или черный цвет, среднюю плотность  $1,6 \text{ г/см}^3$ . Элементный состав ГК представлен (в процентах по массе): С – 50–62; Н – 2,8–6,6; О – 31–40; N – 2–6, а также зольными элементами. Наибольшее содержание углерода в составе ГК характерно для черноземов.

Гуминовая кислота имеет сложное строение, в котором выделяется ядро и периферийная часть. Ядро составляют ароматические компоненты (бензолполикарбоновые кислоты, ароматические и гетеро-циклические кольца типа бензола, фурана, пиридина и др.), соединенные непосредственно через углерод ( $-\text{C}-\text{C}-$ ,  $-\text{C}=\text{C}-$ ) или мостиками ( $-\text{O}-$ ,  $-\text{N}-$ ,  $-\text{H}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ) в рыхлую сетку. Степень уплотненности ароматических компонентов увеличивается по мере зрелости ГК, что сопровождается уменьшением их подвижности.

Периферийная часть гуминовой кислоты представлена цепями боковых радикалов неароматического строения, состоящими из углеводных, аминокислотных и углеводородных компонентов. Рыхлое «губчатое» строение гуминовых кислот обуславливает их способность к набуханию и адсорбции. Ядро обладает гидрофобными свойствами, а периферические цепочки – гидрофильными. Важной частью

ГК являются функциональные группы (карбоксильные, фенолгидроксильные, метоксильные, карбонильные, амидные), наличие которых обуславливает их кислотные свойства, емкость поглощения, способность образовывать органоминеральные соединения.

Фульвокислоты (ФК) – это высокомолекулярные азотсодержащие органические кислоты, отличающиеся от гуминовых кислот светлой окраской, более низким содержанием углерода, меньшей молекулярной массой, растворимостью в кислотах, большей гидрофильностью и способностью к кислотному гидролизу, комплексообразованию и миграции. Плотность их равна 1,43–1,61 г/см<sup>3</sup>. Элементный состав ФК (в процентах по массе) представлен углеродом (41–46), водородом (4–5), азотом (3–4), кислородом (содержание этого элемента зависит от количества углерода, его больше, чем в ГК). Эта группа гумусовых веществ преобладает в составе гумуса подзолистых, бурых лесных, сероземов, красноземов и некоторых других почв.

Строение ФК характеризуется принципиально однотипной природой с ГК. В их составе также имеются ароматические и гетероциклические кольца, аминокислотные, углеводные и углеводородные компоненты. В отличие от ГК, в ФК лучше выражена периферическая часть – доминируют алифатические структуры, аминокислотные и углеводные компоненты, что обуславливает большую гидрофильность ФК по сравнению с ГК.

Наряду с гуминовыми и фульвокислотами в групповом составе гумуса выделяют негидролизуемый остаток, или *гумин*, который представляет собой совокупность ГК и ФК, прочно, но обратимо связанных между собой и с глинными минералами. Эта группа гумусовых веществ при обычной температуре не экстрагируется из почвы кислотами и щелочами, то есть является нерастворимым остатком после экстракции фульво- и гуминовых кислот.

Гумусовые кислоты (ГК и ФК) являются гетерогенными и полидисперсными, их можно разделить на ряд фракций, имеющих различную молекулярную массу, элементный и компонентный состав, но сохраняющих принцип строения и функциональные группы гумусовых кислот. Таким образом, наряду с групповым составом гумуса, включающим ГК, ФК и гумин, принято различать фракционный. В составе гуминовых кислот выделяют три фракции:

фракция 1 – бурые гуминовые кислоты (свободные и непрочно связанные с полуторными оксидами);

фракция 2 – черные гуминовые кислоты, предположительно связанные с кальцием (гуматы кальция);

фракция 3 – ГК, прочно связанные с полуторными оксидами и почвенными минералами.

Наибольшую ценность представляет фракция ГК-2 (гуматы кальция), так как играет важнейшую роль в образовании водопропрочной структуры.

В составе ФК выделяют четыре фракции:

фракция 1а – свободные, так называемые «агрессивные», ФК;

фракция 1 – ФК, предположительно связанные с ГК фракции 1;

фракция 2 – ФК, предположительно связанные с ГК фракции 2;

фракция 3 – ФК, предположительно связанные с ГК фракции 3.

Наиболее важную роль в почвообразовании играют извлекаемые из почвы 0,1 н. серной кислотой и непосредственной обработкой 0,1 н. NaOH фракции ФК-1а и ФК-1, поскольку они обладают высокой реакционной способностью.

По отношению углерода гуминовых кислот к углероду фульвокислот различают следующие типы гумуса:

– фульватный ( $C_{гк}:C_{фк} < 0,5$ );

– гуматно-фульватный ( $C_{гк}:C_{фк} = 0,5-1,0$ );

– фульватно-гуматный ( $C_{гк}:C_{фк} = 1,0-1,5$ );

– гуматный ( $C_{гк}:C_{фк} > 1,5$ ).

Кроме группового и фракционного состава гумуса органическое вещество почв принято разделять на лабильную (мобильную) и стабильную части, играющие специфические роли в формировании почвенного плодородия.

Лабильную часть составляют подвижные формы гумусовых веществ: водорастворимые и слабо закрепленные минеральными соединениями. Эти вещества являются эффективным источником элементов питания растений, которые относительно быстро переходят в усвояемое состояние при ускоренной минерализации лабильного органического вещества по сравнению со стабильным гумусом. Мобильная группа органического вещества является важнейшим источником энергии и пищи для почвенной биоты.

Стабильная часть органического вещества представлена гумусовыми веществами, прочно связанными с минеральными соединениями (гумин, гуматы кальция, гуминово-глинистые комплексы и др.). Эта часть устойчива, медленно минерализуется, время полного её обновления составляет сотни и тысячи лет. Стабильный гумус является

потенциальным резервом элементов питания для растений и микроорганизмов. Агрономическое значение его заключается в формировании благоприятных физических, физико-механических, водно-воздушных свойств, в выполнении санитарно-гигиенических функций почвы, в противозерозионной устойчивости почв.

При недостатке лабильных форм гумусовых веществ происходит разложение стабильной части (процесс дегумификации). В связи с этим на пахотных почвах необходимо систематически восполнять содержание свежего органического вещества, повышать объем и скорость его круговорота, способствовать сохранению основной массы гумуса.

