Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный аграрный университет»
Министерство образования и науки РФ
ФГБОУ ВПО "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова"

ОСНОВЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

Практическое пособие для бакалавров

Под общей редакцией
И.С. Белюченко, А.В. Смагина

Допущено Министерством сельского хозяйства Российской Федерации в качестве практического пособия для бакалавров высших учебных заведений, обучающихся по специальности 020801.65 «Экология» и направлению 020800.62 «Экология и природопользование»

Краснодар, 2012

УДК 574+504.75(076)
ББК 28.081
О 75

Рецензенты:

А. Х. Шеуджен – заслуженный деятель науки РФ, чл.-корр. РАСХН, д-р биол. наук, зав. кафедрой агрохимии КубГАУ

А. С. Яковлев – д-р биол. наук, профессор, зав. кафедрой оценки почв и земельных ресурсов факультета почвоведения МГУ

Л. Я. Морева – д-р биологических наук, профессор КГУ

Основы экологического мониторинга: практ. пособие для бакалавров экологии / И. С. Белюченко, А. В. Смагин, Г. В. Волошина, В. Н. Гукалов, О. А. Мельник, Ю. Ю. Никифоренко, Е. В. Терещенко, Л. Н. Ткаченко, Н. Б. Садовникова, Д. А. Славгородская. – Краснодар: КубГАУ, 2012. – 252 с.

ISBN 978–5–94672–568–2

В пособии представлены практические занятия по изучению почвенного покрова, водных систем, растительности, различных отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства. В пособии рассматриваются различные методы и варианты оценки показателей состояния различных составляющих ландшафтов.

Пособие является методическим обеспечением дисциплин «Общая экология» и «Экологический мониторинг» образовательной программы бакалавров по направлению «Экология и природопользование», рекомендуется также для аспирантов и магистров по специальности «Экология» и слушателей повышения квалификации по направлению «Экологическое управление регионом».

УДК 574+504.75(076)
ББК 28.081

© ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный аграрный университет», 2012

ISBN 978-5-94672-568-2

СОДЕРЖАНИЕ

	с
ПРЕДИСЛОВИЕ……	7
1. МОНИТОРИНГ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА……	9
Методы определения физических свойств почвы……	11
1.1 Определение гранулометрического состава почв по Н.А. Качинскому……	11
1.2 Изучение почвенного агрегирования……	15
1.3 Определение плотности сложения почвы методом режущего кольца……	16
1.4 Определение влажности почвы, расчет запасов влаги и экологического показателя степени увлажнения. ……	19
1.5 Определение потенциала влаги почвы методом равновесного центрифугирования……	23
1.6 Автоматизированный мониторинг температуры почвы и пограничных сред с помощью программируемых датчиков……	30
Физико-химические свойства почвы……	37
1.7 Определение реакции почвенной среды (кислотности почвы)……	37
1.8 Мониторинг уровня засоленности почвы и воды кондуктометрическим методом……	40
Методы изучения химических свойств почвы……	45
1.9 Определение нитратов ионометрическим методом (по ГОСТ 26951) ……	45
1.10 Определение обменного аммония по методу ЦИНАО (по ГОСТ 26489) ……	49
1.11 Определение подвижных форм фосфора по методу Чирикова в модификации ЦИНАО (по ГОСТ 26204)……	53
1.12 Определение подвижных форм фосфора по методу Мачигина в модификации ЦИНАО (по ГОСТ 26205)……	57
Методы мониторинга биологической активности, определения микробного населения и мезофауны в почве……	61
1.13 Камерно-статический метод мониторинга дыхания почв с использованием портативного газоанализатора ……	61
1.14 Определение общей численности микроорганизмов в почве методом прямого счета под микроскопом……	65
1.15 Определение содержания почвенной мезофауны методом ручной разборки……	68
Литература ……	70
2. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ КАЧЕСТВА ВОДЫ……	72
Органолептические показатели……	73
2.1 Правила отбора проб воды для анализа……	73
2.2 Определение цветности воды……	76

2.3 Оценка запаха воды……..…….. 78
2.4 Определение мутности и прозрачности воды по методу шрифта….. 80
2.5 Измерение содержания взвешенных веществ в сточных водах (по РД 118.02.7) …… 81
Общие и суммарные показатели природных и сточных вод ….…… 83
2.6 Определение pH (водородный показатель) в пресных природных и сточных водах…… 83
2.7 Определение кислотности воды…… 85
2.8 Определение растворенного в воде кислорода по методу Винклера…….……... 87
Минеральный состав воды…… 92
2.9 Определение сульфат-ионов тубидиметрическим методом…..…… 93
2.10 Определение содержания сульфатов в природных водах (по РД 52.24.405)…… 95
2.11 Определение сульфатов в сточных водах (по РД 118.02.10)……. 99
2.12 Определение сульфидов и сероводорода в водных объектах…… 101
2.13 Определение хлорид-ионов аргентометрическим методом…… 103
2.14 Определение солености воды титриметрическим методом…… 104
2.15 Определение содержания сухого остатка (растворенных веществ) в сточных водах (по РД 118.02.8)…… 106
2.16 Определение жесткости природных вод титриметрическим методом (по РД 52.24.395)…… 109
Биогенные элементы…… 114
2.17 Определение концентрации нитрат-ионов в пресной природной воде, очищенных сточных водах ионометрическим методом (по РД 118.02.503)…….. 114
2.18 Определение фосфат-иона фотометрическим методом в природных водах…… 120
2.19 Определение содержания общего фосфора в сточных водах…… 125
Определение в воде металлов…… 129
2.20 Определение свинца в водных объектах……. 129
2.21 Определение концентрации ионов кремния в поверхностных водах…… 131
Определение некоторых других важных показателей загрязнения воды 135
2.22 Определение концентрации фторид-ионов в пробах пресных природных вод, очищенных сточных вод, снега и льда ионометрическим методом (по РД 118.02.502)……..… 135
2.23 Определение загрязненности водоемов нефтепродуктами, жирами и маслами…… 139
2.24 Определение массовой концентрации нефтепродуктов в сточных водах методом ИК- спектрометрии……. 140

Методы определения водных организмов…… 145
2.25 Определение содержания зоопланктона в водоеме…… 145
2.26 Определение содержания зообентоса в водоеме…… 147
2.27 Определение общей численности микроорганизмов в речной воде методом прямого счета под микроскопом…… 149
Рекомендации по улучшению физико-химических свойств воды…… 151
Литература …….…… 153
3. МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ РАСТЕНИЙ…… 155
Подготовка образцов растений к анализу…… 156
3.1 Правила отбора репрезентативных проб растительного материала... 156
3.2 Определение биометрических параметров растений (на примере пшеницы)……..…… 157
3.3 Подготовка растительного материала к химическому анализу…… 158
3.4 Определение содержания влаги и сухого вещества в растительном материале…….. 161
3.5 Определение объема корневой массы в цилиндре…… 164
3.6 Определение общей и рабочей адсорбирующей поверхности корневой системы методом Сабинина и Колосова…… 165
3.7 Колориметрическое определение пигментов в растительном материале…… 168
Определение содержания химических элементов в растительном материале…….. 153
3.8 Определение массовой доли сырой золы (по ГОСТ 26226) …… 170
3.9 Определение содержания сырой клетчатки…….. 174
3.10 Определение содержания сырого жира в растениях по обезжиренному остатку…… 179
3.11 Определение содержания азота и сырого протеина в растениях (по ГОСТ 13496.4)……..……. 183
3.12 Определение содержания обменной энергии в зерне кормовой пшеницы (по ГОСТ Р 54078-2010)…….. 190
3.13 Определение содержания нитратного азота в растениях…… 191
3.14 Определение содержания фосфора в растениях…….. 198
3.15 Определение содержания серы в растениях…… 201
3.16 Определение содержания кальция в растениях (по ГОСТ 26570)…….. 204
3.17 Определение содержания кремния в растениях…… 209
Литература …… 212
4 ОТХОДЫ БЫТА, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО И ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА…… 213
Анализ сельскохозяйственных отходов…… 214

4.1 Определение массовой доли влаги и сухого остатка в органическом удобрении……...… 214
4.2 Определение золы в органическом удобрении…… 217
4.3 Определение общего азота в органическом удобрении…… 177
4.4 Определение аммонийного азота фотометрическим методом в органическом удобрении……. 222
4.5 Определение общего фосфора органическом удобрении…. 227
Анализ промышленных отходов на примере фосфогипса…… 232
4.6 Определение массовой доли сульфатов кальция ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) в фосфогипсе ……... 232
4.7 Определение массовой доли общей воды в фосфогипсе…… 235
4.8 Определение массовой доли кристаллизационной и гигроскопической воды в фосфогипсе…… 236
4.9 Определение массовой доли водорастворимых соединений фтора (в пересчете на фтор)……..… 237
Определение концентрации нефтепродуктов в почве…… 240
4.10 Определение массовой доли нефтепродуктов в почве и донных отложениях методом ИК-спектрометрии…… 240
Экореконструкция свалок и хранилищ отходов…… 245
4.11 Рекультивация свалок…… 245
Литература ……..…… 250

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прогресс в современном мире сопровождается глобальным преобразованием окружающей среды из-за постоянно расширяющегося использования природных ресурсов. Усиление трансформации естественных ресурсов способствует формированию экологического дисбаланса пока в отдельных регионах и, естественно, ослаблению биосферных механизмов саморегулирования. В результате нарастающих масштабов производственной деятельности человека на планете образовались сложные системы взаимодействия природных и хозяйственно-производственных комплексов, определяющих сегодня особенности функционирования нашей планеты и, к сожалению, постоянно влияющих на баланс между природообразующими сферами (геосферами) – биосферой, литосферой, гидросферой, атмосферой, а на нижнем уровне – между биотой, почвой, водой, воздухом. Серьезным техническим фактором, влияющим на эти связи в природе, являются отходы. Важнейшей задачей экологов является разработка совместно с инженерно-техническими службами таких экологически безопасных технологий, методов и средств формирования и управления природно-хозяйственными комплексами (ландшафтами, геосистемами), которые бы соответствовали развитию общественных формаций в гармонии с природными системами (Белюченко, 1998; 2011).

В этой связи перед составителями настоящего пособия стояла задача систематизировать обширный круг практических и лабораторных работ по оценке составляющих ландшафты блоков с целью формирования необходимой системы знаний у современных экологов, работающих в разных направлениях по предупреждению «заболеваний» (гибели) конкретных систем, их «лечению» (восстановлению), а также поддержанию механизмов саморегулирования.

Предлагаемый практикум объединяет разные методологические подходы к изучению состояния ландшафтных систем – полевые и лабораторные, комбинированные и многолетние, аналитические и описательные. Безусловно, все указанные практические задания по разным направлениям проработать в стенах вуза за срок обучения студент не сможет. Тем не менее, составители Практикума пришли к единодушному мнению – всё собрание практических работ опубликовать,

поскольку многие из них понадобятся экологу в поиске его решений в будущем прикладных производственных задач.

Предлагаемый практикум по экологии составлен специально под учебный план курса «Экологический мониторинг», но может быть использован в качестве практического полевого и лабораторного пособия по курсу «Общей экологии» при подготовке бакалавров и магистров, а также будет полезен аспирантам и преподавателям. Основная часть методик – это разработки различных специалистов, опубликованные во множестве пособий и рабочих документов без упоминания авторов. Собственных разработок составителей в практикуме весьма небольшая часть. Большинство из указанных методик в настоящее время опробовано и используются в студенческой научной лаборатории кафедры общей биологии и экологии Кубанского ГАУ (Белюченко И.С., Волошина Г.В., Мельник О.А., Никифоренко Ю.Ю., Терещенко Е.В., Ткаченко Л.Н. Славгородская Д.А.), кафедры физики и мелиорации почв факультета почвоведения МГУ (Смагин А.В., Садовникова Н.Б.) при выполнении курсовых и дипломных проектов, а также освоения и решения практических задач в условиях производства (Гукалов В.Н.).

Составители практикума надеются получить деловые замечания и пожелания на случай возможной доработки пособия в будущем, за что заранее благодарны.

1. МОНИТОРИНГ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА

Важнейшим звеном в наземных экологических системах является почвенный покров, поскольку именно он выполняет функции основного депо различных химических элементов и соединений, поступающих в ландшафт. Почвенный покров в первую очередь и постоянно воспринимает и аккумулирует различные экосистемные воздействия на ландшафт, а также служит местом концентрации всех антропогенных воздействий на процессы обмена веществ и энергии в природе. Поэтому мониторинг состояния почв и почвенного покрова является непременным условием при оценке пределов антропогенных воздействий на экосистемы и ландшафты (Белюченко, 1998; 2011).

Основные цели почвенного мониторинга заключаются в следующем:

– своевременное обнаружение неблагоприятных изменений свойств почв и почвенного покрова при различных видах его использования, а также при развитии естественного почвообразовательного процесса;

– контроль за состоянием почв по сезонам года под сельскохозяйственными культурами для выдачи своевременных рекомендаций по применению регулирующих мероприятий.

Задачи почвенного мониторинга включают следующие основные мероприятия:

– контроль за размерами и интенсивностью ежегодных потерь почвы вследствие дождевой, ирригационной и ветровой дефляции;

– выявление регионов с дефицитным балансом главнейших элементов питания растений, обнаружение и оценка скорости потерь гумуса, азота, фосфора и других элементов питания;

– контроль за изменением кислотности и щелочности почв, особенно в регионах с внесением высоких доз минеральных удобрений, известкования, а также при ирригации и в районах с высокой кислотностью атмосферных осадков;

– контроль за использованием в сельскохозяйственной практике в качестве удобрений или мелиорантов различных промышленных и бытовых отходов (главным образом, с санитарно-гигиенических позиций);

– контроль за сбалансированностью элементов питания в почвах, особенно в зонах влияния комбинатов по производству удобрений;

– контроль за изменением солевого режима и предупреждение осолонцевания на орошаемых и интенсивно удобряемых почвах;

– контроль за физическим состоянием почв при орошении, осушении, использовании тяжелых машин и механизмов;

– контроль за загрязнением почв тяжёлыми металлами при глобальных переносах и осаждении;

– контроль за локальным загрязнением почв тяжёлыми металлами в зонах влияния предприятий и транспортных магистралей;

– контроль за уровнями накопления в почвах пестицидов и их метаболитов, а также за загрязнением почв бытовыми отходами;

– контроль за локальным загрязнением почв нефтепродуктами в районах нефтепромысла, нефтебаз, перерабатывающих заводов при особом внимании к токсичным и канцерогенным веществам;

– долгосрочный и сезонный (по фазам развития растений) контроль за влажностью, температурой почв и содержанием доступных растениям форм элементов питания;

– экспертная оценка (надзор) за вероятным изменением свойств почв в связи с проектированием гидростроительства, мелиораций, внедрением новых систем земледелия, удобрений и т.п.;

– инспекторский контроль за размерами и правильностью отчуждения пахотопригодных почв для промышленных и коммунальных целей.

Почвенный мониторинг должен иметь комплексный характер - наибольшая эффективность может быть достигнута при одновременном контроле трех групп показателей (ранней диагностики, кратко- и долгосрочных изменений свойств почв), которые отражают наиболее существенные черты почв данного типа и данного региона. Системы показателей, используемых в комплексном почвенном мониторинге, подразделяются на три основные группы: физические, химические и биологические.

Методы определения физических свойств почвы

1.1 Определение гранулометрического состава почв по Н.А. Качинскому

Почва является сложной полидисперсной системой, одним из компонентов которой является твердая фаза, состоящая из механических элементов (гранул): камней, песка, пыли, ила. Совокупность механических фракций представляет гранулометрический состав почвы, который является важнейшим экологическим показателем, определяющим продуктивность, степень фильтрационной и водоудерживающей способности почвы. Как правило, легкие почвы (пески и супеси) быстрее прогреваются солнцем и оттаивают весной. Богатые илистыми частицами глинистые почвы имеют более высокую сорбционную способность и обеспеченность элементами питания, что связано с содержанием органического вещества, экологическими функциями почвы (сорбционными, водно-воздушными, продукционными и т.д.), микробиологическими свойствами (легкие почвы всегда содержат меньше микроорганизмов, в том числе и патогенных, они химически более чистые и т.д.) (Белюченко и др., 2010).

Цель работы – определить название почвы по гранулометрическому составу (по содержанию в ней физической глины).

Метод подготовки проб почвы. Образцы почвы, поступающие на анализ, доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм (ГОСТ 17.4.4.02-84). Масса подготовленной пробы – 10 г.

Оборудование, материалы и реактивы:
– весы лабораторные по ГОСТ 24104–88;
– сушильный шкаф лабораторный;
– эксикатор лабораторный по ГОСТ 6371–73
– сита с диаметром ячеек 0,25 и 1 мм по ГОСТ 3584-73;
– фарфоровые чашки по ГОСТ 9147-80;
– пестик с резиновым наконечником по ГОСТ 9147-73;
– цилиндры на 1000 мл по ГОСТ 1770-74;

– стеклянные воронки по ГОСТ 25336-82;
– алюминиевые бюксы по ГОСТ 25336-82;
– пипетки объемом 25 см^3 по ГОСТ 29169-91;
– пирофосфат натрия;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709−72.