Ослабление, торможение процесса дегумификации в почвах может быть достигнуто с помощью различных агрономических и экологических методов:

1. Внесение компоста, навоза и других органических удобрений способствует увеличению содержания гумуса.
2. Посев многолетних трав и бобовых растений, которые обогащают почву азотом и улучшают её структуру.
3. Введение разнообразных культур в севооборот помогает поддерживать здоровье почвы и предотвращает истощение её органического вещества.
4. Обработка кислых почв известью (известкование) помогает улучшить их химический состав и способствует сохранению гумуса.
5. Снижение механической обработки почвы помогает сохранить её структуру и органическое вещество.
6. Мульчирование защищает верхний слой почвы, предотвращает эрозию и способствует сохранению влаги и органических веществ.
7. Контроль за водным режимом, обеспечение оптимального уровня влажности в почве предотвращает потерю гумуса.
8. Защита почвы от эрозии и деградации за счет сохранения растительности и предотвращения распашки.

Состояние гумуса почв подлежит наблюдению в рамках экологического мониторинга. Изменения в содержании органического вещества в почве не только влияют на её свойства и плодородие, но также свидетельствуют о негативных процессах, приводящих к деградации почв.

Содержание гумуса в почве определяют по окисляемости органического вещества. Для этого к образцу почвы добавляют окислитель и кипятят его. В процессе окисления органическое вещество, со-

ставляющее гумус, преобразуется в углекислый газ и воду. Количество использованного окислителя определяют титриметрическим или спектрофотометрическим методом.

### 3. Посуда, оборудование и реактивы

#### Реактивы:

- 0,4 н раствор серно–хромовой смеси;
- 0,2 н раствор соли Мора –  $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot H_2O$ ;
- 0,2 % раствор фенилантраниловой кислоты –  $(C_{11}H_{11}O_2N)$ ;
- 0,05 н раствор –  $KMnO_4$ .

#### Посуда и оборудование:

- Ступка с пестиком для измельчения почвы;
- Сито с отверстиями диаметром 0,25 мм;
- Весы аналитические;
- Сушильный шкаф;
- Колбы термостойкие емкостью 100 см<sup>3</sup>;
- Пипетка 10 см<sup>3</sup>;
- Бюретка 25 см<sup>3</sup>;
- Воронка;
- Груша резиновая.

### 4. Порядок работы

#### 4.1. Отбор и подготовка образцов

Для определения содержания органического углерода в почве образцы должны быть отобраны в пределах генетического горизонта изучаемой почвы. После высушивания образцов до воздушно-сухого состояния, среднюю лабораторную почвенную пробу равномерно распределяют на бумаге слоем толщиной около 5 мм. Крупные структурные агрегаты предварительно измельчают шпателем на бумаге или пестиком в ступке. Затем почву распределяют по бумаге и делят на квадраты со стороной 3–4 см, проводя шпателем вертикальные и горизонтальные линии. Из каждого квадрата на всю глубину слоя берут с помощью шпателя небольшое количество почвы и помещают ее в пакетик из кальки. Масса почвенной пробы должна быть не меньше 7–10 г.

Из взятой аналитической пробы почвы тщательно удаляют корни и другие органические остатки. Чтобы корни не остались внутри структурных агрегатов, их раздавливают шпателем или пестиком.

После отбора органических остатков почву просеивают через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм. Оставшуюся на сите почву переносят в ступку, растирают и снова просеивают. Операцию повторяют до тех пор, пока все частицы не пройдут через отверстия сита. Измельчению подвергается лишь мелкозем, то есть частицы почвы, диаметр которых не превышает 1 мм. Аналитические почвенные пробы хранят в пакетиках из кальки.

#### 4.2. Методика определения

Из образцов почв, пропущенных через сито в 0,25 мм, отвешивают на аналитических весах навески с точностью до четвертого знака после запятой. В литературе рекомендуют навески, представленные в таблице 1.

Таблица 1

Предполагаемое содержание гумуса, %	Окраска почвы	Навеска почвы, г
<1	светло-бурая, ярко-белесая	1,00
1–2	бурая, белесая	0,5–1,00
2–4	светло-серая	0,2–0,5
4–7	серая	0,15–0,20
7–10	темно-серая	0,10–0,15
10–15	черная	0,05–0,10

Однако часто при выполнении анализа данные навески оказываются слишком большими, что приводит к позеленению окраски растворов на этапе сжигания в сушильном шкафу. В связи с этим рекомендуется уменьшить навески почвы (табл. 2).

Навески почв высыпают в сухие чистые конические колбы емкостью 100 см<sup>3</sup> из термостойкого стекла, приливают к ним из бюретки на 25 см<sup>3</sup> точно по 10 см<sup>3</sup> раствора хромовой смеси. Так как хромовая смесь представляет собой густую вязкую жидкость, то спускать её из бюретки быстро, сплошной струёй нельзя, поскольку на стенках бюретки остается очень много реактива, что существенно снижает аналитическую точность результатов анализа. Хромовую смесь нужно сливать в колбу медленно, по каплям, причем носик бю-

ретки должен прикасаться к стенке горлышка колбы во избежание разбрызгивания реактива при свободном падении капель.

Таблица 2

<b>Предполагаемое содержание гумуса, %</b>	<b>Навеска почвы, г</b>
<1	Около 0,50
1–2	0,30–0,50
2–4	0,10–0,30
4–7	0,05–0,10
7–10	0,03–0,05
10–15	0,02–0,03

После того, как все навески почв будут залиты хромовой смесью, колбы закрывают маленькими воронками, играющими роль холодильников, и ставят в сушильный шкаф, приспособленный для проведения окисления. Колбы не должны касаться стенок шкафа. Их выдерживают в шкафу при температуре 150 °С 20 минут с момента достижения данной температуры. Использование сушильного шкафа с регулируемой температурой повышает точность проведения анализа.

В процессе кипячения с почвой раствор хромовой смеси изменяет свою красно-оранжевую окраску в буро-коричневую, а иногда зеленую. Зеленый цвет хромовой смеси после кипячения с почвой указывает на то, что навеска была завышена, и хромовой смеси не хватило на окисление всего количества органического углерода. В этом случае необходимо повторить анализ с меньшей навеской почвы.

По окончании кипячения колбы оставляют до охлаждения, из промывалки обмывают дистиллированной водой каждую воронку с внутренней и внешней стороны. Это делается для того, чтобы в процессе анализа не было ни малейших потерь прилитой к почве хромовой смеси. При обмывании воронки объем жидкости в колбе увеличивается от приливаемой воды в 1,5–2 раза.

После этого приступают к титрованию в той же колбе избытка хромовой смеси, который остался неизрасходованным на окисление гумуса. Для этого в каждую колбу добавляют по 5–6 капель индикатора – фенилантраниловой кислоты – и титруют раствором соли Мора до перехода буро-коричневой окраски сначала в фиолетовую, а за-



тем – в зеленую. Окраска хромовой смеси при титровании с фенилантраниловой кислотой изменяется очень резко, поэтому титрование нужно проводить осторожно, по каплям, особенно под конец титрования. Во время титрования нужно все время энергично перемешивать содержимое колбы круговыми движениями.

В аналогичных условиях производится холостой опыт кипячения 10 см<sup>3</sup> хромовой смеси без почвы для установления соотношения между растворами хромовой смеси и соли Мора. С этой целью в две конические колбы на 100 см<sup>3</sup> берут по 10 см<sup>3</sup> мл хромовой смеси, прибавляют для равномерности кипения очень немного прокаленной пемзы и содержимое колб выдерживают в шкафу параллельно с колбами с почвой. После охлаждения прокипячённую хромовую смесь титруют с тем же индикатором раствором соли Мора.

Раствор соли Мора представляет собой раствор закисного железа, которое неустойчиво к окислению кислородом воздуха. Поэтому необходимо держать его хорошо закрытым пробкой и не реже чем через 1–2 дня проверять его нормальность путем титрования 10 см<sup>3</sup> соли Мора раствором  $KMnO_4$ , приготовленным из фиксанала.

Определение гумуса в почвах по Тюрину следует проводить два раза. Лучше всего сначала провести определение гумуса в серии навесок почв, подсчитать результаты и провести повторное определение в тех же образцах почв, но с уточненными навесками. Уточнение навесок почв делается, исходя из следующего расчета: наиболее точные результаты анализа получаются в тех случаях, когда разница между холостым и испытуемым титрованием составляет не менее 2–4 см<sup>3</sup> и не больше 8–10 см<sup>3</sup> соли Мора. В противном случае навески почв нужно откорректировать: в первом случае их надо увеличить в 2–3 раза, а во втором – уменьшить в 1,5–2 раза.

### 4.3. Обработка результатов

Результаты анализа вычисляются в процентах органического углерода на воздушно-сухую почву. Вычисления проводят по следующей формуле:

$$C, \% = \frac{(a - b) \cdot C_{\text{мэ}} \cdot 0,003 \cdot 100}{m}$$

где  $C$  – органический углерод;  $a$  – объем соли Мора, израсходованный на титрование 10 см<sup>3</sup> хромовой смеси в холостом опыте, см<sup>3</sup>;  $b$  –

объем соли Мора, израсходованный на титрование избытка хромовой смеси в опыте с почвой,  $\text{см}^3$ ;  $C_{\text{мэ}}$  – молярная концентрация эквивалента раствора соли Мора, устанавливаемая по ее титрованию раствором  $\text{KMnO}_4$ ; 0,003 – граммовое значение 1 мг-экв углерода;  $m$  – навеска почвы, г; 100 – множитель для пересчета результатов анализа на 100 г почвы.

В случае надобности пересчитывают результаты на абсолютно сухую почву по формуле:

$$\text{Гумус, \%} = C \cdot 1,724$$

При пересчете органического углерода на гумус часто используется коэффициент 1,724, введенный из расчета, что гуминовая кислота содержит 58 % углерода.

И. В. Тюрин подчеркивал, что вычисление содержания в почвах гумуса по найденному органическому углероду и на основании одного и того же коэффициента 1,724 является условным приемом, дающим приблизительные и, по-видимому, для большинства почв несколько заниженные результаты. Специальные исследования показывают колебания в содержании углерода в гумусе разных почв, которое варьирует в довольно значительных пределах, а в среднем близко к 50–52 % и, следовательно, коэффициент перевода углерода на гумус должен быть 1,9–2,0.

## 5. Контрольные вопросы

1. Что понимают под органическим веществом почвы?
2. Значение органического вещества почвы.
3. Что понимается под групповым и фракционным составом гумуса?
3. В чем заключается подготовка почвы для определения содержания и состава гумуса?
4. Какие методы используют для определения содержания гумуса в почве?
5. Оценка результатов исследований.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5**

### ***ПОГЛОТИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЧВЫ***

#### **1. Цель и содержание работы**

Цель работы – сформировать знания о поглотительной способности почвы, ее типах и роли в почвообразовании и плодородии, овладеть навыками экспериментального определения поглотительной способности разных типов для выработки мероприятий по охране и восстановлению почвенного плодородия

#### **2. Теоретические положения**

Большинство процессов, протекающих в почве, связаны с перераспределением веществ между твердой, жидкой и газообразной фазами, составляющими почву. Главным процессом взаимодействия между фазами является сорбция – поглощение твердой фазой газов, паров и растворенных веществ из жидкой фазы. Способность почвы поглощать различные вещества была известна давно, но только в начале XX века К. К. Гедройц разработал учение о поглотительной способности почв. Поглотительные процессы в почве обусловлены преимущественно ее тонкодисперсной частью и особенно коллоидами.

К почвенным коллоидам относятся частицы диаметром  $< 0,0001$  мм, хотя явно выраженные свойства коллоидов имеют частицы менее  $0,001$  мм. Содержание коллоидных частиц колеблется от 1 до 40 % массы почвы в различных подтипах почв. Однако даже при небольшом содержании они играют очень важную роль в сорбционных процессах. У почвенных коллоидов из-за малого размера частиц огромная суммарная поверхность и она имеет своеобразную природу, способствующую протеканию сорбционных процессов.