Ход работы

1. Для приготовления 4%-го раствора пирофосфата натрия необходимо взять 40,0±0,1 г прокаленного при 105°реактива *С* $Na_4P_2O_7$, поместить в мерную колбу на 1 литр и довести дистиллированной водой до метки.

2. Навеску воздушно-сухой почвы в 10 г (с точностью до 0,01 г), просеянную через сито с отверстием в 1 мм, поместить в фарфоровую чашку и смочить по каплям 10 мл 4%-го раствора пирофосфата натрия ($Na_4P_20_7$).

3. Растереть почву без нажима в течение 10 минут пестиком с резиновым наконечником до состояния суспензии.

4. Полученную суспензию почвы слить в литровый цилиндр через сито с диаметром ячеек 0,25 мм, которое устанавливают на стеклянной воронке. Почву на сите слегка протирать пальцем и промывать водой из промывалки до тех пор, пока вся почва не окажется перенесенной в цилиндр. Объем суспензии в цилиндре довести до 1 л.

5. Оставшиеся на сите частицы (1–0,25 мм) смыть в предварительно взвешенный бюкс, а затем высушить в сушильном шкафу до постоянного веса при 105°С.

6. Приступить к отбору проб из цилиндра, используя пипетку объемом 25 мл и исходя из данных таблицы 1.1.

Таблица 1.1 – Глубина взятия пробы и сроки отстаивания

№ пробы	Диаметр частиц, мм	Глубина взятия пробы, см	Время отстаивания при разных температурах		
			20 °С	21 °С	22 °С
1	≤0,05	25	2 мин 15 с	2 мин 12 с	2 мин 9 с
2	≤0,01	10	22 мин 31 с	22 мин 1 с	21 мин 30 с
3	≤0,005	10	1 ч 30 мин 5 с	1 ч 28 мин 3 с	1 ч 26 мин 1 с
4	≤0,001	7	26 ч 16 мин 25 с	25 ч 40 мин 48 с	25 ч 5 мин 12 с

7. После каждого отбора пробы содержимое цилиндра равномерно перемешивают в течение 1 минуты, опуская и поднимая мешалку. За минуту до истечения срока отстаивания в суспензию вводят пи-

петку на нужную глубину. Засасывание проб в пипетку необходимо проводить в течение 20–30 сек.

8. Слить из пипетки во взвешенный бюкс взятую пробу, промыть пипетку дистиллированной водой и перенести ее в тот же бюкс, выпарить содержимое при t = 105°С.

9. Последовательно отобрать все фракции. Время отстаивания необходимо отсчитать после каждого взбалтывания. После взятия проб доливать цилиндр водой нельзя.

Расчет результатов:

1. Вычислить содержание крупного и среднего песка (1−0,25 мм) по формуле

$$P=100 \cdot B \cdot K_{ГВ}/d, \qquad (1.1)$$

Где P – количество крупного и среднего песка, %;

B – масса частиц, оставшихся на сите с диаметром отверстия 0,25 мм, г;

d – навеска воздушно-сухой почвы, взятая для анализа, г;

$K_{ГВ}$ – коэффициент гигроскопичности для пересчета на абсолютно сухую почву;

100 – коэффициент пересчета на 100 г почвы.

2. Вычислить содержание фракций, взятых из цилиндра с помощью пипетки ($X_{<0,05}$, $X_{<0,01}$, $X_{<0,005}$, $X_{<0,001}$), по формуле

$$X = a \cdot V \cdot 100 \cdot K_{ГВ}/d \cdot V_1, \qquad (1.2)$$

где X – содержание искомой фракции, %;

a – масса фракции, определенная после высушивания, г;

V – объем цилиндра, см;

d – навеска воздушно-сухой почвы, взятая для анализа, г;

V_1 – объем взятой пробы, см^3.

3. Определить количество частиц определенного размера путем вычитания процентных содержаний каждой последующей фракции из предыдущей:

Крупный и средний песок – 1–0,25 мм – фракция на сите 0,25 мм, %;

Мелкий песок – 0,25–0,05 мм $100 - (P + X_{<0,05})$, %;

Крупная пыль – 0,05–0,01 мм $(X_{<0,05} - X_{<0,01})$, %;

Средняя пыль – 0,01–0,005 мм $(X_{<0,01} - X_{<0,005})$, %;

Мелкая пыль – 0,005–0,001 мм $(X_{<0,005} - X_{<0,001})$, %;
Ил – < 0, 001 мм $X_{<0,001}$, %.

4. Результаты гранулометрического анализа записать в таблицу 1.2.

Таблица 1.2 – Результаты гранулометрического анализа почвы

Глубина отбора проб почвы, см	Размер фракций (мм) и их содержание (%)						Содержание физической глины (< 0,01 мм)
	крупный и средний песок 1–0,25	мелкий песок 0,25–0,05	крупная пыль 0,05–0,01	средняя пыль 0,01–0,005	мелкая пыль 0,005–0,001	ил <0,001	

5. На основании полученных результатов определяют гранулометрический состав образца почвы по классификации Н.А. Качинского (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Классификация почв и пород по гранулометрическому составу

Краткое название по гранулометрическому составу	Содержание физической глины (<0,01 мм), %		
	Почвы		
	подзолистого типа почвообразования	степного типа почвообразования, а также красноземы и желтоземы	Солонцы и солонцеватые почвы
Песчаная			
Рыхло-песчаная	0–5	0–5	0–5
Связно-песчаная	5–10	5–10	5–10
Супесчаная	10–20	10–20	10–15
Суглинистая			
Легкосуглинистая	20–30	20–30	15–20
Среднесуглинистая	30–40	30–45	20–30
Тяжелосуглинистая	40–50	45–60	30–40
Глинистая			
Легкоглинистая	50–65	60–75	40–50
Среднеглинистая	65–80	75–85	50–65
Тяжелоглинистая	>80	>85	>65

6. Сделать вывод и разработать проект улучшения физических свойств (по гранулометрическому составу) отдельных типов почв.

1.2 Изучение почвенного агрегирования

Агрегированность – это способность почвы распадаться на агрегаты различной величины, формы и сложения; совокупность этих агрегатов называют структурой. Она образуется за счет склеивания механических частиц и микроагрегатов при увлажнении и последующем высыхании. Этому способствуют также и другие процессы, вызывающие неравномерные объемные изменения в почвенной массе – замерзание и оттаивание почвы, действие корневой системы растений, механическое воздействие на почву и т.д. (Белюченко, Попок, 2010)

Совокупность агрегатов размером более 0,25 мм называют макроагрегатами, а менее 0,25 мм – микроагрегатами. Для почв агроландшафтов ценными являются агрегаты размером от 0,25 до 10 мм. Агрономически малоценными считаются агрегаты размером более 10 и менее 0,25 мм. По соотношению между ними рассчитывается уровень агрегирования почвы (по коэффициенту структурности).

Метод определения агрегированности почвы основан на просеивании сухого почвенного образца сквозь набор сит, сложенных в колонку, с диаметром ячеек 10; 7; 5; 3; 2; 1; 0,5; 0,25 мм. Оставшиеся на каждом сите агрегаты взвешивают и рассчитывают их процентное содержание (Штомпель, Цховребов, 2003; Белюченко и др., 2010).

Цель работы – определить размер агрегатов и их содержание в почве, рассчитать уровень агрегирования почвы.

Оборудование и материалы:
– набор сит диаметром ячеек 10; 7; 5; 3; 2; 1; 0,5; 0,25 мм по ГОСТ 3584-73;
– технохимические весы по ГОСТ 24104-88.

Ход работы

1. Из воздушно-сухого почвенного образца отбирают среднюю пробу весом 0,5–1 кг.

2. Выбирают корни, стекло, гальку и другие включения.

3. Пересыпают почвенный образец на верхнее сито диаметром 10 мм.

4. Закрывают крышкой, а под нижним ситом диаметром 0,25 мм должен быть поддон.

5. Просеивают почву, избегая сильных встряхиваний.

6. После этого разъединяют сита, слегка постукивая каждое из них ладонью.

7. Взвешивают фракции почвы с каждого сита и рассчитывают их процентное содержание по формуле

$$C = a/в \cdot 100\%, \qquad (1.3)$$

где C – процентное содержание каждой фракции, %;

a – вес определенной фракции, г;

$в$ – вес всего почвенного образца, г.

8. Результаты анализа записывают в таблицу 1.4.

Таблица 1.4 – Результаты агрегатного анализа почвы

Место отбора проб	Глубина взятия образца, см	Размер агрегатов (в мм) и их содержание (в % от массы воздушно-сухой почвы)									K_c
		>10	10–7	7–5	5–3	3–2	2–1	1–0,5	0,5–0,25	<0,25	

9. По результатам анализа рассчитывают уровень агрегирования почвы по формуле

$$K_C = \frac{\sum от\ 0{,}25\ до\ 10\ мм}{\sum > 10\ и < 0{,}25\ мм} \qquad (1.4)$$

Чем выше коэффициент структурности, тем более агрегированы почвы. Если K_c более 1 – почвы считаются агрегированными, если меньше 1 – слабо агрегированными и если менее 0,3 – неагрегированными.

10. Сделать вывод и разработать проект стабилизации и повышения уровня агрегирования почвы.

1.3 Определение плотности сложения почвы методом режущего кольца

Плотность почвы (*ПП*) – это масса абсолютно сухой почвы ненарушенного сложения в единице объема. Эта величина характеризует способность почвы менять свой объем и пористость при нагрузке и

обработке, а также в естественных циклах набухания-усадки. Она используется для расчета дифференциальной пористости, соотношения воды и воздуха, показателей запасов влаги и питательных веществ, обеспечивающих рост и развитие растений, используется в современных моделях динамики влаги и растворенных веществ, является базовой характеристикой физического состояния почв. Почвы хорошо агрегированные, достаточно рыхлые, обладающие значительной пористостью имеют невысокую величину плотности сложения. Высокое уплотнение почвы определяет угнетенное состояние или гибель растений. Плотность почвы, или ее объемный вес, зависит от гранулометрического состава, структурности, сложения и содержания органического вещества.

Плотность почвы сильно влияет на поглощение влаги, газообмен в почве, развитие корневых систем растений, интенсивность микробиологических процессов. Оптимальная плотность пахотного горизонта для большинства культурных растений 1,2–1,4 г/см^3. Эта величина является очень важной характеристикой окультуренности почвы, для городских почв она выше – 1,4–1,6 г/см^3. В нижних горизонтах почв с плотным сложением *ПП* составляет 1,6–1,8 г/см^3.

Сильное уплотнение почвы ведет к созданию в корнеобитаемом слое условий, близких к анаэробным, особенно в период продолжительных дождей весной и осенью. В таких условиях сильно затрудняется рост мелких (активных) корней древесных и травянистых растений и нарушается процесс естественного возобновления: в уплотненных почвах масса корней в 2,5–3,0 раза меньше, чем в неуплотненных. Хорошо предохраняют почву от уплотнения лесная подстилка и дернина. Плотность почвы определяют путем взятия почвенных образцов специальным цилиндрическим буром из стенок почвенного разреза (методом режущего кольца) при полевом исследовании почв.

Цель работы – определить плотность почвенного образца.

Оборудование и материалы:
– весы лабораторные по ГОСТ 24104–88;
– сушильный шкаф лабораторный;
– цилиндрический бур;
– нож;
– фарфоровые чашки или алюминиевые бюксы по ГОСТ 25336-82.

Ход работы

1. Зачищают стенки разреза (почвенной ямы) и намечают глубины, с которых будут взяты пробы.

2. Бур врезают в стенку в намеченном месте и затем вырезают определенный объем почвы ножом без нарушения ее строения.

3. Обрезают осторожно излишки почвы с обоих концов режущего кольца; пробу почвы переносят в бумажный пакет. Из каждого горизонта (слоя) берут по три или пять проб, которые переносят в пакет. В пакет вкладывают этикетку с указанием места отбора проб, глубины взятия проб, количества проб в пакете.

4. Почву из бумажного пакета высушивают в сушильном шкафу до постоянного веса при t=105°С, взвешивают и вычисляют плотность почвы по формуле

$$ПП=a/(V \cdot n), \quad (1.5)$$

где $ПП$ – плотность почвы, г/см^3;

a – масса абсолютно сухого образца почвы, г;

V – объем бура, см^3;

n – количество проб в пакете, шт.;

$V= \pi r^2 h$ (π = 3,14; r – радиус цилиндра, см; h – высота цилиндра, см).

5. Данные по плотности почвы заносят в таблицу 1.5.

Таблица 1.5 – Плотность почвы, г/см^3

Название почвы	Место отбора проб	Глубина отбора, см	Масса абсолютно сухого образца, г	Кол-во проб одного образца, шт.	Объем рабочей части бура, см^3	Плотность почвенного образца, г/см^3

6. Сделать вывод и разработать проект снижения плотности почвы (для стабилизации процессов поглощения влаги, газообмена в почве, развития корневых систем растений, интенсивности микробиологических процессов и т.д.).

1.4 Определение влажности почвы, расчет запасов влаги и экологического показателя степени увлажнения

Влажность почвы является одним из основных факторов плодородия. Регулирование режима влажности применительно к различным почвам и территориям служит основой разработки рациональной агротехники для получения наивысших урожаев, поэтому определение влажности почвы является наиболее распространенным почвенным анализом. Влажность почвы изменчива в динамике и по глубине почвенного профиля и зависит от многих факторов: количества выпадающих атмосферных осадков, температуры воздуха, гранулометрического состава, растительности, состояния пахотного слоя и т.д.

Метод основан на весовом определении полевой влажности. Точность измерения ± 10 %.

Цель работы – определить влажность почвенного образца.

Оборудование и материалы:

– весы лабораторные образцовые по ГОСТ 24104–72;
– сушильный шкаф лабораторный;
– алюминиевые бюксы по ГОСТ 25336-82;
– эксикатор лабораторный по ГОСТ 6371–73.

Ход работы

1. Взвесить в алюминиевом стаканчике 5,0 – 50,0 г почвы с точностью до 0,01 г, закрыть стаканчик крышкой и вновь взвесить.

2. Поставить стаканчик в сушильный шкаф, предварительно сняв крышку и надев ее на дно стаканчика. Высушивание почвы проводят при 105°С в течение шести часов с момента установления необходимой температуры.

3. Перенести после сушки закрытый стаканчик в эксикатор, охладить его и взвесить.

4. Поместить стаканчик в сушильный шкаф и высушивать почву еще в течение двух часов. Масса стаканчика после повторного высушивания не должна быть больше чем на 0,01 г по сравнению с первоначальным высушиванием.

5. Вычислить полевую влажность почвы:

$$A = \frac{b-c}{c-a} \cdot 100\%, \qquad (1.6)$$

где A – полевая влажность почвы, %,
a – масса пустого стаканчика, г;
b – масса стаканчика с влажной почвой, г;
c – масса стаканчика с абсолютно-сухой почвой, г;

Если в последующем будут выполняться анализы в образцах влажной почвы (нитраты, подвижный фосфор и др.), необходимо результат их определения пересчитать на сухую почву, умножив полученные величины на коэффициент K_{H_2O}:

$$K_{H_2O} = \frac{100 + A}{100}, \qquad (1.7)$$

6. Данные по влажности почвы заносят в таблицу 1.6.

Таблица 1.6 – Результаты определения влажности почвы

Название почвы	Место отбора проб	Глубина отбора, см	Масса пустого стаканчика, г	Масса стаканчика с влажной почвой, г	Масса стаканчика с абсолютно-сухой почвой, г	Влажность почвы, %	K_{H_2O}

7. Для характеристики водного режима почвы в динамике и оценки наличия в почве того или иного количества воды, необходимой для растений, используется показатель запасов влаги в определенном слое (горизонте). Его легко рассчитать, зная плотность почвы (см. анализ 1.3), влажность и мощность исследуемого слоя по формуле (Теории и методы…, 2007)

$$ЗВ = ПП \cdot А \cdot Н, \qquad (1.8)$$

где $ПП$ – плотность почвы в г/см^3;
$А$ – влажность в % от массы почвы;
$Н$ – мощность слоя в см.

При этом величина $ЗВ$ имеет размерность м^3/га или т/га. Для перевода ее в мм водного слоя необходимо результат поделить на 10.

Например, для верхнего 20 см слоя почвы (H=20 см) при плотности $ПП$=1,2 г/см^3 и влажности A=17% находим по (1.8) запасы влаги $ЗВ$= 1,2·17·20=408 т/га, или 40,8 мм. Пусть влага завядания растений для данной почвы (определяется экспериментально методом вегетационных миниатюр или расчетным путем по гигроскопии, согласно (Теории и методы…, 2007)), составляет 11%. Соответствующие ей запасы влаги в слое 20 см будут равны $ЗВ$= 1,2·11·20=264 т/га, или 26,4 мм. Значит, продуктивная (доступная для растений влага) составит всего 40,8–26,4=14,4 мм. Согласно Н.А. Качинскому (Вадюнина, Корчагина, 1986) это неудовлетворительные запасы влаги, и растения без глубокой корневой системы погибнут на такой почве.

Для того, чтобы повысить запасы влаги в пахотном слое исследуемой почвы до состояния на границе «хорошие» и «удовлетворительные» (40 мм), очевидно, нужны осадки или полив в количестве не менее 40–14,4=25,6 мм. На самом деле, порядка 30% поданной на поверхность воды уйдет вглубь и испарится, поэтому реальные нормы полива надо увеличивать: 25,6·1,3=33,3 мм. Заметим, что 33 мм осадков (поливной влаги) это $33\cdot10^{-1}$м = $33\cdot10^{-1}$м^3/м^2= 33 л/м^2, то есть весьма ощутимая величина – на каждый метр квадратный площади поверхности почвы должно поступить 33 литра воды или более трех ведер.

Для оценки запасов в слое 100 см или большей мощности расчет производится послойно, а потом данные суммируются. Категории запасов приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Запасы продуктивной влаги в почве (Вадюнина, Корчагина, 1986)

Категория запасов влаги	Величина запасов влаги в мм
В пахотном слое 0-20 см	
Хорошие	>40
Удовлетворительные	20-40
Неудовлетворительные	<20
В слое 0-100 см	
Очень хорошие	>160
Хорошие	160-130
Удовлетворительные	130-90
Плохие	90-60
Очень плохие	<60

8. Еще один расчетный показатель для экологического мониторинга водно-воздушного режима – степень увлажнения почвы был предложен в работах (Смагин, 2003; 2012; Смагин, Садовникова и др., 2006). Он представляет собою отношение текущей (полевой) влажности (*А*) к максимально возможному содержанию влаги в почве или полной влагоемкости (*ПВ*)

$$СУ = А/ПВ, \qquad (1.9)$$

Очевидно, если этот безразмерный показатель приближается к нулю – в почве диагностируется недостаток влаги, а если к единице – избыток влаги и недостаток воздуха, поэтому индекс *СУ* характеризует одновременно и водный и воздушный режимы. Расчет величины полной влагоемкости, входящей в формулу (1.9), осуществляется по данным о плотности почвы (*ПП*) и плотности ее твердой фазы (*ПТ*), которая определяется экспериментально лабораторным пикнометрическим методом (Теории и методы…, 2007). Допустимо использовать литературные данные о *ПТ*, поскольку этот показатель довольно инертен и мало меняется в почвах. Формула расчета полной влагоемкости следующая

$$ПВ = (100/ПП - 100/ПТ), \qquad (1.10)$$

Например, при плотности почвы *ПП*=1,2 г/см^3 и плотности твердой фазы *ПТ*= 2,6 г/см^3, находим *ПВ* = (100/1,2 – 100/2,6) = 45%. Тогда при полевой влажности *А*=17% находим по (1.9) *СУ*=17/45=0,38. В таблице 1.8 приводятся экологические нормативы для данного показателя и комментарии в связи с проблемой выращивания зеленых насаждений.

Как видно, для рассматриваемого случая (тяжелосуглинистая почва) величина *СУ*=0,38 указывает на неудовлетворительную ситуацию – влага в большей мере будет недоступна растениям и без дополнительных осадков или орошения они не смогут существовать.

9. Проанализировать материалы мониторинга влажности, запасов влаги и водно-воздушного режима, сделать выводы и разработать рекомендации для поддержания исследуемых почвенных режимов в экологической норме.

Таблица 1.8 – Нормативы водно-воздушного режима почв и грунтов в связи с проблемой озеленения (Смагин, 2012, Смагин и др., 2006)

Показатель, обозначение, единицы измерения, метод определения	Градации				Комментарии (влияние на плодородие почв, окружающую среду, растительность)
Степень увлажнения почвы, *СУ=А/ПВ*	Пески:	Супеси, торфа:	Лёгкие и средние суглинки:	Тяжелые суглинки и глины:	Различия в градациях в зависимости от вида почв и грунтов
	>0,85 – 0,9	>0,85 – 0,9	>0,85 – 0,9	>0,85 – 0,9	Высокие непродуктивные потери влаги (сток, испарение), угнетение роста из-за переувлажнения
	0,2 – 0,85	0,4 – 0,85	0,5 – 0,85	0,6 – 0,85	Оптимум для растений, но остаются высокие непродуктивные потери влаги и часто неблагоприятны технологические свойства.
	0,05 – 0,3	0,15 – 0,4	0,3 – 0,5	0,4 – 0,6	Доступная для растений влага при невысоких непродуктивных потерях
	<0,05	<0,1 – 0,15	<0,2 – 0,3	<0,3 – 0,4	Недоступная влага, гибель растений

1.5 Определение потенциала влаги почвы методом равновесного центрифугирования

Информации об одном содержании влаги в почве часто бывает недостаточно для объективной характеристики и прогноза водного режима почвы и экологической оценки доступности воды растениям. Так, например содержание влаги 10% в песчаной почве указывает на ее хорошую водообеспеченность, тогда как в глине массовая доля 10%

– это практически недоступная растениям гигроскопическая влага, а почва при этом будет сухой на ощупь. Для оценки доступности влаги растениям в разных почвах, моделирования ее подвижности (массопереноса), активности и других свойств вводится еще один количественный показатель – термодинамический потенциал почвенной влаги, или энергия водоудерживания. Другое определение потенциала – работа, которую надо затратить, чтобы извлечь воду из почвы. Эта величина в системе СИ имеет размерность Дж/кг (на кг почвенной влаги) или, с учетом равенства плотности воды 1000 кг/м^3, можно ее выразить через эквивалентное давление влаги в кПа (1Дж/кг=1 кПа). Поскольку за стандартный потенциал принимается состояние чистой (не связанной никакими силами) воды, а любая связь – с почвенными частицами, капиллярами, солями почвенного раствора и т.д. будет понижать энергию воды, термодинамический потенциал, как правило, отрицателен. Среди многочисленных компонент термодинамического потенциала почвенной влаги (гравитационной, осмотической нагрузки и т.д.) наибольший интерес представляет так называемый матричный, или капиллярно-сорбционный, потенциал, оценивающий энергию водоудерживания собственно капиллярными и поверхностными силами почвы. Именно его определение составляет задачу настоящей разработки. Связь матричного потенциала и влажности почвы носит название основной гидрофизической характеристики почв (ОГХ) и используется для комплексной оценки физического состояния почв, а также в современных моделях энергомассообмена в том числе и при проектировании почвенных конструкций (Смагин, 2003, 2012).

Цель работы – определить капиллярно-сорбционный (матричный) потенциал почвенной влаги в зависимости от ее содержания (влажности).

Метод подготовки проб почвы. Образцы почвы, поступающие на анализ, доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм. Масса подготовленной пробы – 10 г. В специальных случаях допустимо использовать монолиты (образцы ненарушенного сложения) почв. Песчаные и супесчаные почвы исследуются в нативном состоянии без какой-либо подготовки.

Оборудование, материалы и реактивы:

– центрифуга лабораторная с диапазоном скоростей не менее 6000 об/мин при шаге 200-300 об/мин (тип ЦЛС-3 или Hettich);
– пластмассовые центрифужные пробирки с пробками;
– латунная сетка с ячейками 0,25 мм; фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76;
– весы лабораторные с точностью 0,001 г по ГОСТ 24104−80;
– фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76, вата медицинская;
– сушильный шкаф лабораторный;
– эксикатор лабораторный по ГОСТ 6371–73;
– стеклянные бюксы объемом 10-20 $см^3$ по ГОСТ 23932-90;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709−72.

Ход работы

1. Пластмассовые пальчиковые (5-10 мл) пробирки перфорируются со дна раскаленной препараторской иглой или шилом в 2-4 местах. Из латунной сетки вырезается кружок по внутреннему диаметру пробирки и укладывается изнутри на перфорированное дно. Поверх него помещается кружок из фильтровальной бумаги. Пробирка с сеткой и фильтром взвешивается на аналитических весах с точностью до 3–го знака.

2. В пробирку засыпается образец почвы с легким уплотнением (постукиванием дна о стол) или закладывается монолит почвы. Оптимальная высота слоя почвы порядка 4 см, причем для серии образцов лучше выдерживать одну и ту же высоту. На поверхность почвы укладывается кружок фильтровальной бумаги. Производится взвешивание пробирки с почвой в сухом состоянии.

3. Пробирка устанавливается в емкость (стаканчик), на дне которого налита дистиллированная вода (в специальных исследованиях можно наливать солевые растворы, природные воды со своим химическим составом). Изначально уровень воды не должен превышать 1/3 высоты образца в пробирке. После капиллярной подпитки водой со дна до поверхности почвы в стакан приливается дополнительное количество воды вровень с уровнем почвы. Образец оставляют на ночь (не менее 6 часов) для насыщения до полной влагоемкости.

4. После насыщения образец в пробирке взвешивается, закрывается пробкой (крышкой) и устанавливается в ячейку центрифуги или специальный держатель, объединяющий несколько пробирок (рисунок

1.1). При этом разность масс образцов в индивидуальных ячейках (держателях) не должна превышать 1 г. Если это условие не выполняется, в ячейки или поверх крышек (пробок) пробирок помещаются уравновешивающие грузы из подручных средств. На дно ячеек (гнезд) центрифуги помещается вата (приемник удаляющейся влаги). После каждой стадии центрифугирования вату необходимо заменять на сухую.

5. На центрифуге задается минимальная скорость вращения (200-300 об/мин) и производится удаление влаги из почвы в течение 1-2 часов. Можно периодически взвешивать пробирки с почвой, контролируя состояние равновесия (постоянство массы).

6. После центрифугирования на одной стадии (достижения равновесия) производится окончательное взвешивание и устанавливается очередная скорость вращения: рекомендуемые скорости в об/мин – 200 (300), 400 (500), 1000, 2000, 3000, 4000, 6000 (и далее через 2000-3000) до максимальной скорости, если она превышает 6000 об/мин.

7. По прошествии всех стадий эксперимента образец взвешивается последний раз и его содержимое переносится в предварительно высушенный и взвешенный стеклянный бюкс. Бюкс с образцом опять взвешивается и помещается в сушильный шкаф для удаления влаги до абсолютно сухого состояния (105°С порядка 12 часов).

Расчет результатов:

1. Потенциал (давление) почвенной влаги определяется в зависимости от скорости вращения (n) и геометрических параметров центрифуги по следующей формуле (Смагин, 2003, 2012):

$$\psi_m\ [\text{Дж/кг}] = P[\text{кПа}] = -(0{,}0055n^2(R^2_2 - R^2_1)\cos\alpha + gh\sin\alpha), \qquad (1.11)$$

где $R_{1,2}$ – расстояния от оси вращения до начала образца и до свободной поверхности удаляемой жидкости, соответственно;

α – угол между горизонталью и центральной осью симметрии образца,

$g = 9{,}8$ м/с^2 – ускорение свободного падения.

Размерности: [n] – об/мин, [R], [h] – м; знак (–) ставится по определению потенциала почвенной влаги.

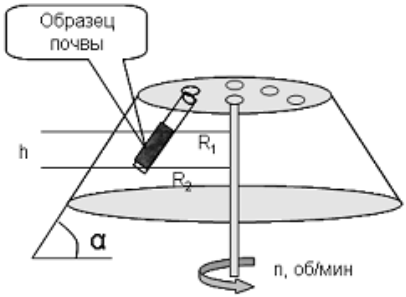

Рисунок 1.1 - Схема метода равновесного центрифугирования

Например, для центрифуги ЦЛС-3, при величинах высоты образца h = 4 см (0,04 м), параметрах центрифуги R_1 = 8 см (0,08 м), R =11 см (0,11 м), $\alpha = 43^o$, для максимально возможной скорости вращения n=6000 об/мин получаем, согласно (1.11), величину матричного потенциала почвенной влаги $\psi_m = -(0{,}0055 \cdot 6000^2(0{,}11^2 - 0{,}08^2)\cos 43 + 9{,}8 \cdot 0{,}04 \cdot \sin 43) = -826$ Дж/кг, или более 8 атм эквивалентного давления. Представление о зависимости эквивалентного давления на воду в центрифуге от скорости ее вращения при указанных выше параметрах дает следующая таблица (пользоваться ею можно только для данного типа центрифуги ЦЛС-3 при высоте образца 4 см).

Таблица 1.9 – Модуль эквивалентного давления (матричного потенциала) почвенной влаги в зависимости от скорости вращения центрифуги ЦЛС-3 для образцов почвы высотой 4 см

n, об/мин	200	400	600	800	1000	2000	3000	4000	5000	6000
ψ_m, Дж/кг	1,2	3,9	8,5	15	23	92	207	367	574	826

2. Расчет влажности почвы (A%) при данном давлении (потенциале) почвенной влаги осуществляется по данным о взвешивании пробирок с почвой на каждой стадии центрифугирования. Для этого после сушки образцов находят их влажность на последней стадии центрифугирования стандартным термовесовым методом. Так, если на последней стадии центрифугирования (для центрифуги ЦЛС-3 это 6000 об/мин) масса стеклянного бюкса с пробой на влажность (b) составила 17, 577 г, после сушки при 105 ^{o}C (c) – 17, 382 г при массе пустого бюкса (a) – 15, 848 г, по формуле (1.6) несложно определить влажность почвы на данной стадии как A=100·(17,577–17,382)/(17,382–15,848) = 12,7%. После этого можно найти массу абсолютно сухой

почвы в центрифужной пробирке, используя коэффициент K_{H_2O} (см. уравнение 1.7) по следующей формуле

$$Ma = (Mв–Mn)/K_{H_2O} = (Mв–Mn)\cdot[100/(100+A)], \quad (1.12)$$

где *Ma* – искомая масса абсолютно сухой почвы;
Mв – масса влажной почвы вместе с пробиркой на последней стадии центрифугирования;
Mn – масса пустой пробирки.

Так, при величинах *A*=12,7%, *Mв* = 10,408 г, *Mn* = 5,125 г, находим *Ma* = (10,408–5,125) · [100/(100+12,7)] = 4,69 г.

Зная массу абсолютно сухой почвы в пробирке, легко по данным о ее взвешивании на каждой стадии центрифугирования рассчитать соответствующую влажность как:

$$A = 100 \cdot (Mв – Mn – Ma)/ Ma, \quad (1.13)$$

Например, на стадии 400 об/мин равновесная масса пробирки с почвой составила *Mв* = 11,208 г, тогда влажность почвы на этой стадии будет равной *A* = 100 ·(11,208 – 5,125 – 4,69)/ 4,69 = 29,7%. Так же находятся и влажности при всех других стадиях вращения. Вместе с соответствующими давлениями почвенной влаги они составляют массив данных для построения ОГХ.

3. На рисунке 1.2 приводятся несколько типичных кривых ОГХ почв разного гранулометрического состава и генезиса от легких дерново-подзолистых до тяжелых суглинистых черноземов (слева-направо) в виде диаграммы физического состояния почв по А.Д. Воронину (Воронин, 1984).

По горизонтальной оси отложены значения массовой влажности почвы (*W*%=*A*%), по вертикальной – десятичный логарифм модуля матричного потенциала в Дж/кг или вторая часто употребляемая единица $pF \approx 1 + lg|\psi_m|$.

Согласно структурно-энергетической концепции А.Д. Воронина, можно с помощью простых линий разделить все пространство диаграммы ОГХ на области, в которых будут доминировать те или иные физические силы почвенной системы, определяющие ее водоудерживающую способность, подвижность и доступность влаги растениям, дифференциальную пористость, структурно-механические, технологические свойства и т.д. (Воронин, 1984).

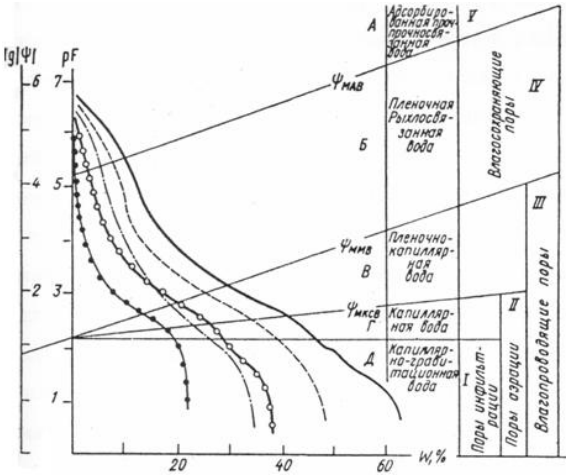

Рисунок 1.2 – Диаграмма физического состояния почв по А.Д. Воронину (Воронин, 1984)

Провести эти линии легко, используя следующие уравнения для соответствующих граничных значений потенциалов в зависимости от влажности почвы (*А%*). Потенциал максимальной капиллярно-сорбционной влагоемкости $lg|\psi_{мксв}| = 1{,}17+A$. По этой линии в точке пересечения с ОГХ оценивается так называемая предельная полевая или наименьшая влагоемкость - (НВ), полевое определение которой методом заливных площадей по Н.А. Качинскому представляет собою довольно трудоемкую задачу.