Чем больше удельная поверхность вещества, тем больше поверхностная энергия, которая и вызывает различные почвенные процессы и в значительной мере обуславливает поглотительные свойства почв. Следовательно, чем больше коллоидов в составе почвы, тем сильнее выражена ее поглотительная способность.

Коллоиды различаются по происхождению, способу образования, заряду, составу.

Существуют два способа образования почвенных коллоидов:

1) диспергирование – измельчение в процессе выветривания крупных частиц (главным образом минеральные коллоиды);

2) конденсация – физическое или химическое соединение молекулярно-раздробленных частиц (главным образом органические).

По составу или происхождению коллоиды подразделяют:

– минеральные – представлены частицами вторичных минералов, прежде всего глинистыми (монтмориллонит, каолинит, галуазит и др.), гидрооксидами железа и алюминия, коллоидными формами кремнезема. Составляют 80–90 % почвенного поглотительного комплекса (ППК);

– органические – накапливаются в почве в результате разложения растительных остатков. Обычно аморфные, составляют 5–10 % ППК.

– органо-минеральные образуются при взаимодействии органического вещества почвы с глинистыми минералами и гидроксидами элементов с переменной валентностью (*Fe*, *Mn*), составляют около 5 % от ППК.

Коллоидная частица имеет сложное строение и называется мицеллой. В центре находится ядро, состоящее из недиссоциированных молекул аморфного или кристаллического вещества. На поверхности ядра располагается слой молекул, способных к диссоциации, который называется двойным электрическим слоем ионов. Внутренний – потенциалопределяющий – слой состоит из неподвижных ионов, прочно связанных с ядром. Ядро мицеллы вместе с потенциалопределяющим слоем ионов образует гранулу. Вокруг гранулы расположен внешний двойной слой ионов с противоположным зарядом – компенсирующий. Часть ионов неподвижна и прочно связана с потенциалопределяющим слоем, часть – подвижна и способна обмениваться на ионы почвенного раствора – это диффузный слой мицеллы.

В зависимости от того, какие ионы – анионы или катионы – находятся в потенциалопределяющем слое, заряд мицеллы будет положительным или отрицательным. С этой точки зрения все коллоидные частицы подразделяются на:

1) ацитоиды – коллоиды, несущие отрицательный заряд (в потенциалопределяющем слое анионы) и имеющие в диффузном слое катионы ( $H^+$ ). К ним относятся глинистые минералы, гумусовые кислоты, органо-минеральные коллоиды, кремниевая кислота. Ацитоиды обладают способностью к поглощению и обмену катионов.

2) базойды – коллоиды, несущие положительный заряд (в потенциалопределяющем слое катионы) и имеющие в диффузном слое

анионы ( $OH^-$ ). К ним относятся гидроксиды железа и алюминия. Базоиды способны к обмену анионов.

3) амфолитоиды – коллоиды, имеющие переменный знак, зависящий от реакции среды: в кислой – положительный заряд, в щелочной – отрицательный заряд. К ним относятся белковые органические вещества.

Большая часть почвенных коллоидов имеет отрицательный заряд, поэтому способность почвы к поглощению и обмену катионов значительно больше, чем к анионам.

### ***Виды поглощательной способности почв***

Поглотительной способностью почв называют способность почвы поглощать твердые взвешенные частицы, целые молекулы веществ или их часть и удерживать их в себе. Носителем поглотительной способности почв является почвенный поглощающий комплекс (ППК) – вся совокупность почвенных компонентов, способных участвовать в процессах поглощения и обмена. Главную часть его составляют почвенные коллоиды.

К. К. Гедройц выделил пять видов поглотительной способности почв, каждый из которых играет определенную роль в почвообразовании и формировании свойств почвы: механическая, биологическая, химическая, физическая и физико-химическая. Физическая и физико-химическая поглотительная способность связаны с ППК.

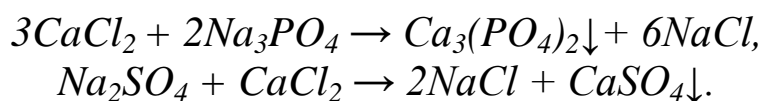
Механическая поглотительная способность – способность почвы как всякого пористого тела задерживать взвешенные твердые частицы из фильтрующихся суспензий крупнее почвенных пор. Механическое поглощение напрямую зависит от гранулометрического состава и сложения почвы. Так, глинистые и суглинистые почвы способны поглощать даже тонкодисперсные частицы, а песчаные, имеющие крупнопористое сложение, взвешенные частицы поглощают значительно хуже. Механическая поглотительная способность возрастает с увеличением количества гумуса в почве. Благодаря ей, в почве удерживаются от выноса наиболее ценные с точки зрения плодородия элементы. Большое значение это имеет в областях с искусственным орошением или обильными осадками. Почва может также удерживать и частицы меньше диаметра пор благодаря наличию замкнутых и извилистых пор.

Биологическая поглотительная способность почвы обусловлена жизнедеятельностью растений и микроорганизмов почвы, которые

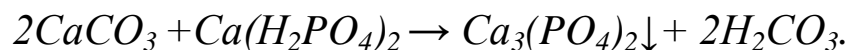
поглощают из нее необходимые для жизни элементы и переводят их в органические соединения своего тела. В таком виде элементы питания не вымываются из почвы. Особенностью этого вида поглощательной способности является избирательность – растения и микроорганизмы поглощают необходимые им вещества строго в соответствии со своими потребностями. Благодаря этой избирательности почва систематически обогащается биологически ценными элементами, которые извлекаются из глубоких слоев, после отмирания живых организмов накапливаются в верхних горизонтах и используются следующими поколениями организмов. В естественных условиях почва чем старше, тем плодороднее. Однако избирательность может иметь и отрицательные последствия: при внесении удобрений в результате поглощения только некоторых ионов в почве возникают физиологическая кислотность и щелочность.

Особенно большое значение этот вид поглощательной способности имеет в отношении нитратов, так как они поглощаются и закрепляются только биологическим путем.