Ниже этой линии вода находится в подвижном состоянии и быстро удаляется из почвы посредством гравитационного оттока. В структуре порового пространства доминируют большие поры инфильтрации и аэрации, а почва ведет себя как вязкопластичное и упруговязкое пластичное тело, механическая обработка которого крайне затруднена. Потенциал максимальной молекулярной влагоемкости: $lg|\psi_{ммв}| = 1{,}17+3A\%$.

Между этой линией и предыдущей (*МКСВ*) почвенная влага находится в доступной для растений, но малоподвижной пленочно-капиллярной форме, преобладают тонкие влагопроводящие поры, а почва приобретает свойство упругости и податливости к обработке механическими орудиями (хрупкости, крошимости пласта) при приближении к границе *ММВ*.

Последняя линия – потенциала максимальной адсорбционной влагоемкости: $lg|\psi_{мав}| = 4{,}2+3A\%$ – отделяет адсорбированную прочносвязанную воду, абсолютно недоступную растениям от рыхлосвязанной, практически неподвижной влаги, при которой наступает резкое снижение транспирации и продуктивности растений. Почва ведет себя как твердообразное, вязкоупругое прочное тело, обработка кото-

рого крайне затруднена и приводит к формированию глыбистости. В диа*пазоне М*МВ-МАВ преобладают влагосохраняюшие поры, а за его пределами – микро- и нано-поры, в которых может происходить явление конденсации влаги, однако она будет совершенно недоступной корням растений, потенциал которых (сосущая сила) редко превышает 1500-2000 Дж/кг (pF=4,2-4,3).

Таким образом, имея ОГХ, исследователь по сути обладает эколого-физическим паспортом почвенной системы, позволяющим ему прогнозировать физическое состояние почвы и его динамику в зависимости от уровня увлажнения. Еще одна область применения – моделирование движения влаги, растворенных веществ, водопотребления и продуктивности растений, экологических рисков загрязнения, проектирования почвенных конструкций с использованием компьютерных сред типа HYDRUS, PEARL, MACRO-DB, главной экспериментальной информацией в которых служит зависимость ОГХ. Однако эта тема выходит за рамки бакалаврских курсов и требует более высокого уровня образования. Интересующихся студентов отсылаем к университетским монографиям на данную тему (Смагин, Садовникова, 2009, Смагин, 2012).

4. Получить экспериментальную информацию и построить ОГХ исследуемого образца почвы. С помощью метода секущих потенциалов по Воронину оценить доступность влаги растениям, ее подвижность, а также выделить наиболее благоприятные зоны влагосодержания для выращивания растений и обработки почвы

1.6 Автоматизированный мониторинг температуры почвы и пограничных сред с помощью программируемых датчиков

Температура является базовым физическим свойством почвы и иных экологических сред (воды, воздуха), определяющим как абиотические процессы агрегатного состояния, реакционной способности веществ, их транспорта, так и биохимические процессы жизнедеятельности, биологической активности и продуктивности живых компонентов экосистемы. Поскольку этот показатель является одним из наиболее динамичных, экологу желательно иметь непрерывную информацию о его изменениях в суточных, сезонных, годовых циклах, что

вполне осуществимо на современном уровне развития науки и техники.

Рисунок 1.3 – Программируемы датчики

Так мониторинг температуры удобно проводить полностью в автоматическом режиме с помощью программируемых мини-сенсоров DS 1921, DS 1923 фирмы Dallas Semiconductor (США) (Смагин, 2005, Смагин, Садовникова и др., 2006).

Это новейшие электронно-технические средства технологий так называемого скрытого экологического мониторинга, отличающиеся высокой эффективностью и экономичностью в получении информации. Датчики выполнены в виде цилиндрической таблетки (около 1,5 см в диаметре и 0,6 см высотой) из прочной нержавеющей стали, устойчивой к возможным механическим и химическим воздействиям окружающей среды. Перечень и краткая характеристика наиболее приемлемых для экологического мониторинга разновидностей таких датчиков содержатся в таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Характеристика программируемых электронных датчиков «термохрон» и «гигрохрон» для экомониторинга гидротермических показателей (Смагин, 2005)

Кодировка датчика	Диапазон температур °С	Точность, °С	Разрешающая способность, °С	Количество запоминаемых значений	Минимальная периодичность считывания
DS1921G	–40 – +85	1	0,5	2048	1мин
DS1921Z-F5	–5 – +26	1	0,125	2048	1мин
DS1922L	–40 –+85	0,5 (ПК)	0,5 или 0,0625	8192 или 4096	1с
DS1922T	0 – +125	0,5 (ПК)	0,5 или 0,0625	8192 или 4096	1с
DS1923*	–20 – +85	0,5 (ПК)	0,5 или 0,0625	8192 или 4096	1с

(ПК) – программная коррекция.
*Измеряет также влажность от 0 до 100% с разрешением 0,6 либо 0,04% и погрешностью не более чем ±3%, нормируемая величина температурной погрешности не более ±1°С.
Стоимость датчиков – от 600 рублей (2007 г.)

Как видно, с их помощью возможно проведение мониторинга температуры и относительной влажности воздуха объектов окружающей среды с высокой точностью и оперативностью при небольшой стоимости оборудования.

В отличие от традиционных технологий контроля, требующих постоянного или периодического присутствия на опытных площадках наблюдателя, данная разработка, повторяем, позволяет осуществлять мониторинг полностью автоматически без каких–либо коммуникаций со стационарной базой.

Цель работы – проведение мониторинга температуры почвы и пограничных сред (воды, атмосферы).

Оборудование, материалы и реактивы:

– комплект программируемых датчиков DS;
– персональный компьютер (нетбук, ноутбук) с системой от Windows 98 и выше;
– USB или COM – порт для подключения датчиков к компьютеру;
– программное обеспечение «OneWireViewer» для работы с датчиками (поставляется бесплатно при покупке датчиков или свободно в Интернет);
– пластмассовые линейки, кольца и иные варианты держателей датчиков для установки в почве и сопредельных средах.

Ход работы

1. Датчики присоединяются к компьютеру, программируются посредством поставляемой разработчиком программы «iButton Viewer» (интерфейсный раздел пакета «OneWireViewer») на определённый интервал (частоту) измерений для заданного периода мониторинга и помещаются в исследуемую среду.

2. Для помещения в почву на разные глубины удобно использовать пластмассовые линейки, в которых предварительно просверливаются отверстия под диаметр датчика (≈1,5 см) на той или иной отметке (глубине). При исследовании суточного и сезонного хода температур рекомендуется использовать следующие глубины: 1-2 см (поверхность), 5, 10, 15, 20, 50, 100 см.

Для изучения температуры воздуха датчик в пластмассовом кольце-держателе (фирменная разработка DS, аналог держателей домофонных ключей) или в крышке от пластмассовой бутылки с соответствующим диаметру датчика отверстием прикрепляется на задан-

ную высоту. Можно использовать с этой целью естественную растительность.

Для мониторинга температуры водных объектов в качестве держателей также удобно использовать крышки пластмассовых бутылок, которые потом навинчиваются на сами бутылки, заполненные балластом (дробь, песок) так, чтобы погрузить прибор на заданную глубину. При исследовании неглубоких объектов можно вбивать держатель в виде металлического или деревянного прута во дно, предварительно закрепив на заданной глубине датчик.

3. По прошествии периода наблюдений следует извлечь датчики, присоединить через COM- или USB-порт к компьютеру и считать накопленную за весь срок наблюдений информацию. При частоте отбора показаний через каждые 4 часа (6 измерений в сутки) ёмкости памяти обычных серийных датчиков хватает на год непрерывного мониторинга, а для новых разновидностей (DS1922, DS1923) этот срок вдвое выше. Минимальный интервал отбора проб варьирует от 1 сек до 1 мин, в зависимости от разновидности датчика. Общий энергетический ресурс датчиков рассчитан на 10-летний срок непрерывной эксплуатации.

4. Компьютерная программа «iButton Viewer» содержит две основные опции – исходного программирования датчиков «Wizard» и считывания результатов «Mission Results». Она активизируется автоматически при подключении датчиков через серийный порт к компьютеру. В подпрограмме «Wizard» предусмотрен следующий порядок действий: «Real Time Clock set» – установить время (по компьютеру, на котором программируется в данный момент датчик); «Time Alarm» – заданное время отклика датчика на условный сигнал из сети, если он в нее встроен (данная позиция в наших исследованиях оказалась не востребованной, хотя возможно ее использование при применении датчиков для пуска каких-либо устройств – полив, вентиляция – по критическим параметрам температуры и влажности); «Mission Start Delay» – время задержки старта (позволяет осуществить пуск датчика не сразу после программирования, а в удобное время, а также – синхронный пуск серии независимых датчиков, если на них установлено одно и то же время старта); «Sample Rate» – частота отбора показаний (варьируется в зависимости от конкретной задачи, минимальный интервал составляет 1 с или мин для разных типов датчиков – таблица 1.10); «Temperature Alarms» – фиксирование критических параметров (позволяет по выбору исследователя определить значения критических (высоких, низких) величин и записать дополнительно информацию о

их появлении в контролируемой среде); «Roll Over» – запись «поверх» (позволяет осуществлять запись новых значений со стиранием предшествующих, если ёмкость памяти переполнена); «Finish» – конец операции программирования датчика.

Для считывания информации с датчика используется опция «Mission results» с тремя рабочими окнами – «Log», «Histogram» и «Temperature Alarms», в которых, соответственно, записывается информация о температуре в данный момент времени в виде непрерывной последовательности и гистограммы распределения по температурным классам, а также даты и длительность событий с экстремальными температурами.

В «Log» и «Histogram» возможно представление данных не только в табличном, но и в графическом изображении, для чего необходимо воспользоваться функцией «Quick Graf». Для сохранения результатов в табличном виде в форме текстового файла надо воспользоваться опцией «Export Results». После этого файл легко открыть в среде «Microsoft Excel» и там продолжить необходимую обработку результатов.

Обработка и анализ результатов

1. Данные по мониторингу температуры представляются в графическом виде для сравнительной характеристики исследуемых объектов, обрабатываются статистически с выявлением экстремальных температур, суммы активных температур, периода биологической активности, используются при экологической оценке динамики биопродуктивности (урожайности) и иных биологических процессов, а также в математических моделях. На рисунке 1.4 в качестве примера представлен фрагмент автоматизированного мониторинга температуры московской почвы (р-н Крылатское, ЗАО г. Москвы), осуществленный для оценки влияния городской теплотрассы на этот показатель. Как видно, в течение зимнего и частично весеннего периода температура над теплотрассой остается все время положительной и на 5-10 ^{o}C превышает таковую на соседнем фоновом участке (Добровольский, 1997). Эти данные позволяют рассчитать удельные теплопотери трассы, а также объясняют достаточно интенсивную коррозию тепловых коммуникаций в зимнее время вследствие биологической активности почвенной микрофлоры. Вместе с тем, над участками теплотрасс при озеленении возможна интродукция теплолюбивых видов или ранневесенних эфемероидов (первоцветов). Также совмещение тепловых и на-

земных коммуникаций может быть удачным решением проблемы зимнего гололеда.

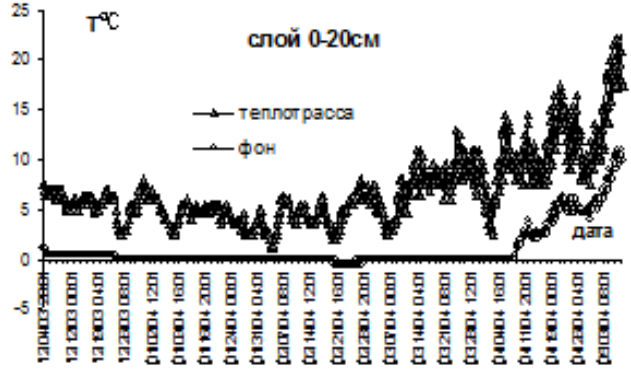

Рисунок 1.4 – Фрагмент автоматизированного мониторинга температуры московской почвы (р-н Крылатское, ЗАО г. Москвы)

2. С целью оценки влияния температурного режима почв на состояние городской растительности можно воспользоваться системой градаций, разработанных для условий г. Москвы на основании многолетних наблюдений этим методом (таблица 1.11). Статистическая обработка получаемых многочисленных данных позволяет выявлять средние и экстремальные (максимумы, минимумы) значения температур и сравнивать различные объекты по их температурному режиму.

3. Для общей интегральной оценки удобно использовать метод частотных распределений мониторинговых показателей, наглядно демонстрирующий вероятность проявления тех или иных значений за исследуемый период на соответствующей территории (Смагин, 2005, Смагин, Садовникова и др. 2006). При этом общая выборка данных ранжируется по характерным классам (градациям из таблицы 1.11), и для каждого класса рассчитывается вероятность попадания в него значения исследуемого показателя (температуры). Отметим, что система градаций температурного режима московских почв (см. таблицу 1.11) предложена именно для метода точечного автоматизированного мониторинга температуры на базе программируемых датчиков. Дело в том, что обычные средства измерения температуры почвы в виде контактных термометров, на основе которых выполнялись классические исследования температурных режимов почв, обладают одним сущест-

венным недостатком. Их корпус при измерении температуры частично погружен в почву на заданную глубину, а частично выведен на поверхность (шкала градусников) для возможности визуального наблюдения. Несмотря на меры по термоизоляции одной части корпуса от другой, при экстремально высоких или низких температурах теплообмен всё же происходит. Поэтому в холодное время года такие термометры занижают температуру почвы, а в жаркое – наоборот, завышают. Предложенная выше техника измерений лишена подобных недостатков, поскольку датчики зарываются на необходимую глубину почвы без какого-либо последующего контакта с поверхностью и позволяют измерять и запоминать температуру непосредственно в данной точке почвенного профиля.

Таблица 1.11 – Нормативы температурного режима почв и грунтов в связи с проблемой озеленения территорий г. Москвы (Смагин, 2005, 2012, Смагин, Садовникова и др. 2006)

Показатель, единицы измерения	Градации	Комментарии (влияние на плодородие почв, окружающую среду, растительность)
Температура почвы (для верхнего корнеобитаемого слоя), °С	< – 2 весьма низкая температура	Почва промерзлая, биологическая активность подавлена, возможна гибель корневых систем и почвенных организмов
	–2 –0 низкая	Почва промерзлая или содержит незамерзшую влагу с высоким осмотическим давлением, слабая биологическая активность микрофлоры, анабиоз растений
	0–5 холодная	Оттепель, оттаивание почвы, прорастание семян и луковиц (злаки, бобовые, зонтичные, луковичные), активизация микрофлоры
	5–10 умеренно холодная	Прогрев почвы, прорастание теплолюбивых культур, активизация почвенной фауны
	10–15 умеренно теплая	Достаточная теплообеспеченность почвы, умеренная биологическая активность и рост растительных культур
	15–20 теплая	Повышенная теплообеспеченность; активизация испарения и иссушения почвы, нормальная биологическая активность и рост при достатке влаги
	>20высокая температура	Весьма высокие количества тепла, возможна засуха и угнетение биологической активности, транспирации и фотосинтеза

4. Более дорогие и функциональные датчики DS1923 «гигрохрон» наряду с температурой позволяют измерять ещё один важный климатический показатель – относительную влажность воздуха. Техника программирования этих датчиков мало чем отличается от таковой для предыдущей серии DS1921, однако при этом требуется дополнительное программное обеспечение в виде компьютерной среды JAWA. При считывании результатов здесь возможно прямое копирование данных с последующим их переносом в электронные таблицы EXCEL или иные приложения Microsoft Office.

5. Получить массив данных по температуре почвы (и сопредельных сред) на разных глубинах, проанализировать его для выявления закономерностей естественной динамики в природных циклах и выявления соответствующих тенденций (трендов). Сравнить с экологическими нормативами и выявить вероятность выхода за рамки экологического оптимума в те или иные промежутки времени. Предложить рекомендации по оптимизации температурного режима почв и исследуемых сопредельных сред.

Физико-химические свойства почвы

1.7 Определение реакции почвенной среды (кислотности почвы)

Реакция почвы оказывает большое влияние на развитие растений и почвенных микроорганизмов, на скорость и направленность происходящих в ней химических и биохимических процессов. Усвоение растениями питательных веществ, деятельность почвенных микроорганизмов, минерализация органических веществ, разложение почвенных минералов и растворение труднорастворимых соединений, коагуляция коллоидов и другие физико-химические процессы в сильной степени зависят от реакции почвы.