Химическая поглощательная способность – это способность почвы закреплять нерастворимые соединения, образующиеся в результате химических обменных реакций в почвенном растворе или при взаимодействии с твердой частью почвы. При взаимодействии с катионами кальция, алюминия, железа и других элементов растворимые в воде сульфаты, карбонаты, фосфаты образуют нерастворимые соединения. В таком виде вещества закрепляются и не вымываются из почвы:



Таким же образом могут закрепляться в почве и удобрения. Например, при внесении фосфатных удобрений (суперфосфат) в карбонатную почву он переходит в нерастворимый трифосфат кальция

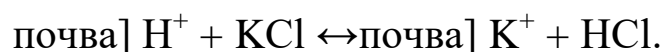


Физическая поглощательная способность – это способность почвы поглощать и удерживать в себе целые молекулы веществ на поверхности своих частиц. Она обусловлена силами молекулярного притяжения (из-за наличия свободной энергии у поверхностных молекул), за счет которых на поверхности коллоидных частиц адсорби-

руются вещества из раствора или газы, причем изменяется только концентрация веществ, но качественный состав не меняется. Поглощенное вещество не внедряется в твердую фазу почвы и не вступает в химическую реакцию, а накапливается на границе раздела фаз.

Различают положительную и отрицательную адсорбцию. При нормальной (положительной) адсорбции к поверхности почвенных частиц притягиваются молекулы растворенного вещества, и концентрация раствора уменьшается. Таким путем поглощаются органические соединения, газы, щелочи, некоторые токсины. При отрицательной адсорбции на поверхности частиц закрепляются молекулы растворителя, и концентрация раствора увеличивается. Такому явлению подвержены неорганические кислоты и некоторые другие минеральные соединения. Так, нитраты почвой не поглощаются ни физическим, ни химическим путем, а только биологическим, поэтому вносить азотные удобрения необходимо только в период интенсивного роста растений, когда они наиболее нуждаются в азоте. Это предотвратит загрязнение водоемов нитратами.

Физико-химическая (обменная) поглотительная способность почв – это способность почвы поглощать из раствора различные катионы или анионы, отдавая в обмен эквивалентное количество ионов твердой фазы (из диффузного слоя мицеллы). Так как большинство почвенных коллоидов заряжены отрицательно, то и поглощаться будут из почвенного раствора в основном катионы, которые называются обменными. В общем виде процесс обмена катионов можно представить следующим образом

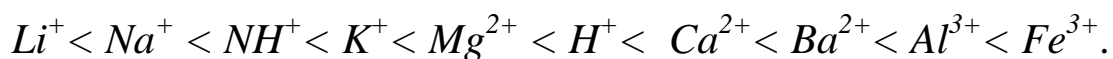


Установлены следующие законы обменной адсорбции:

- закон эквивалентности – процесс обмена катионов происходит в эквивалентных отношениях;
- закон обратимости – реакция обмена катионов является обратимой, любой поглощенный катион при соответствующих условиях может снова перейти в раствор;
- закон концентрации – чем выше концентрация иона-вытеснителя в почвенном растворе, тем интенсивнее он будет поглощаться почвой и займет больший вес в составе поглощенных катионов (при постоянном объеме). В случае если концентрация раствора постоянна, количество катионов, вытесняемых из почвы в раствор, возрастает с увеличением объема последнего;

– закон скорости – реакции обменной адсорбции происходят быстро (равновесие устанавливается в течение нескольких минут);

– закон энергии – энергия адсорбционного поглощения почвой разных катионов неодинаковая и зависит от их валентности, а в пределах одной валентности – от атомной массы и ионного радиуса. Ряд энергии поглощения катионов в большинстве почв следующий (К. К. Гедройц):



Поглощение *анионов* идет всегда в обмен на *ОН*-группы почвенных коллоидов и зависит от природы аниона, реакции среды и состава коллоидов. Обмен анионов происходит в том случае, если в почве есть положительно заряженные коллоиды (гидроксиды полуторных оксидов) или положительно заряженные участки отрицательных коллоидов (минералы группы каолинита, вещества белковой природы). Поэтому в тех почвах, где много базидов (дерново-подзолистые, красноземы), при уменьшении *pH* почвы или увеличении в почве содержания *Fe* и *Al* обмен анионов возрастает. В почвах, имеющих нейтральную или щелочную реакцию, обмен анионов выражен очень слабо.

В почвенном растворе присутствуют две группы анионов, которые отличаются по характеру поглощения:

1)  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Cl^-$  – в пределах возможных в почвах реакций не поглощаются почвой, так как легко растворимы, закрепляются только биологическим путем;

2)  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  – поглощаются химическим и физико-химическим путем. Особенно большое значение имеет поглощение фосфат-иона почвой, так как, с одной стороны, он становится недоступным для растений, с другой стороны, он извлекается из геологического круговорота и удерживается в почве. Поэтому фосфорные удобрения вносят в почву в гранулированном виде.

### ***Состав поглощенных катионов, емкость катионного обмена и степень насыщенности почв основаниями***

Почвенный поглотительный комплекс всегда насыщен катионами, но их состав и количество неодинаковы в разных почвах. Важнейшей характеристикой ППК и почвы в целом является емкость катионного обмена (емкость поглощения) (ЕКО) – общее количество поглощенных катионов, находящихся в почве и способных к обмену.



Выражается в мг-экв/100 г почвы и обозначается Т(Е), зависит от типа почвы, минералогического состава, гранулометрического состава, количества гумуса и реакции среды. Чем больше в почве глинистых минералов и гумуса, чем ближе к нейтральной реакция почвы, тем больше ЕКО. Песчаные малогумусные почвы имеют самую низкую емкость поглощения – 1–5, супесчаные – 7–8, суглинистые – 15–18, глинистые – 25–30 мг-экв/100 г. В гумусовых горизонтах ЕКО выше, чем в нижележащих горизонтах. В верхнем горизонте черноземов она достигает 50–60 мг-экв/100 г, так как здесь много гуминовых кислот, ЕКО которых в чистом виде – 350–400 мг-экв/100 г.

Емкость катионного обмена варьирует в широких пределах и ее величина в различных типах почв представлена в таблице 1.

Различные почвы существенно отличаются друг от друга по качественному составу поглощенных катионов, который обусловлен условиями почвообразования, водно-солевым режимом почв и хозяйственной деятельностью человека. В составе ППК находятся практически все катионы, необходимые для питания растений, но их доля от общего количества поглощенных катионов невелика – несколько процентов. Общее содержание всех обменных катионов, кроме  $H^+$  и  $Al^{3+}$ , называют суммой обменных оснований ( $S$ ). В зависимости от наличия поглощенного водорода и алюминия почвы подразделяют на насыщенные и ненасыщенные основаниями.