На кислых почвах уменьшается эффективность минеральных удобрений, увеличиваются непроизводительные потери азота, нарушается поступление элементов питания в культурные растения, в продукции интенсивно накапливаются тяжелые металлы и радионуклиды, ухудшается ее качество, снижается устойчивость агроценозов к неблагоприятным погодным условиям. Подщелачивание может привести к

образованию труднорастворимых форм некоторых элементов питания и микроэлементов, а значений pH 8–9 и выше делают почву непригодной для роста большинства растений.

pH почвы обусловлена наличием органических и минеральных кислот, кислых солей, а также обменных ионов H^+ и Al^{3+}. Обменная кислотность вызвана поглощенными ионами водорода, находящимися в диффузном слое коллоидной мицеллы. Значение pH солевой вытяжки (обменной кислотности) играет важную роль для решения вопроса о необходимости известкования почв. При применении удобрений на полях агроландшафтов также надо учитывать величину кислотности почвенной среды (Белюченко, Гукалов и др., 2010).

Цель работы – определить pH солевой вытяжки почвенного образца, установить реакцию почвенного раствора.

Для определения pH используют метод ЦИНАО (ГОСТ 26483). Сущность метода заключается в извлечении обменных катионов, нитратов и подвижной серы из почвы раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм^3 (1 н) при соотношении почвы и раствора 1:2,5 и ионометрическом определении pH с использованием стеклянного электрода. Суммарная погрешность метода при определении pH составляет 0,1 единицы pH. Метод не пригоден для карбонатных, загипсованных и засоленных горизонтов почв.

Подготовка проб почвы. Образцы почвы, поступающие на анализ, доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм. Масса подготовленной пробы – 30 г.

Оборудование, материалы и реактивы:

– иономер;
– электрод стеклянный для определения активности ионов водорода;
– электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный по ГОСТ 17792−72;
– весы лабораторные по ГОСТ 24104−80;
– колбы конические или стаканы вместимостью 100 или 250 см^3 по ГОСТ 25336−82;
– посуда мерная лабораторная по ГОСТ 1770−74;
– цилиндры мерные (2-го класса точности) по ГОСТ 1770−74;
– калий хлористый по ГОСТ 4234−77, х.ч. или ч.д.а.;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709−72;

– бумага фильтровальная по ГОСТ 12026−76 или фильтры (синяя лента – 150 мм).

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

Для приготовления 2М раствора KCl, необходимого для заполнения хлорсеребряного электрода, взвешивают 150±0,1 г KCl, помещают в колбу на 1000 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки.

2. Проведение анализа:

1. Приготовление экстрагирующего раствора хлористого калия 1Н концентрации (1 моль/$дм^3$) (pH 5,6–6,0): хлористый калий (75±0,1 г) растворяют дистиллированной водой в мерной колбе на 1000 $см^3$.

2. Приготовление солевых вытяжек из почв. Пробы почвы массой 30±0,1 г пересыпают в конические колбы (стаканчики). К пробам цилиндром приливают по 75 $см^3$ экстрагирующего раствора. Почву с раствором перемешивают в течение 1 мин.

3. Определение pH. Для определения pH иономер настраивают по трем буферным растворам с pH 4,01, 6,86 и 9,18. Погружают электроды в суспензии и через 1 минуту (после погружения) считывают показания прибора.

3. Обработка результатов:

1. За результат анализа принимают значение единичного определения pH с одним знаком после запятой. Реакцию почвенной среды определяют по таблице 1.12.

Таблица 1.12 – Классификация реакции среды почв по показателям pH_{H_2O} и pH_{KCL}

Реакция почвенной среды	pH_{H_2O}	pH_{HCl}
Очень сильнокислая	<3,0	<4,0
Сильнокислая	3,0–4,0	4,1–4,5
Среднекислая	4,0–5,0	4,6–5,0
Слабокислая	5,0–7,0	5,1–6,0
Нейтральная	7,0	>6,0
Слабощелочная	7,0–8,0	-
Среднещелочная	8,0–9,0	-
Сильнощелочная	9,0–11,0	-
Очень сильнощелочная	>11,0	-

2. Данные по определению pH солевой вытяжки почвенного образца заносят в таблицу 1.13.

Таблица 1.13 – Реакция почвенной среды (pH)

Название почвы	Место отбора	Глубина отбора, см	pH	Реакция почвенной среды

3. Сделать вывод и разработать проект стабилизации реакции почвенной среды в зависимости от типа почв и произрастающей растительности.

1.8 Мониторинг уровня засоленности почвы и воды кондуктометрическим методом

Засоление является одним из наиболее серьезных факторов, лимитирующих плодородие почв и урожайность растений. В настоящее время так называемое вторичное засоление почв, как результат поливного земледелия, привелj к деградации большей части земельных угодий аридных стран. Однако и для гумидного климата засоление почв может быть серьезной опасностью при неумеренном применении минеральных удобрений или внесении противогололедных препаратов-электролитов, как, например, в столичном мегаполисе в конце 90-х годов (Смагин и др., 2006). В этой связи на территориях, подверженных природным или антропогенным факторам засоления, следует в обязательном порядке организовывать сезонный мониторинг солевого режима наряду с оценкой водно-воздушного, кислотно-щелочного режимов, биологической активности и других мобильных характеристик почвы. Наиболее простой способ количественной оценки и мониторинга общего солевого состояния почв и вод – кондуктометрический, суть которого заключается в определении электропроводности почвенных паст и растворов, напрямую связанной с количеством растворимых солей. Единицы показателя электропроводности в системе СИ – дСм/м (деци Сименс на метр).

Цель работы – определить электропроводность почвенного раствора и установить уровень засоления почвы.

Подготовка проб почвы.

Высушенные образцы почвы (допустимо использовать образцы после анализа на влажность и/или плотность почвы) измельчаются и просеиваются через сито диаметром 1–2 мм. Песчаные и супесчаные образцы можно исследовать без предварительного просеивания. Масса индивидуальной пробы – 10–20 г и может варьировать в зависимости от дисперсности, содержания органического вещества и иных свойств.

Оборудование, материалы и реактивы:

– кондуктометр (солемер) лабораторный или портативный;
– дистиллированная вода;
– стеклянные или пластмассовые стаканчики (бюксы) на 100 мл;
– стеклянные или пластмассовые палочки.

Рисунок 1.5 - Кондуктометр

Экспрессную оценку засоленности почв, качества и доступности влаги растениям по электропроводности ирригационных вод, почвенных растворов и паст удобно проводить с помощью портативных кондуктометров HANNA Inst., отличающихся хорошей точностью, воспроизводимостью и надежностью измерений при относительно невысокой стоимости приборов. В частности, можно порекомендовать приборы марки HI DIST WP4 и HI 98130 Combo (стоимость порядка 3000–6000 руб.), измеряющие электропроводность (*Ec*) в диапазоне 0–20 дСм/м с разрешением 0,01 дСм/м, поскольку незасоленным почвам и водам соответствует электропроводность менее 2–4 дСм/м, а сильной степени засоления – 16–20 дСм/м (см. таблицу 1.13).

Приборы характеризуются небольшими размерами (160×40×26 мм для HI 98130) и работают от 4 сменных часовых батареек по 1,5В. Более дорогой вариант Combo измеряет также температуру и pH растворов и суспензий (паст).

Ход работы

1. Определение засоленности правильнее проводить в почвенных растворах. При этом градации засоления по электропроводности разработаны для насыщенного раствора, то есть состояния полной влагоемкости (водовместимости) почвы (*ПВ*). В классическом варианте с этой целью к почве приливается дистиллированная вода до со-

стояния насыщения (см, например, метод центрифугирования для определения потенциала почвенной влаги – раздел 1.5), после чего по прошествии 2-3 часов осуществляется вакуум-вытяжка почвенного раствора через фильтр и в жидкости определяется электропроводность. Однако этот путь достаточно трудоемкий, поэтому во многих лабораториях стали применять анализ электропроводности почвенных паст.

Паста также приготавливается на основе дистиллированной воды, которой насыщают почву до состояния *ПВ*, тщательно перемешивают, после чего электроды кондуктометра помещают в саму пасту и производят измерения. Вместе с тем этот метод может давать ошибочные результаты из-за появления так называемой поверхностной проводимости – электрического тока от частицы почвы к частице, имеющей, как правило, отрицательный заряд. Альтернативу составляет второй упрощенный метод, предложенный в работах (Смагин, Садовникова и др., 2006, Смагин и др., 2006) и сводящийся к определению электропроводности в разбавленном почвенном растворе с последующей поправкой на разбавление. Изложим его подробнее.

2. Предварительно взвешенная проба растертой сухой почвы (лучше использовать образцы после сушки при 105^{o}C, оставшиеся от определения влажности или плотности почвы – см. разделы 1.3, 1.4) переносится в стаканчик и к ней доливается дистиллированная вода из расчета 1:5 (на одну массовую часть почвы – 5 частей воды). Так, при навеске 10 г добавляется 50 мл воды. Суспензия тщательно перемешивается стеклянной палочкой и оставляется на 15 мин (пески, супеси) – 30 мин (почвы тяжелого гранулометрического состава). За это время желательно еще несколько раз перемешать почву с водой.

3. После осаждения взвешенных частиц и осветления суспензии в нее помещают, не касаясь осевшей на дно почвы, электроды предварительно откалиброванного кондуктометра и в течение 0,5–1 мин измеряют показатель электропроводности, записывая максимальное значение.

4. Если используется комбинированный кондуктометр-pH-метр, после замера электропроводности можно переключить прибор на измерение pH и определить эту величину. В отличие от метода 1.7, здесь будут получены данные о так называемом «водном» pH, часто использующиеся при оценке экологического состояния и классификации почв.

Расчет и анализ результатов:

1. Для получения результатов для относительно насыщенного порового раствора (нормативные величины) необходимо поправить экспериментальные данные электропроводности, (*Есизм*), полученные при разведении 1:5, на отношение влажности разведения (500%) к полной влагоемкости (*ПВ*):

$$Ec = 500\ Есизм/ПВ, \qquad (1.14)$$

При этом величина *ПВ* находится по данным плотности почвы, согласно формуле (1.10). Например, если измеренная электропроводность составила 0,2 дСм/м, то реальный результат, соответствующий насыщенному поровому раствору будет при полной влагоемкости почвы 50% равняться 500·0,2/50=2 дСм/м.

2. Нормативы солевого состояния почв при оценке по электропроводности помещены в таблице 1.14.

Таблица 1.14 – Нормативы солевого режима почв и грунтов в связи с проблемой озеленения городских территорий (Смагин и др., 2006; Яковлев и др., 2010)

Показатель: Электропроводность порового раствора, *Ec*, дСм/м	
Градации	Комментарии (влияние на плодородие почв, окружающую среду, растительность)
Незасоленные: <2	Растения развиваются нормально
Очень слабо засоленные: 2–4	Наступает угнетение роста чувствительных к засолению видов (бобовые, зонтичные, луковичные, розы, плодовые, ягодные, лещина)
Слабозасоленные: 4–8	Гибель чувствительных видов, угнетение роста и снижение до 50% продуктивности большинства растений, неблагоприятные изменения физико-химических свойств почв
Среднезасоленные: 8–16	Снижение до 50–70% продуктивности толерантных к засолению видов (тополь, осина, ольха, райграс, пырей, овсяница), гибель большинства растений, необратимые изменения структуры почвы
Сильнозасоленные: 16–32	Гибель практически всех растений, необратимая деградация почвы и разрушение ее структуры
Очень сильно засоленные: > 32	Бесплодные и безжизненные грунты

3. Заметим, что засоление следует скорее рассматривать как негативное физико-химическое явление, а не чисто химический

фактор, как это делается в большинстве работ. Причина в том, что соли сами по себе, как правило, не токсичны (удобрения, противогололедные средства нового поколения), но при больших концентрациях они создают в почвенной влаге высокое осмотическое давление (5–20 атм), и для живых организмов такая соленая влага становится недоступной (Смагин и др., 2006). Иссушение почвы при физическом испарении воды значительно усугубляет действие электролитов и загрязняющих почву растворимых веществ, поскольку увеличивается их концентрация в растворе. Попытки избавиться от электролитов путем разовых промывок почвы большими порциями воды редко бывают успешными, поскольку с капиллярным током влаги растворимые соли неизменно возвращаются к поверхности почвы и опять концентрируются там после испарения воды.

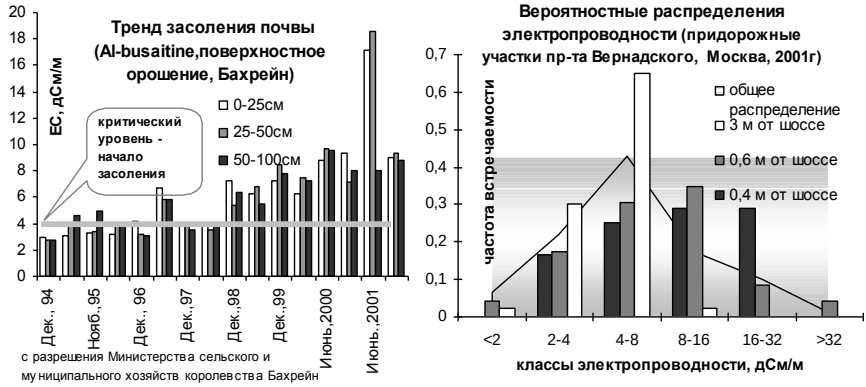

Рисунок 1.6 – Примеры экологической оценки засоления почв аридных и гумидных ландшафтов с помощью кондуктометров HANNA

На рисунке 1.6 приведены примеры экологической оценки засоления почв аридных и гумидных ландшафтов с помощью кондуктометров HANNA. Интересно отметить, что техногенное засоление, вызванное применением противогололедных реагентов-электролитов в условиях мегаполиса Москвы (гумидный климат), достигает в отдельных случаях уровня, свойственного приморским аридным территориям (более 4 и до 20–30 дСм/м), где засоление почв и вод является природным бедствием. Именно этот фактор, и лишь потом техногенное загрязнение атмосферы и почв, вызвал массовую гибель и низкую приживаемость растений и плохое состояние растительности в г. Москве, отмечаемые в конце 90-х годов.

4. Проанализировать полученные результаты, сделать выводы о трендах динамики солевого состояния почв и предложить рекомендации по борьбе с развитием засоления и комплекс превентивных мер по отношению к этому явлению.

Методы изучения химических свойств почвы

Для оценки химических свойств почвы важное значение имеют показатели содержания азота, фосфора, калия и других элементов. Из определения различных форм азота мы рассмотрим методы определения аммонийного и нитратного азота, как наиболее распространенных и важных в познании азотного баланса почвы.

1.9 Определение нитратов ионометрическим методом (по ГОСТ 26951)

Нитраты относятся к подвижным (доступным растениям) формам азота. Содержание их в почве указывает на обеспеченность растений питанием. Предельно допустимая концентрация (ПДК) нитратов в почве составляет 130 мг/кг. Превышение ПДК способствует накоплению нитратов в сельскохозяйственной продукции. Попадая в организм человека, повышенное содержание нитратов может привести к тяжелому заболеванию – токсическому цианозу. При взаимодействии нитратов с алифатическими и ароматическими аминами образуются нитрозамины – вещества, имеющие высокую стабильность, являющиеся активными канцерогенами. Ионометрический метод заключается в извлечении нитратов раствором алюмокалиевых квасцов с массовой долей 1% или раствором сернокислого калия концентрации C (1/2 K_2SO_4)=1 моль/дм^3 (1 н) при соотношении массы пробы почвы и объема раствора 1:2,5 и последующем определении нитратов в вытяжке с помощью ионоселективного электрода (Белюченко, Мельник и др., 2010).

Суммарная относительная погрешность метода при доверительной вероятности P=0,95 составляет:

30% – при массовой доле азота нитратов в почве до 10 мг/кг (млн$^{-1}$);

20% – свыше 10 мг/кг (млн$^{-1}$).

Цель работы – определить содержание нитратов в почвенном образце.

Метод подготовки и отбора проб почвы. Пробы почвы анализируют в состоянии естественной влажности, но не более чем через 5 ч после их отбора или доводят до воздушно-сухого состояния путем подсушивания при температуре до 40°С. Пробы в воздушно-сухом состоянии измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–2 мм и помещают в коробки или пакеты (ГОСТ 17.4.4.02-84).

Оборудование, материалы и реактивы:

– иономер;
– электрод нитратный ионоселективный (ЭИМ−I, ЭИМ−II);
– электрод сравнения хлорсеребряный по ГОСТ 17792–72;
– весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104–80;
– цилиндры V=50 см^3 по ГОСТ 1770–74;
– колба мерная 1000 см^3 по ГОСТ 1770–74;
– стакан химический 50 см^3 по ГОСТ 25336–82;
– бумага фильтровальная по ГОСТ 12026–76;
– квасцы алюмокалиевые, ч.д.а., по ГОСТ 4329–77;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Приготовление раствора алюмокалиевых квасцов с массовой долей 1%. Готовят при растворении 10 г алюмокалиевых квасцов, взвешенных с погрешностью не более 0,1 г, в 1000 см^3 дистиллированной воды.

2. Приготовление растворов сравнения.