Таблица 1

Емкость катионного обмена в различных типах почв	
Почва	мг-экв/100 г
Дерново-подзолистая песчаная	3–6
Дерново-подзолистая среднесуглинистая	10–20
Дерново-подзолистая глинистая	15–25
Лесная серая среднесуглинистая	15–30
Чернозем типичный тяжелосуглинистый	30–70
Чернозем южный суглинистый	30–50
Светло-каштановая суглинистая	20–40
Серозем типичный суглинистый	8–20
Краснозем суглинистый	13–25

К почвам, насыщенным основаниями, относятся черноземы, сероземы, каштановые почвы, в их ППК нет этих катионов. Ненасы-

щенные основаниями – подзолистая, дерново-подзолистая, серая лесная, тундрово-глеевая и другие почвы таежно-лесной и лесостепной зон, в составе ППК которых есть  $H^+$  и  $Al^{3+}$ . Степенью насыщенности почв основаниями ( $V$ , %) называется отношение суммы обменных оснований к емкости поглощения почвы, выраженное в процентах.

Чем больше емкость катионного обмена и степень насыщенности основаниями, тем лучше для почвы. В нейтральных и щелочных почвах степень насыщенности почв основаниями 100 %, в сильнокислых – меньше 50 %, слабокислых около 80 %.

Состав поглощенных катионов в значительной степени определяет свойства почв. Почвы, насыщенные  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , имеют нейтральную реакцию, благоприятные водно-физические свойства, так как хорошо структурированы, эти катионы способствуют сохранению коллоидов (в том числе и органических), закрепляют гумус, увеличивая тем самым емкость поглощения почвы и плодородие. К таким почвам относятся черноземы, пойменные дерновые и дерново-карбонатные.

В почвах, находящихся к северу от черноземов, кроме кальция и магния, в ППК присутствуют катионы  $H^+$  и  $Al^{3+}$ . Эти катионы обуславливают кислую реакцию среды, коллоиды находятся в состоянии непрочного геля, легко разрушаются в такой среде и вымываются. Почвы хуже структурированы, обладают менее благоприятным водно-воздушным режимом, емкость катионного обмена меньше, имеют невысокое естественное плодородие. К таким почвам относятся подзолистые, дерново-подзолистые, красноземы, серые лесные и др.

В почвах, находящихся к югу от черноземов, в ППК присутствует значительное количество  $Na^+$ . Такие почвы имеют щелочную реакцию, наименее благоприятные водно-физические свойства, бесструктурные, коллоиды очень неустойчивые, легко пептизируются и вымываются. Во влажном состоянии они вязкие, при высыхании образуют очень плотные горизонты и растрескиваются. Типичным представителем являются солонцы.

### **3. Посуда, оборудование и реактивы**

#### **Посуда и оборудование:**

- штативы с зажимами;
- стеклянные воронки диаметрами 8 и 5 см;
- технические весы;
- конические колбы емкостью 250 см<sup>3</sup>;
- ступка с пестиком для измельчения почвы;

– пробирки в штативе.

Реактивы:

- глинистая суспензия;
- метиленовый синий, 0,5 %-ный раствор;
- хлористый калий  $KCl$ , 5 %-ный раствор;
- щавелевокислый аммоний  $NH_4Cl$ , 4 %-ный раствор.

## 4. Порядок работы

Методы определения химического и биологического поглощения почвы пока не разработаны.

Количественный анализ обменной поглотительной способности широко применяется при анализе почвы в виде определения обменных катионов и емкости поглощения. Знакомство с поглотительной способностью почвы ограничивается качественным определением основных видов поглотительной способности.

### 4.1. Качественное определение механической поглотительной способности

На двух штативах укрепляют стеклянные воронки диаметром около 8 см (рис.1). На дно воронок необходимо положить по небольшому рыхлому комочку ваты, чтобы избежать выпадения почвы в колбу из воронки.

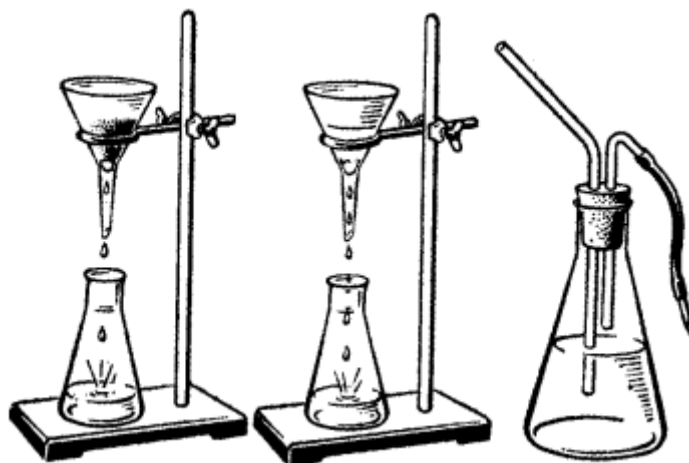


Рис.1. Установка для качественного сравнительного определения поглотительной способности почв

В фарфоровой ступке растирают суглинистую почву, из которой на технических весах берут навеску 30 г. Навеску помещают в одну из воронок.

Во вторую воронку кладут такую же навеску сильно песчаной почвы или песка.

Через суглинистую и песчаную массу фильтруют заранее приготовленную глинистую суспензию, приготовленную в соотношении 2 г на 100 см<sup>3</sup> воды в трехкратном количестве к объему суглинистой и песчаной массы, предварительно взболтав. Фильтрат, полученный после прохождения через первую и вторую воронки, будет обладать различной прозрачностью в зависимости от того, какая почва лучше поглощает частицы глинистой суспензии.

Результаты опыта следует записать, сделать выводы.

Поскольку песок имеет значительно большие поры по сравнению с суглинками, то фильтрат после прохождения через песок будет более мутным, чем после прохождения через суглинок. «Поглощение» глинистых частиц осуществляется в результате чисто механического явления застревания этих частиц в тонких порах почвы.

#### **4.2 Качественное определение физической (молекулярно-сорбционной) поглотительной способности**

На дно стеклянных воронок, закрепленных в железных штативах, положить по небольшому рыхлому комочку ваты, поместить навески в 25 г песка и суглинка.

Через приготовленные образцы фильтруют молекулярный раствор с хорошо окрашенным веществом, например, раствор метиленового синего.

В зависимости от величины поверхностной энергии, обусловленной в основном степенью дисперсности каждого образца, происходит поглощение молекул. Интенсивность поглощения проявляется в обесцвечивании фильтрата.

Цвет фильтрата из-под каждого образца записывают и делают вывод, в каком образце энергичнее проявляется поглощение молекул. Суглинок благодаря значительному содержанию высокодисперсных частиц (менее 0,001 мм) обладает значительно большей сорбцией, чем песок. Поэтому фильтрат, прошедший через суглинок, будет почти (или полностью) бесцветным, а фильтрат, прошедший через песок – более или менее ясно окрашенным.

### **4.3. Качественное определение обменной (ионно-сорбционной) поглотительной способности**

Берут заранее заготовленную фракцию агрегатов крупнее 3 мм гумусового горизонта исследуемой почвы. На технических весах взвешивают навеску в 10 г и помещают в одну воронку. Во вторую воронку насыпают 20 г песка. Воронки укрепляют в железных штативах.

Исходные растворы – дистиллированная вода и 5 % раствор хлористого калия – проверяют на содержание кальция. С этой целью дистиллированную воду и хлористый калий в количестве 5–6 см<sup>3</sup> наливают в пробирку и туда добавляют около 1 см<sup>3</sup> 4 %-го раствора щавелевокислого аммония. Появление белой мути указывает на примесь кальция.

В дистиллированной воде кальций отсутствует. В растворе хлористого калия иногда обнаруживают очень слабое помутнение, свидетельствующее о содержании кальция в количестве меньше 0,01 %.

Через образцы в воронках фильтруют дистиллированную воду в конические колбы емкостью около 1000 см<sup>3</sup>. Жидкость, прошедшая через образцы, обычно содержит большее или меньшее количество механической примеси. Поэтому фильтрат из-под каждого образца вновь фильтруют через воронку с бумажным фильтром в пробирку в количестве 5–6 см<sup>3</sup>.

В обоих фильтратах определяют содержание кальция реакцией с раствором щавелевокислого аммония. Как правило, констатируется отсутствие кальция или обнаруживается слабое помутнение, указывающее на присутствие водорастворимых форм кальция в количестве 0,01–0,001 %.

Эти же образцы промывают 5 % раствором хлористого калия. Фильтрат от каждого образца фильтруют через воронку с бумажным фильтром в пробирку, где определяют содержание кальция.

Полученные результаты записывают.

В фильтрате из-под песка кальций отсутствует или обнаруживается в виде слабой мути. В фильтрате из-под массы гумусового горизонта исследуемой почвы выпадает обильный осадок белого цвета. Появление в фильтрате хлористого калия большого количества кальция, которого не было в исходных растворах и который не обнаружен в водной вытяжке из обоих образцов, объясняется вытеснением поглощенного кальция калием. Ионы калия вытеснили ионы кальция,

находившиеся в сорбированном состоянии на поверхности тонкодисперсных частиц гумуса исследуемой почвы.

### **5. Контрольные вопросы**

1. Что называется поглотительной способностью почвы?
2. Что такое почвенные коллоиды?
3. Как классифицируются почвенные коллоиды?
3. Виды поглотительной способности почвы?
4. Каково строение коллоидной частицы?
5. Как образуются почвенные коллоиды?
6. Как подразделяются почвенные коллоиды по составу и происхождению?
7. Как подразделяются почвенные коллоиды по заряду?
8. Назовите законы обменной адсорбции.
9. Как происходит поглощение анионов почвой?
10. Что такое почвенный поглощающий комплекс?

## **САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА**

Самостоятельная работа обучающегося включает:

- ознакомление со структурой и содержанием дисциплины, перечнем основной, дополнительной, методической литературы, профессиональных баз данных и информационных справочных систем, а также периодическими изданиями;
- подготовку и оформление отчетов по лабораторным работам;
- подготовку к текущему контролю успеваемости и промежуточной аттестации.

### **1. Требования к отчету**

При защите отчетов по лабораторным работам, обучающиеся должны представить выполненные и оформленные отчеты по лабораторным работам и ответить на контрольные вопросы по каждому отчету.

Отчет по каждой лабораторной работе должен иметь следующую структуру:

1. Название лабораторной работы, дата выполнения.
2. Цель лабораторной работы.
3. Перечень применяемых в работе реактивов, посуды и т. п. с указанием поправочных коэффициентов к стандартным растворам.
4. Этапы работы.
5. Схему установки и ее описание.
6. Условия выполнения работы.
7. Четкую запись результатов титрований.
8. Основные расчетные формулы с обязательным пояснением величин, входящих в формулу.
9. Методика расчетов с результатами вычислений.
10. Сводная расчетная таблица.
11. Общее заключение по результатам работы.

Перечень вопросов, выносимых на защиту отчета по лабораторным работам приведен в методических указаниях к каждой работе. Кроме того, обучающиеся должны владеть материалом, представленным в отчетах по лабораторным работам, и способны обосновать все принятые решения.

## **2. Оценочные средства при промежуточной аттестации**

Промежуточная аттестация обучающихся проводится после завершения обучения по дисциплине в семестре в соответствии с календарным учебным графиком и расписанием промежуточной аттестации. Для успешного прохождения процедуры промежуточной аттестации по дисциплине обучающиеся должны:

1. получить положительные результаты по всем предусмотренным рабочей программой формам текущего контроля успеваемости;
2. получить положительные результаты аттестационного испытания.

Инструментом измерения сформированности компетенций являются:

- зачетные отчеты обучающихся по лабораторным и(или) практическим работам;
- ответы обучающихся на вопросы во время опроса.

При проведении промежуточного контроля обучающийся отвечает на два вопроса выбранных случайным образом. Опрос может проводиться в письменной и (или) устной, и (или) электронной форме.