Приготовление раствора KNO_3 концентрации 0,1 моль/дм^3. 10,11 г азотнокислого калия, высушенного до постоянной массы при температуре (105±5)°С, взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и растворяют в экстрагирующем растворе, доводя объем до метки. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. При появлении мути или осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

Приготовление раствора KNO_3 концентрации 0,01 моль/дм^3. Готовят 10-кратным разбавлением раствора, приготовленного по п. 2.1, экстрагирующим раствором в день проведения анализа.

Приготовление раствора концентрации C (NO_3^-) = 0,001 моль/дм^3. Готовят 10-кратным разбавлением раствора, приготовленного по п. 2.2, экстрагирующим раствором в день проведения анализа.

Приготовление раствора концентрации C (NO_3^-) = 0,0001 моль/дм^3. Готовят 10-кратным разбавлением раствора, приготовленного по п. 2.3, экстрагирующим раствором. Раствор готовят в день проведения анализа.

3. Приготовление приэлектродного раствора. 10,11 г азотнокислого калия KNO_3 и 0,37 г хлористого калия KCI, взвешенных с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года. При появлении мути или осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

Новый нитратный ионоселективный электрод тщательно промывают дистиллированной водой и ополаскивают приэлектродным раствором. Затем электрод заполняют приэлектродным раствором и выдерживают в течение 24 ч в растворе концентрации C (NO_3^-) = 0,1 моль/дм^3. После этого электрод помещают на 10 мин в дистиллированную воду, промокают фильтровальной бумагой и проверяют его функцию, используя растворы сравнения. В диапазоне от. 0,01 до 0,0001 моль/дм^3 электрод должен иметь линейную функцию с наклоном (56±3) мВ на единицу C (NO_3^-). Если характеристика отличается от заданной, электрод не пригоден для работы. В перерывах между работой электрод хранят в растворе концентрации C (NO_3^-) = 0,1 моль/дм^3. Электрод сравнения готовят к работе в соответствии с инструкцией завода-изготовителя.

2. Проведение анализа:

1. Пробы почвы массой 20,0 ± 0,1 г помещают в колбы (стаканчики). К пробам приливают по 50 см^3 экстрагирующего раствора, перемешивают в течение 3 мин. Полученные суспензии используют для определения нитратов.

2. Определение нитратов. Ионоселективный электрод выдерживают в дистиллированной воде в течение 10 мин. Затем промокают фильтровальной бумагой и определяют нитраты в суспензиях. Перед

измерениями суспензии взбалтывают. Электродную пару погружают в суспензию и считывают показания прибора не ранее, чем через 1 мин после прекращения заметного дрейфа показаний прибора.

3. Обработка результатов:

1. При непосредственном измерении $pC_{NO_3^-}$ массовую долю азота нитратов в почве в миллионных долях определяют с помощью таблицы пересчета по величине $pC_{NO_3^-}$ (таблица 1.15).

Таблица 1.15 – Пересчет $pC_{NO_3^-}$ в массовую долю азота нитратов в почве, млн$^{-1}$ (мг на 1 кг почвы)

$pC_{NO_3^-}$	Сотые доли $pC_{NO_3^-}$									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
2,5	109	107	105	102	100	97,7	95,5	93,3	91,2	89,1
2,6	87,1	85,1	83,2	81,3	79,4	77,6	75,9	74,1	72,4	70,8
2,7	69,2	67,6	66,1	64,6	63,1	61,7	60,3	58,9	57,5	56,2
2,8	55,0	53,7	52,5	51,3	50,1	49,0	47,9	46,8	45,7	44,7
2,9	43,6	42,7	41,7	40,7	39,8	38,9	38,0	37,2	36,3	35,5
3,0	34,7	33,9	33,1	32,4	31,6	30,9	30,2	29,5	28,8	28,2
3,1	27,5	26,9	26,3	25,7	25,1	24,6	24,0	23,4	22,9	22,4
3,2	21,9	21,4	20,9	20,4	20,0	19,5	19,1	18,6	18,2	17,8
3,3	17,4	17,0	16,6	16,2	15,9	15,5	15,1	14,8	14,5	14,1
3,4	13,8	13,5	13,2	12,9	12,6	12,3	12,0	11,8	11,5	11,2
3,5	11,0	10,7	10,5	10,2	10,0	9,80	9,60	9,30	9,10	8,90
3,6	8,70	8,50	8,30	8,10	7,90	7,80	7,60	7,40	7,20	7,10
3,7	6,90	6,80	6,60	6,50	6,30	6,20	6,00	5,90	5,80	5,60
3,8	5,50	5,40	5,20	5,10	5,00	4,90	4,80	4,70	4,60	4,50
3,9	4,40	4,30	4,20	4,10	4,00	3,90	3,80	3,70	3,60	3,50
4,0	3,50	3,40	3,30	3,20	3,20	3,10	3,00	3,00	2,90	2,80

2. Результаты определения нитратного азота заносят в таблицу 1.16.

Таблица 1.16 – Содержание нитратного азота в почве

Название почвы	Место отбора	Глубина отбора, см	Показания прибора ($pC_{NO_3^-}$)	Содержание нитратов в почвенном образце, мг/кг (по таблице)	Содержание нитратов в почвенном образце, мг/кг (с учетом погрешности метода)

3. Сделать вывод и разработать проект снижения в почве нитратного азота при превышении уровня его ПДК.

1.10 Определение обменного аммония по методу ЦИНАО (по ГОСТ 26489)

Соли аммония (ионы NH_4^+) легко усваиваются растениями и наряду с нитратами являются важным показателем азотного режима почв. Основная масса аммония находится в поглощенном состоянии и извлекается солевой вытяжкой. Сущность метода заключается в извлечении обменного аммония из почвы раствором хлористого калия, получении окрашенного индофенольного соединения, образующегося при взаимодействии аммония с гипохлоритом и салицилатом натрия в щелочной среде и последующем фотометрировании окрашенного раствора (Белюченко, Попок, 2010). Суммарная относительная погрешность метода составляет 15% при массовой доле азота аммония в почве до 10 млн$^{-1}$, 10% – свыше 10–30 млн$^{-1}$, 7,5% – свыше 30 млн$^{-1}$.

Цель работы – определить содержание аммонийного азота в почвенном образце.

Оборудование, материалы и реактивы:

– фотоэлектроколориметр; весы лабораторные по ГОСТ 24104-80;
– рабочий окрашивающий раствор;
– раствор гипохлорита натрия с массовой долей 0,125%;
– раствор азота аммония концентрацией 0,25 мг/см^3;
– растворы сравнения;
– калий хлористый по ГОСТ 4234−77, х.ч., раствор концентрации *С* (КС1)=1 моль/дм^3 (1 н);
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709−72, проверенная на отсутствие аммония;
– бумага фильтровальная по ГОСТ 12026−76.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Приготовление запасного окрашивающего раствора. 56,7 г салициловокислого натрия, 16,7 г виннокислого калия-натрия и 26,7 г гидроокиси натрия, взвешенных с погрешностью не более 0,1 г, помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью 1000 см^3 , растворяют в 700 см^3 дистиллированной воды и кипятят в течение 20 мин для удаления аммиака. После охлаждения раствор переносят в мерную

колбу вместимостью 1000 см^3, добавляют 0,4 г нитропруссида натрия, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, и после полного растворения навески доводят дистиллированной водой объем раствора до метки. Раствор хранят в холодильнике в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой не более 2 мес.

2. Приготовление рабочего окрашивающего раствора. Запасной окрашивающий раствор разбавляют дистиллированной водой в соотношении 1:9 и растворяют в нем трилон Б из расчета 2 г на 1000 см^3 конечного раствора. Раствор готовят в день проведения анализа.

3. Приготовление раствора серноватистокислого натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) концентрации 0,1 моль/дм^3(0,1 Н). Готовят по СТ СЭВ 3675-82 или из стандарт-титра.

4. Приготовление запасного раствора гипохлорита натрия. 150 г хлорной извести взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, помещают в химический стакан вместимостью 1000 см^3, прибавляют 250 см^3 дистиллированной воды и перемешивают. 150 г углекислого натрия взвешивают с погрешностью не более 0,1 г, помещают в химический стакан вместимостью 500 см^3 и растворяют в 250 см^3 дистиллированной воды. Раствор углекислого натрия вливают в раствор хлорной извести при непрерывном перемешивании. Полученную смесь оставляют на 1-2 сут для отстаивания, затем надосадочную жидкость сливают и фильтруют. Концентрацию раствора проверяют не реже одного раза в 3 мес. Раствор хранят в холодильнике в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой не более 1 года. Массовую долю активного хлора (X) в процентах в запасном растворе гипохлорита натрия вычисляют по формуле

$$X = 0{,}00355 \cdot V \cdot 100, \qquad (1.15)$$

где 0,00355 - количество хлора, соответствующее 1 см^3 раствора серноватистокислого натрия концентрации 0,1 моль/дм^3, г;

V - объем раствора серноватистокислого натрия концентрации 0,1 моль/дм^3, израсходованный на титрование, см^3;

100 - коэффициент пересчета в проценты.

Концентрацию активного хлора в растворе гипохлорита натрия устанавливают титрованием. Для этого в коническую колбу вместимостью 100 см^3 отбирают 1 см^3 приготовленного раствора и разбавляют дистиллированной водой до объема 40-50 см^3. Прибавляют 2 г йоди-

стого калия, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, и 10 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрации 1 моль/$дм^3$. Образовавшийся йод титруют раствором серноватистокислого натрия до исчезновения вишневой окраски.

5. Приготовление раствора гипохлорита натрия с массовой долей 0,125%. Запасной раствор гипохлорита натрия, приготовленный по п. 4, разбавляют дистиллированной водой до заданной концентрации в день проведения анализа.

6. Приготовление раствора азота аммония массовой концентрации 0,25 мг/$см^3$. 0,955 г хлористого аммония, высушенного при температуре 100-105°С до постоянной массы, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и растворяют в растворе хлористого калия концентрации 1 моль/$дм^3$, доводя объем до метки. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более 1 мес.

7. Приготовление растворов сравнения. В мерные колбы вместимостью 250 $см^3$ помещают указанные в таблице 1.17 объемы раствора, приготовленного по п. 6, и доводят объемы до меток раствором хлористого калия концентрации 1 моль/$дм^3$.

Таблица 1.17 - Приготовление растворов сравнения

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора, приготовленного по п. 6, $см^3$	0	2	4	8	12	16	20	24
Концентрация азота аммония: в растворе сравнения, мг/$дм^3$	0	2	4	8	12	16	20	24
в пересчете на массовую долю в почве, $млн^{-1}$	0	5	10	20	30	40	50	60

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа. Окрашивание растворов сравнения проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

2. Проведение анализа:

1. Приготовление вытяжки из почвы. Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных согласно работе 1.7 ГОСТ 26483 (солевая вытяжка).

2. Определение аммония. В конические колбы отбирают по 2 $см^3$ фильтратов и растворов сравнения. К пробам прибавляют по 40 $см^3$ рабочего окрашивающего раствора, затем по 2 $см^3$ раствора гипохлорита натрия с массовой долей 0,125%. Растворы перемешивают после каждого дозирования. Окрашенные растворы не ранее чем через 1 ч и не позднее чем через 2,5 ч после прибавления раствора гипохлорита натрия фотометрируют в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 1 см и относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 655 нм. Допускается пропорциональное изменение объемов проб анализируемых вытяжек, растворов сравнения и растворов реагентов.

3. Обработка результатов:

1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации азота аммония в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве ($млн^{-1}$), а по оси ординат – соответствующие им показания фотоэлектроколориметра.

2. Массовую долю азота аммония в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику и вычитают из нее результат холостого опыта. Если результат определения выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором хлористого калия концентрации 1 моль/$дм^3$. Данные, найденные по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

3. Результат анализа выражают в мг/кг ($млн^{-1}$) с округлением до первого десятичного знака, заносят в таблицу 1.18.

Таблица 1.18 – Содержание аммонийного азота в почве

Название почвы	Место отбора	Глубина отбора, см	Показания прибора (D)	Содержание аммонийного азота в почвенном образце, мг/кг (по графику)	Содержание аммонийного азота в почвенном образце с учетом погрешности, мг/кг

4. Сделать вывод и разработать проект поддержания азотного питания растений.

1.11 Определение подвижных форм фосфора по методу Чирикова в модификации ЦИНАО (по ГОСТ 26204)

Определение количества усвояемых фосфатов в почве имеет важное значение для оценки плодородия почв. Доступность подвижных соединений фосфора зависит от обеспеченности почвы водой и воздухом, от форм соединений.

Метод основан на извлечении подвижных форм фосфора из почвы раствором уксусной кислоты концентрации *С* (CH_3COOH) 0,5 моль/дм^3 (0,5 н) при отношении почвы к раствору 1:25 с последующим определением фосфора в виде синего фосфорномолибденового комплекса на фотоэлектроколориметре.

Стандарт не распространяется на почвенные горизонты, содержащие карбонаты. Используется для определения подвижных форм фосфора и калия в черноземах, серых лесных и других почвах, вкрышних и вмещающих порах степной и лесотепной зон при проведении контроля за состоянием почв.

Суммарная относительная погрешность метода составляет, %:

10 – при массовой доле P_2O_5 до 50 млн$^{-1}$ (мг/кг);

7,5 – » » » » св. 50 млн$^{-1}$ (мг/кг).

Цель работы – определить содержание подвижных форм фосфора в почвенном образце.

Оборудование, материалы и реактивы:

– фотоэлектроколориметр;
– ротатор для взбалтывания почвенной суспензии;
– весы лабораторные по ГОСТ 24104–88;
– цилиндры вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 1770–74;
– посуда мерная лабораторная по ГОСТ 1770–74;
– колбы конические вместимостью 100 или 250 см^3;
– воронки стеклянные по ГОСТ 25336–82;
– бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026–76;
– аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765-78, х.ч.;
– кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815;
– калий сурьмяновиннокислый, ч.по ТУ 6-09-803-86;
– калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198-75, х.ч.;

– калий хлористый по ГОСТ 4234–77, х. ч.;
– кислота уксусная по ГОСТ 61–75, х.ч. или ч.д.а.;
– кислота серная по ГОСТ 4207-77;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;
– фенолфталеин, раствор массовой концентрации 10 г/дм^3 в этиловом спирте.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Приготовление экстрагирующего раствора уксусной кислоты (CH_3COOH) концентрации 0,5 моль/дм^3. Для приготовления 1 дм^3 раствора отмеряют 30 см^3 уксусной кислоты. Отмеренный объем кислоты при перемешивании вливают в воду и доводят объем водой до 1 дм^3. Точную концентрацию полученного раствора устанавливают титрованием. Для титрования в три конические колбы отбирают по 5 см^3 раствора, приливают по 50 см^3 воды, 2 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроокиси натрия (NaOH) концентрации 0,1 моль/дм^3 до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Для вычисления точной концентрации используют среднее арифметическое значение результатов трех титрований. Точную концентрацию раствора (с), моль/дм^3, вычисляют по уравнению

$$c = (c_1 \cdot V)/V_1, \qquad (1.16)$$

где c_1 - концентрация раствора гидроокиси натрия, моль/дм^3;
V - объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование, см^3;
V_1 - объем раствора уксусной кислоты, отобранный для титрования, см^3.

Допускается использование раствора уксусной кислоты концентрации от 0,49 до 0,51 моль/дм^3.

2. Приготовление окрашивающего раствора.

Приготовление реактива А. 6,0±0,1 г молибденовокислого аммония и 0,15±0,01 г сурьмяновиннокислого калия растворяют соответственно в 200 и 100 см^3 воды при слабом нагревании. Охлажденные растворы приливают к 500 см^3 раствора серной кислоты (H_2SO_4) концентрации 5 моль/дм^3 и доводят объем водой до 1 дм^3. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Приготовление реактива Б. 1,00±0,01 г аскорбиновой кислоты растворяют в 180 $см^3$ реактива А и доводят объем раствора водой до 1 $дм^3$. Раствор готовят в день проведения анализа.

3. Приготовление исходного раствора P_2O_5 и K_2O концентрации 1 мг/$см^3$. 1,918±0,001 г однозамещенного фосфорнокислого калия и 0,532±0,001 г хлористого калия помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и растворяют в экстрагирующем растворе, доводя объем до метки. Раствор хранят не более 1 года.

4. Приготовление раствора P_2O_5 и K_2O концентрации 0,1 мг/$см^3$. 100 $см^3$ раствора, приготовленного по п. 3, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят объем до метки экстрагирующим раствором. Раствор хранят не более 3 мес.