### **Перечень вопросов для подготовки к промежуточной аттестации**

1. Экология как наука, структура экологической области знания. Задачи экологии на современном этапе развития общества.

2. Основные свойства живых систем. Уровни организации жизни на Земле.

3. Среда обитания и экологические факторы. Классификация экологических факторов. Понятие лимитирующего фактора. Пределы толерантности организмов по отношению к действию экологических факторов.

4. Особенности климата гор, леса, почвы, водной среды. Адаптации организмов к действию климатических факторов.

5. Понятие популяции. Основные характеристики популяции. Типы возрастных пирамид. Размещение организмов в популяции.

6. Понятие экосистемы. Классификация экосистем. Примеры экосистем. Состав экосистемы. Развитие экосистем.

7. Трофические отношения организмов в экосистеме. Типы экологических пирамид.



8. Превращение энергии в экосистемах. Классификация экосистем в зависимости от источника и уровня поступления энергии. Понятие продуктивности.

9. Типы взаимоотношений организмов в сообществах (внутри- и межвидовые). Понятие экологической ниши.

10. Биосфера как одна из оболочек Земли. Границы биосферы. В.И. Вернадский о биосфере. Понятие ноосферы.

11. Круговороты веществ. Биогенные элементы. Биогеохимический цикл углерода. Вмешательство человека в биогеохимический цикл углерода.

12. Биогеохимические циклы азота, серы, фосфора. Вмешательство человека в биогеохимические циклы. Круговорот воды. Вмешательство человека в круговорот воды.

13. Основные этапы развития взаимоотношений общества и природы. Экологические кризисы и революции. Понятие устойчивого развития. Концепция перехода общества на модель устойчивого развития.

14. Воздействие человека на окружающую среду. Виды воздействия.

15. Понятие загрязнения окружающей среды. Виды загрязнений. Источники загрязнений. Влияние загрязнения окружающей среды на здоровье человека.

16. Охрана атмосферного воздуха. Способы и средства очистки промышленных выбросов от пыли и газообразных загрязнений.

17. Охрана водных ресурсов. Методы очистки сточных вод.

18. Методы переработки и ликвидации твердых отходов. Перспективные направления утилизации твердых бытовых и промышленных отходов.

19. Природные ресурсы, их классификация.

20. Нормирование качества окружающей среды. Критерии качества окружающей среды. Нормирование качества атмосферного воздуха, воды в водных объектах, почв.

21. Основные принципы управления природоохранной деятельностью.

22. Правовая защита природной окружающей среды в РФ. Основные законодательные акты РФ по охране окружающей среды.

23. Объекты природоохранного законодательства. Виды ответственности за нарушение природоохранного законодательства.

24. Международное сотрудничество в области охраны окружающей среды. Международные организации, занимающиеся проблемами охраны окружающей среды.

25. Глобальные экологические проблемы. Возможные пути их решения.

26. Экологические проблемы Кузбасса.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Прикладная экология : учебное пособие для вузов / М. П. Грушко, Э. И. Мелякина, И. В. Волкова, В. Ф. Зайцев. – 5-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2025. – 268 с. – ISBN 978-5-507-50917-1. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/487703> (дата обращения: 10.02.2026). – Режим доступа: для авториз. пользователей.
2. Королев, Б. А. Экология. Практикум / Б. А. Королев, Л. Н. Скипин. – Санкт-Петербург : Лань, 2023. – 324 с. – ISBN 978-5-507-45379-5. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/302438> (дата обращения: 10.02.2026). – Режим доступа: для авториз. пользователей.
3. Никулин, В. Б. Инженерная экология : учебное пособие / В. Б. Никулин. – Рязань : РГРТУ, 2020. – 64 с. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/168294> (дата обращения: 10.02.2026). – Режим доступа: для авториз. пользователей.
4. Экология: учебник и практикум для вузов / под общ. ред. А. В. Тотая, А. В. Корсакова. – 5-е изд., пер. и доп. – Москва : Юрайт, 2025. – 352 с. – ISBN 978-5-534-01759-5. – URL: <https://urait.ru/book/ekologiya-559735> (дата обращения: 11.02.2026). – Текст : электронный.
5. Шилов, И. А. Экология: учебник для вузов / И. А. Шилов. – 7-е изд. – Москва : Юрайт, 2025. – 539 с. – ISBN 978-5-534-09080-2. – URL: <https://urait.ru/book/ekologiya-559822> (дата обращения: 11.02.2026). – Текст : электронный.
6. Мамонтов, В. Г. Химический анализ почв и использование аналитических данных. Лабораторный практикум : учебное пособие для вузов / В. Г. Мамонтов. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2021. – 328 с. – ISBN 978-5-8114-6860-7. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/152656> (дата обращения: 10.02.2026). – Режим доступа: для авториз. пользователей.
7. Зеленская, Т. Г. Экология : учебное пособие : [16+] / Т. Г. Зеленская, Е. Е. Степаненко, В. А. Халикова ; Ставропольский государственный аграрный университет. – Ставрополь : АГРУС, 2024. – 116 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. –

URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=721020> (дата обращения: 07.02.2026). – Текст : электронный.

8. Карпенков, С. Х. Экология : учебник : в 2 книгах / С. Х. Карпенков. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Директ-Медиа, 2024. – Книга 1. – 512 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=713565> (дата обращения: 08.02.2026). – Библиогр.: с. 466. – ISBN 978-5-4499-4417-7. – DOI 10.23681/713565. – Текст : электронный.

9. Карпенков, С. Х. Экология : учебник : в 2 книгах / С. Х. Карпенков. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Директ-Медиа, 2024. – Книга 2. – 556 с. : ил. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=707514> (дата обращения: 08.02.2026). – Библиогр.: с. 511. – ISBN 978-5-4499-3980-7. – DOI 10.23681/707514. – Текст : электронный.

10. Митина, Н. Н. Экология: учебник и практикум для вузов / Н. Н. Митина, Б. М. Малашенков; под ред. В. И. Данилова-Данильяна. – 2-е изд., пер. и доп. – Москва : Юрайт, 2025. – 448 с. – ISBN 978-5-534-18400-6. – URL: <https://urait.ru/book/ekologiya-561381> (дата обращения: 11.02.2026). – Текст : электронный.