5. Приготовление серии растворов сравнения. В мерные колбы вместимостью 500 $см^3$ помещают указанные в таблице 1.19 объемы раствора, приготовленного по п. 4. Объемы растворов доводят до метки экстрагирующим раствором. Растворы хранят не более месяца. Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа. Окрашивание растворов сравнения при определении фосфора проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

Таблица 1.19 - Приготовление растворов сравнения

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения						
	1	2	3	4	5	6	7
Объем раствора, приготовленного по п. 4, $см^3$	0	4,0	10,0	20	30	40	50
Концентрация P_2O_5 или K_2O в растворах сравнения, мг/500 $см^3$	0	0,4	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Массовая доля P_2O_5 и K_2O в почве, $млн^{-1}$	0	20	50	100	150	200	250

2. Проведение анализа:

1. Приготовление вытяжки из почвы. Подготовленные пробы почвы массой 4±0,1 г пересыпают в конические колбы. К пробам приливают цилиндром по 100 $см^3$ экстрагирующего раствора, взбалтывают в течение 1 часа и оставляют в вертикальном положении на 18–20 ч. Затем суспензии взбалтывают вручную и фильтруют через бумажные фильтры. Фильтраты используют для определения фосфора.

2. Определение фосфора. Отбирают дозатором или пипеткой по 10 $см^3$ фильтратов и растворов сравнения. К пробам приливают цилиндром по 90 $см^3$ окрашивающего реактива Б и перемешивают. Окрашенные растворы фотометрируют на фотоэлектроколориметре не ранее чем через 10 мин после прибавления реактива Б в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 20 мм относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 710 нм. Допускается пропорциональное уменьшение объема фильтрата и окрашивающего реактива**.**

3. Обработка результатов:

1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации P_2O_5 в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве ($млн^{-1}$), а по оси ординат – соответствующие им показания фотоэлектроколориметра.

2. Массовую долю P_2O_5 в анализируемых почвах определяют непосредственно по градуировочному графику. Если результат измерений выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат экстрагирующим раствором. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

3. Результат анализа выражают в мг/кг ($млн^{-1}$) с округлением до целого числа и заносят в таблицу 1.20.

Таблица 1.20 – Содержание подвижного фосфора в почве

Название почвы	Место отбора	Глубина отбора, см	Показания прибора (D)	Содержание подвижного фосфора в почвенном образце, мг/кг (по графику)	Содержание подвижного фосфора в почвенном образце с учетом погрешности, мг/кг

4. Сделать вывод и разработать проект поддержания фосфорного питания растений.

1.12 Определение подвижных форм фосфора по методу Мачигина в модификации ЦИНАО (по ГОСТ 26205)

Метод позволяет определить подвижные формы фосфора в сероземах, серобурых, бурых, каштановых и других почвах, вскрышных вмещающих породах пустынной, сухостепной и степной зон, в регионах распространения карбонатных почв, в карбонатных почвах других зон при проведении контроля за состоянием почв.

Метод основан на извлечении подвижных форм фосфора из почвы раствором углекислого аммония массовой концентрации 10 г/дм^3 при отношении почвы к раствору 1:20 с последующим определением фосфора в виде синего фосфорномолибденового комплекса на фотоэлектроколориметре. Суммарная относительная погрешность метода составляет, %:

17,5 – при массовой доле P_2O_5 в почве до 15 млн$^{-1}$ (мг/кг);

12,5 – при массовой доле P_2O_5 в почве от 15 до 30 млн$^{-1}$ (мг/кг);

10 – при массовой доле P_2O_5 в почве свыше 30 млн$^{-1}$ (мг/кг);

Цель работы – определить содержание подвижных форм фосфора в почвенном образце.

Оборудование, материалы и реактивы:

– фотоэлектроколориметр;
– ротатор для перемешивания почвы;
– весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104–88;
– нагревательное устройство;
– цилиндры вместимостью 25 и 100 см^3 по ГОСТ 1770−74;
– посуда мерная лабораторная по ГОСТ 1770−74;
– воронки стеклянные по ГОСТ 25336−82;
– бумага фильтровальная по ГОСТ 12026−76;
– калий марганцовокислый по ГОСТ 20490-75, 75;
– калий сурьяновиннокислый, ч по ТУ 6-09-803-86;
– калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198-75, х.ч;
– калий хлористый по ГОСТ 4234 -77, х. ч.;
– аммоний углекислый по ГОСТ 3770-75, х.ч.;
– кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч. или ч.д.а;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709−72.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Приготовление экстрагирующего раствора – раствора углекислого аммония концентрации 10 г/дм^3 и pH 9,0. Для приготовления 1 дм^3 раствора взвешивают, предварительно измельчив, 10,0±0,1 г углекислого аммония, растворяют его в дистиллированной воде и доводят объем до 1 дм^3. Измеряют pH. Если pH менее 9,0, добавляют водный аммиак. Концентрацию углекислого аммония в растворе проверяют титрованием.

2. Приготовление смеси растворов серной кислоты и марганцовокислого калия. Растворы серной кислоты с массовой долей 30% и марганцовокислого калия концентрации 17,5 г/дм^3 смешивают в отношении 1,0:2,5.

Приготовление раствора серной кислоты с массовой долей 30%. Концентрированную H_2SO_4 (d=1,84) в количестве 165 см^3 при перемешивании **осторожно** вливают в 835 см^3 дистиллированной воды (**кислоту в воду!**). Раствор готовят в термостойкой посуде.

Приготовление раствора марганцовокислого калия концентрации 17,5 г/дм^3. Взвесить 17,5±0,1 г марганцовокислого калия и растворить в колбе на 1 дм^3, довести до метки дистиллированной водой.

3. Приготовление окрашивающего раствора для определения фосфора с окислением органического вещества.

Приготовление реактива А. 6,0±0,1 г молибденовокислого аммония и 0,15±0,01 г сурьмяновиннокислого калия растворяют соответственно в 200 и 100 см^3 воды при слабом нагревании. Охлажденные растворы приливают к 500 см^3 раствора серной кислоты (H_2SO_4) концентрации 5 моль/дм^3 и доводят объем водой до 1 дм^3. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Приготовление реактива Б. 2,5±0,1 г аскорбиновой кислоты растворяют в 220 см^3 реактива А, приготовленного по п. 3, и доводят объем дистиллированной водой до 1 дм^3. Раствор готовят в день проведения анализа.

4. Приготовление окрашивающего раствора для определения фосфора без окисления органического вещества.

Приготовление реактива А. 6,0±0,1 г молибденовокислого аммония и 0,15±0,01 г сурьмяновиннокислого калия растворяют соответственно в 200 и 100 см^3 воды при слабом нагревании. Охлажденные растворы приливают к 500 см^3 раствора серной кислоты (H_2SO_4) кон-

центрации 6 моль/дм^3, доводят объем водой до 1 дм^3 и перемешивают. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Приготовление реактива Б. Аскорбиновую кислоту 1,20±0,01 г растворяют в 220 см^3 реактива А, приготовленного по п. 4, доводят объем дистиллированной водой до 1 дм^{3}и перемешивают. Раствор готовят в день проведения анализа.

5. Приготовление раствора с концентрацией P_2O_5 0,1 мг/см^3 и K_2O 0,5 мг/см^3. Однозамещенный фосфорнокислый калий в количестве 0,192±0,001 г и хлористый калий 0,686±0,001 г помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и растворяют в экстрагирующем растворе, доводя объем до метки. Раствор хранят не более 3 мес.

6. Приготовление серии растворов сравнения. В мерные колбы вместимостью 500 см^3 помещают указанные в таблице 1.21. объемы раствора, приготовленного по п. 5. Объемы растворов доводят до метки экстрагирующим раствором и тщательно перемешивают. Растворы сравнения хранят не более 15 дней. Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа. Окрашивание растворов сравнения при определении фосфора проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

Таблица 1.21 - Приготовление растворов сравнения

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения						
	1	2	3	4	5	6	7
Объем раствора, приготовленного по п. 5, см^3	0	2,5	5,0	7,5	10,0	15	20
Концентрация P_2O_5 в растворах сравнения, мг/500 см^3	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0
Массовая доля P_2O_5 в почве, млн$^{-1}$	0	10	20	30	40	60	80

2. Проведение анализа:

1. Приготовление вытяжки из почвы. Пробы почвы массой 5,0±0,1 г пересыпают в конические колбы. К пробам приливают цилиндром по 100 см^3 экстрагирующего раствора, взбалтывают в течение 5 мин и оставляют на 18-20 ч при температуре 25±2°С. После этого колбы встряхивают вручную и фильтруют суспензии. Фильтраты используют для определения фосфора.

2. Определение фосфора в вытяжках из почв без окисления органического вещества. Отбирают по 15 $см^3$ фильтратов и растворов сравнения, прибавляют к ним по 35 $см^3$ окрашивающего раствора 5, приготовленного по п. 4, и перемешивают. Окрашенные растворы фотометрируют на фотоэлектроколориметре через 10 мин и не позднее чем через 2,5 ч в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 15–20 мм относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 710 нм. Допускается пропорциональное уменьшение объема фильтрата и прибавляемых к нему реактивов.

3. Обработка результатов:

1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают содержание P_2O_5 в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве мг/кг (млн$^{-1}$), по оси ординат – соответствующие им показания фотоэлектроколориметра.

2. Массовую долю P_2O_5 в анализируемых почвах определяют непосредственно по градуировочному графику. Если результат измерений выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат экстрагирующим раствором. Результат, найденный по градуировочному графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

3. Результат анализа выражают в мг/кг (млн$^{-1}$) с округлением до целого числа и заносят в таблицу 1.22.

Таблица 1.22 – Содержание подвижного фосфора в почве

Название почвы	Место отбора	Глубина отбора, см	Показания прибора (D)	Содержание подвижного фосфора в почвенном образце, мг/кг (по графику)	Содержание подвижного фосфора в почвенном образце с учетом погрешности, мг/кг

4. Сделать вывод и разработать проект поддержания фосфорного питания растений.

Методы мониторинга биологической активности, определения микробного населения и мезофауны в почве

1.13 Камерно-статический метод мониторинга дыхания почв с использованием портативного газоанализатора

Функционирование почв как живых биокосных систем, по аналогии с организмами, удобно оценивать интегральным показателем почвенного дыхания. Несмотря на сложность этого процесса, сочетающего в себе, наряду с биотическими составляющими (собственно поглощение кислорода – выделение CO_2 микроорганизмами и корнями растений), множественные абиотические физические и физико-химические механизмы (транспорт газов, адсорбция, растворение и т.д.), дыхание почв повсеместно применяется для характеристики их функционирования (Смагин, 2005). Наиболее распространённый вариант подобных измерений называется камеро-статическим методом. Суть его заключается в установке на поверхности почвы камеры-изолятора с известными геометрическими характеристиками, в которой отслеживают динамику концентраций измеряемого газа, и по ней рассчитывают соответствующие потоки – выделение CO_2 или поглощение O_2 поверхностью почвы (рисунок 1.7).

Рисунок 1.7 – Анализатор AZ 7752, производства КНР

В настоящей разработке предложена модификация этого метода, базирующаяся на использовании современных средств измерения концентраций газов и паров типа портативных газоанализаторов (Смагин, 2012). В частности, можно порекомендовать недорогой, но весьма функциональный анализатор AZ 7752, производства КНР (рисунок 1.7), позволяющий получать тренды накопления CO_2 в полевых условиях в ходе эксперимента. Дополнительно прибор определяет температуру, а его стационарная модификация AZ 7755 – еще и относительную влажность воздуха. В результате использования пор-

тативных анализаторов удается заменить трудоёмкую и не всегда корректно выполняемую, процедуру отбора газовых проб из камер, их консервацию с последующим анализом в лаборатории на непосредственный анализ, целиком и полностью производимый в поле на измерительной площадке. Высокая точность анализатора (разрешающая способность на уровне 1 ppm) позволила значительно сократить время анализа дыхания. В традиционном варианте он обычно занимает 15–20 мин и более. В предлагаемой модификации помещенный в камеру газоанализатор регистрировал непрерывный тренд динамики концентраций CO_2 через каждые 10–15 секунд, и уже по прошествии 1–2 минут было возможно оценить по нему интенсивность почвенного дыхания.

Цель работы – провести количественную оценку и мониторинг экологического показателя дыхания почвы (эмиссии CO_2) в полевых условиях.

Подготовка почвы. Поверхность почвы, на которой планируется определить дыхание (эмиссию CO_2), должна быть тщательно выровнена и зачищена. Вегетативные части растений (листья, стебли) при этом удаляются (срезаются) во избежание поглощения части CO_2 при фотосинтезе. Часто в почву врезают специальный металлический каркас, ограничивающий площадь выделения CO_2, на который впоследствии устанавливается собственно камера с газоанализатором, причем пазы каркаса заливаются насыщенным раствором поваренной соли, чтобы выделяемый почвой газ не мог уходить за пределы камеры по бокам (гидравлический затвор). В предлагаемой модификации метода с точным портативным газоанализатором камера устанавливается на поверхность почвы без гидравлического затвора (рисунок 1.7) и просто прижимается рукой на короткое время эксперимента 1-2 мин. Как показывает практика измерений, за такой небольшой интервал времени диффузными потерями газа по бокам камеры на фоне почвенного потока можно пренебречь.

Оборудование, материалы и реактивы:

- газоанализатор портативный AZ 7752;
- прозрачная камера-изолятор из оргстекла (может быть заменена на пищевой пластиковый контейнер без крышки, устанавливаемый на почву вверх дном);

– саперная лопата, нож или мастерок для зачистки поверхности почвы.

Ход работы.

1. Включить газоанализатор кнопкой «SET», поместить на подготовленную поверхность почвы или закрепить внутри камеры. Установить камеру, прижав ее к поверхности почвы.

2. Произвести 10-15 замеров концентрации накапливающегося под влиянием почвенного дыхания CO_2 в камере,, фиксируя промежутки времени Удобно производить замеры через каждые 10-15 секунд. Если дыхание низкое (за 10-15 сек не происходит значимых отличий в показаниях прибора), интервалы отсчета необходимо увеличить. Записать полученные результаты в полевой дневник. Можно использовать память прибора (кнопка «HOLD») или подключить его к переносному компьютеру (нетбуку) в случае массовых анализов.

3. Записать показания температуры воздуха в камере по прибору.

4. Открыть камеру и вынуть газоанализатор Проветрить их резкими движениями (взмахами) на высоте своего роста в атмосферном воздухе. Убедиться, что прибор показывает фоновое значение концентрации CO_2 в атмосфере (обычно 300-400 ppm). Установить камеру и прибор на новую площадку для замера дыхания и продолжить эксперимент.

Расчет и анализ результатов:

1. Расчет почвенного дыхания (эмиссии CO_2) по данным о линейном тренде прироста концентрации газа в камере осуществляется следующим образом. Экспериментальные данные заносят в электронные таблицы EXCEL, и по ним строится график зависимости прироста концентрации CO_2 от времени (см рисунок 1.8). Далее, используя стандартную процедуру аппроксимации графических данных «Добавить линию тренда», производят аппроксимацию экспериментальных данных уравнением прямой линии, выписывая его одновременно с величиной достоверности аппроксимации R^2. Как видно из рисунка, тренд характеризуется четкой линейной зависимостью с коэффициентом R^2=0,99, что предсказывается теорией эмиссионных потоков из почвы в начальные моменты времени, когда прирост отражает истинную, не лимитированную объёмом камеры, интенсивность измеряемого процесса (Смагин, 2005).

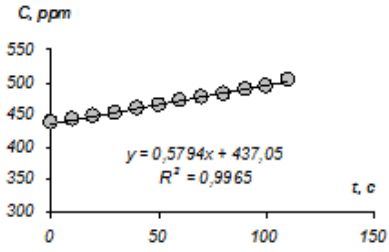

Рисунок 1.8 - Тренд накопления CO_2 в камере при эмиссии из дерново-подзолистой пахотной почвы

2. Тангенс угла наклона прямой линии тренда (A [ppm/c]) или угловой коэффициент в уравнении линейной регрессии позволяет рассчитать величину эмиссии CO_2 (почвенного дыхания) по формуле (Смагин, 2005).

$$Q_{CO_2} = \frac{A \cdot P \cdot M \cdot h}{R \cdot T} = \frac{19{,}3 \cdot A \cdot 10^3 \cdot h}{(273 + t^oC)}, \qquad (1.17)$$

где Q [мгCO_2/м^2/час] – искомая величина дыхания;

P – атмосферное давление (используются данные метеосводки или производится непосредственное измерение во время полевых экспериментов барометром–анероидом);

M – молекулярная масса газа;

h – высота камеры;

R – универсальная газовая константа;

T – абсолютная температура;

t^oC – температура воздуха в камере в градусах Цельсия.

Правая часть уравнения (1.17) представляет собой рабочую формулу, в которой учтены значения постоянных и физические размерности входящих величин. Подставляя в нее значения тангенса угла наклона A в ppm/c, высоту камеры h в см и температуру воздуха в момент проведения опыта t^oC в градусах, получаем искомую величину потока CO_2 в мгCO_2/м^2/час.

3. Например, из данных тренда прироста концентрации (см. рисунок) имеем величину тангенса угла наклона линии тренда A = 0,5794 ppm/c. При высоте камеры h = 8 см и температуре воздуха в момент измерений t^oC = 18,8°C по формуле (1.17) получаем: Q = 19,3·0,5794·1000·8/(273+18,8) = 306,6 мгCO_2/м^2/час.

4. Для почвенного дыхания (эмиссии CO_2 поверхностью почвы) не существует чётких нормативов, поскольку эта величина, как уже отмечалось выше, может сильно варьировать в зависимости от температуры, влажности, а также иных физических и физико-химических процессов в почве, и интерпретировать его с чисто биологических

(физиологических) позиций было бы неправильно (Смагин, 2005). Тем не менее, принято считать, что дыхание меньше 100–200 мгCO_2/м$_2$/час является низким, и оно может быть в почвах либо в периоды неблагоприятных гидротермических условий (засуха, холод), либо из-за плохого качества почвогрунта (бедность органическим веществом, загрязнённости, чрезмерной уплотнённости и т.д.). Высокая интенсивность дыхания характеризуется величинами потоков диоксида углерода порядка 1000 мгCO_2/м$_2$/час и более. Такие значения возникают в минеральных почвах лишь при оптимальных гидротермических параметрах, обогащённости органическим веществом, а более всего свойственны, скорее, органогенным почвенным объектам (торфу, подстилкам, свежему опаду). Промежуточные значения с модой порядка 400–600 (800) мгCO_2/м^2/час наиболее вероятны для зональных почв умеренных климатических условий, а также их городских аналогов при условии отсутствия сильной антропогенной нагрузки (Смагин, 2005; Яковлев и др., 2010).

5. Проанализировать полученные результаты, сделать выводы о сезонной динамике почвенного дыхания и его интенсивности. При наличии информации о нетто-продуктивности (урожайности) сравнить ее с почвенным дыханием за вычетом 30% корневого дыхания и оценить в первом приближении, является ли исследуемая территория источником или стоком CO_2 по отношению к атмосфере. Предложить рекомендации по усилению дыхания (биологической активности) почв при низких величинах или его ограничению (балансированию с продуктивностью) при высоких потерях CO_2 из экосистемы в атмосферу.

1.14 Определение общей численности микроорганизмов в почве методом прямого счета под микроскопом

Микроорганизмы – наиболее изученная группа почвенного бионаселения. В результате значительной численности микроорганизмов, высокой скорости их генерации и короткой продолжительности жизни в биологический круговорот вовлекается большое количество микробной биомассы, что обусловливает почвенное плодородие и снабжение растений необходимыми элементами и другими жизненно важными веществами. Микроорганизмы являются индикаторами физиологического состояния растений в системе почва-растение, так как способны

чутко реагировать на малейшие изменения окружающей среды. Эта особенность почвенных микроорганизмов делает их незаменимыми в современных экологических исследованиях. Так, в условиях повышенного загрязнения биогеоценозов токсичными тяжелыми металлами, переуплотнения почвы наблюдается 5–8-кратное снижение численности аэробных микроорганизмов (Теппер и др., 2004).

Наиболее точно численность микроорганизмов в почве определяют методом Виноградского (в модификации Шульгиной). Исследования, проведенные этим методом, показали, что разные почвенные фракции содержат неодинаковое число микроорганизмов. Меньше всего их во фракции крупных частиц почвы, больше всего – в дисперсной фракции, содержащей максимум органического вещества.

Цель работы – определить количество микроорганизмов в почве.

Оборудование, материалы и реактивы:
– микроскоп;
– спиртовка;
– конические колбы на 250 $см^3$;
– цилиндры на 250 или 500 $см^3$ по ГОСТ 1770-74;
– градуированная пипетка на 0,01 мл по ГОСТ 29228–91;
– миллиметровая бумага;
– иммерсионная система;
– спирт этиловый;
– раствор карболового эритрозина (краситель);
– стерильная вода.

Ход работы

1. Из средней почвенной пробы берут 5 г и вносят в колбу на 250 мл, содержащую 200 мл стерильной водопроводной воды. Затем 5–10 мин встряхивают и в течение 2–5 мин дают осесть грубым частицам.

2. Из полученной взвеси стерильной градуированной пипеткой берут 1 каплю (= 0,01 мл) и переносят на хорошо обезжиренное стекло.

3. Препарат сушат, фиксируют 96%-ным спиртом и красят карболовым эритрозином (от 15 мин до одних суток). При окрашивании стёкла погружают в раствор эритрозина. Остаток красителя смывают, опуская стёкла в воду тыльной стороной.

4. Препарат снова сушат и с помощью миллиметровой бумаги определяют площадь мазка (в $мм^2$).

5. Затем просматривают под микроскопом в иммерсионной системе:

1) подсчитывают не менее 10 полей зрения и определяют среднее число клеток в одном поле зрения:

в 1-м поле зрения – _____микроорганизмов,

и во 2-м поле зрения – _____микроорганизмов и т.д.;

2) одновременно устанавливают площадь поля зрения: $p = \pi r^2$; диаметр поля зрения измеряют при помощи объектного микрометра.

6. Находим количество полей зрения *(К),* размещающихся на площади мазка *(Р)*, по формуле

$$K = \frac{P}{p}, \qquad (1.18)$$

где P – площадь мазка (например 400 мм^2);

p – площадь поля зрения (например 0,02 мм^2 для иммерсионных систем).

Пример расчета (для иммерсионных систем). Если диаметр поля зрения равен 0,16 мм, а площадь поля зрения соответствует 0,02 мм^2, то

$$K = \frac{P}{p} = \frac{400}{0{,}02} = 20000 \ (\textit{полей зрения}).$$

7. Среднее число клеток в поле зрения умножают на K и устанавливают число клеток в 0,01 мл суспензии. Для определения количества клеток в 1 мл суспензии полученное число умножают на 100, для подсчета в 1 г сухой почвы – на степень разведения (40).

8. Результаты анализа по определению общей численности микроорганизмов в почве заносят в таблицу 1.23.

Таблица 1.23 – Общая численность микроорганизмов в почве

Название почвы	Место отбора	Глубина отбора, см	Среднее число клеток в одном поле зрения	Площадь мазка (Р), мм^2	Количество полей зрения (К), размещающихся на площади мазка	Число клеток в 0,01 мл суспензии	Число клеток в 1 мл суспензии	Число клеток в 1 г почвы

9. Сделать вывод и разработать проект активизации процессов развития и размножения микроорганизмов.

1.15 Определение содержания почвенной мезофауны методом ручной разборки

Почвенная фауна играет ключевую роль в ландшафтах, определяя их устойчивость к негативным факторам среды. Своей активностью она способствует формированию почвенной структуры, улучшению водно-воздушного режима почвы. Потребляя в пищу органические остатки, почвенные животные осуществляют разрушение и разложение растительного опада в лесопарках, а также органического мусора на свалках. При этом они размельчают и вовлекают в почвенный слой большую массу органического материала, от которого очищается поверхность почвы. На городских свалках и в замусоренных местах, где возникает опасность возникновения очагов развития патогенных микроорганизмов, почвенные беспозвоночные способны снижать и регулировать численность патогенных бактерий и микроскопических грибов (Гиляров, 1975).

Почвенные беспозвоночные очень чувствительны к механическим и химическим нарушениям почвы и поэтому представляют один из наиболее динамичных и легко ранимых компонентов почвенной системы. Кроме того, животные могут успешно использоваться в системе мониторинга почв различных ландшафтов как высокочувствительные индикаторы их состояния. Определение содержания почвенной фауны осуществляется методом ручной разборки.

Цель работы – определить количественный и групповой состав почвенных организмов (мезофауны) в 1 кг и на 1 $м^2$ почвы.

Оборудование, материалы и реактивы:

– микроскоп и лупа;
– пинцет;
– стеклянные пузырьки;
– фиксирующий раствор (4 мл 40% спирта + 2 мл 70% формалина + 100 мл воды).

Ход работы

1. Отбирают пробу почвы размером 20х20 (0,04 $м^2$) на глубину пахотного слоя (0-20 см).

2. Взвешивают пробу почвы.

3. Животных из почвы извлекают пинцетом в стеклянные пузырьки с фиксирующим раствором. В качестве фиксирующего раствора используют смесь 40% формалина, 70% спирта и воды (4 мл + 2 мл + 100 мл соответственно). На каждом пузырьке указывается номер пробы.

4. На листе белой бумаги раскладывают найденных в каждой пробе почвы животных и с помощью микроскопа, лупы и определителей определяют их групповой и количественный состав с точностью, доступной исследователю.

Обработка результатов:

1. В таблицу заносят результаты определения почвенных организмов наименования таксонов (класс, отряд, семейство) и их численность в каждой пробе.

2. Затем по каждому семейству подсчитывают количество экземпляров во всех пробах.

3. Рассчитывают общую массу почвы во всех образцах почвы ($M_{общ}$).

4. Общую площадь отобранных проб рассчитывают по формуле

$$S_{общ} = S \cdot n, \qquad (1.19)$$

где S – площадь одной пробы (20 см × 20 см = 0,04 м^2);

n – количество учитываемых проб.

5. Количество экземпляров на килограмм почвы (экз./кг) и на квадратный метр (экз./м^2) рассчитывают по формулам: экз./$M_{общ}$ и экз./$S_{общ}$.

6. Данные заносят в таблицу 1.24.

Таблица 1.24 – Состав почвенной фауны

№ п/п	№ пробы	Вес пробы, кг	Состав почвенной фауны	Экз. в пробе	Экз./м^2	Экз./кг

6. Сделать вывод и разработать проект активизации процессов жизнедеятельности почвенной мезофауны.

ЛИТЕРАТУРА

Белюченко И.С. Введение в экологический мониторинг. – Краснодар, 2011. – 297 с.

Белюченко И.С. Экологический мониторинг. – Краснодар: Изд-во КГАУ, 1998. − 345 с.

Белюченко И.С., Гукалов В.Н., Мамась Н.Н., Мельник О.А., Петух Ю.Ю., Попок Л.Б., Ткаченко Л.Н., Терещенко Е.В. Методическое пособие для проведения полевых и лабораторных занятий по экологическому мониторингу. – Краснодар: КубГАУ, 2010. – 49 с.

Белюченко И.С., Мельник О.А., Петух Ю.Ю., Попок Л.Б., Терещенко Е.В., Ткаченко Л.Н. Методическое пособие по статистической обработке данных экологического мониторинга – Краснодар: КубГАУ, 2010. – 60 с.

Белюченко И.С., Мельник О.А., Петух Ю.Ю., Терещенко Е.В., Ткаченко Л.Н. Методическое пособие для проведения лабораторных занятий по общей экологии и экологическому мониторингу (методы сравнительной экологии состояния почвенного покрова). – Краснодар: КубГАУ, 2010. – 41 с.

Белюченко И.С., Попок Л.Б. Практикум по экологии. – Краснодар, 2010. – 293 с.

Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв и грунтов. – М.: Агропромиздат, 1986. – 416 с.

Воронин А.Д. Структурно-функциональная гидрофизика почв. – М.: МГУ, 1984. – 204 с.

Гиляров М.С. Методы почвенно-зоологических исследований. – М.: Наука, 1975. – 280 с.

ГОСТ 17.4.4.02–84 (Извлечение). Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа.

ГОСТ 26204–84 (Извлечение). Определение подвижных форм фосфора по методу Чирикова в модификации ЦИНАО.

ГОСТ 26205–84 (Извлечение). Определение подвижных форм фосфора по методу Мачигина в модификации ЦИНАО.

ГОСТ 26489–85 (Извлечение). Определение обменного аммония по методу ЦИНАО.

ГОСТ 26951–86. Определение нитратов ионометрическим методом.

ГОСТ 28168–89. Почвы. Отбор проб.

ГОСТ 26483–85. Приготовление солевой вытяжки и определение её pH по методу ЦИНАО.

Почва, город, экология / Под ред. Г.В. Добровольского. – М.: Фонд «За экономическую грамотность», 1997. – 320 с.

Практикум по почвоведению (почвы Северного Кавказа): учеб. пособие для вузов / отв. за вып. Ю.А. Штомпель, В.С. Цховребов. – Краснодар: «Советская Кубань», 2003. – 328 с.

Смагин А.В. Газовая фаза почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. – 301 с.

Смагин А.В. Теория и методы оценки физического состояния почв // Почвоведение. – 2003. – №3. – С. 328–341.

Смагин А.В. Теория и практика конструирования почв – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2012. – 543 с.

Смагин А.В., Азовцева Н.А., Смагина М.В. и др. Некоторые критерии и методы оценки экологического состояния почв в связи с озеленением городских территорий // Почвоведение. – 2006. – №5. – С. 603–615

Смагин А.В., Садовникова Н.Б. Влияние сильнонабухающих полимерных гидрогелей на физическое состояние почв легкого гранулометрического состава. – М.: МАКС Пресс, 2009. – 208 с.

Смагин А.В., Садовникова Н.Б., Глаголев М.В., Кириченко А.В. Новые инструментальные методы и портативные электронные средства контроля экологического состояния почв и сопредельных сред // Экол. Вестник Сев. Кавказа. – 2006. – Т. 2.– № 1. С. 5–17.

Теории и методы физики почв: Коллективная монография / Под ред. Е.В. Шеина и Л.О. Карпачевского. – М.: «Гриф и К», 2007. – 616 с.

Теппер Е.З., Шильникова В.К., Переверзева Г.И. Практикум по микробиологии: Учебное пособие для вузов. 5-е изд., перераб. и доп. / Под ред. В.К. Шильниковой. – М.: Дрофа, 2004. – 256 с.

Яковлев А.С., Решетина Т.В., Сизов А.П. и др. Управление качеством городских почв. – М.: МАКС Пресс, 2010. – 96 с.

2. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Экологический мониторинг воды – это анализ влияния природных и антропогенных факторов на состояние водных источников и окружающей среды в целом. Результаты мониторинга позволяют выявить причины изменения состояния окружающей природной среды и на основе этой информации осуществить контроль над ситуацией.

Лаборатории, посредством которых осуществляется экологический мониторинг качества воды, позволяют контролировать её химический состав в непрерывном режиме по всем основным компонентам. В целях проведения учебно-исследовательского мониторинга качества воды необходимо выбрать участки субстрата в стоячих водоемах в прибрежной зоне, а в реках – в прибрежной зоне и на перекатах. Пробы для экологического мониторинга следует отбирать в типичных во всех отношениях участках водоема и в различных его частях.

В настоящее время профессиональный мониторинг качества воды возможен благодаря специальному оборудованию, при помощи которого производится мониторинг подземных и поверхностных вод, а также мониторинг сточных вод предприятий (Белюченко 2011).

Значение контроля качества воды в настоящее время неуклонно возрастает, что обусловлено рядом причин. В их числе – продолжающееся загрязнение окружающей среды и, в частности, водных объектов; рост интереса к качеству окружающей среды со стороны широких слоев общества – специалистов, законодателей, политиков, членов общественных объединений и всех потребителей. Для решения проблемы необходим переход от декларативного учета требований охраны окружающей среды к практическим мониторинговым исследованиям.

В связи с этим изучение методов контроля качества воды является одним из важных направлений в подготовке экологов при освоении ими системы общих подходов к оценке природного объекта.

Органолептические показатели

2.1 Правила отбора проб воды для анализа

Различают простую и смешанную пробы. Вид отбираемой пробы определяется целями исследования. Простая проба характеризует состав воды в данный момент времени в данном месте. Её получают путем однократного отбора требуемого количества воды. Смешанная проба характеризует средний состав воды за определенный промежуток времени в определенном объеме. Её получают путем смешения простых проб, взятых одновременно в различных местах или в одном и том же месте через определенные промежутки времени. При проведении массовых анализов различают среднемесячную и среднесуточную смешанные пробы, которые готовятся смешением разных по объему проб, отобранных через равные промежутки времени.

Для характеристики среднего состава воды исследуемого объекта используется средняя проба. Объем отбираемой пробы зависит от числа определяемых параметров. Для неполного анализа требуется около 1 л воды, для полного – 3 л (Белюченко, Гукалов и др., 2010).

Для отбора и хранения проб применяются полиэтиленовые или стеклянные бутылки из прозрачного, бесцветного, химически стойкого стекла. Используемая посуда тщательно моется концентрированной соляной кислотой, синтетическими моющими средствами, водопроводной водой, а затем ополаскивается дистиллированной водой. Прежде чем брать пробу, посуду несколько раз ополаскивают водой, подлежащей отбору (Белюченко, Мамась и др., 2010).

В большинстве случаев проба отбирается непосредственно в бутылку, которая при необходимости прикрепляется к шесту или тросу с дополнительным грузом. Если есть опасность, что бутылка может разбиться, используются не стеклянные, а полиэтиленовые или жестяные сосуды. При отборе производится запись, где указываются тип и происхождение воды, точное место отбора, дата, время и номер бутылки.

В нормативных документах (ГОСТ 24481, ГОСТ 4979, ГОСТ 17.1.5.05; ИСО 5667-2 и др.) определены основные правила и рекомендации, которые следует использовать для получения репрезентативных проб. Различные виды водоемов (водоисточников) обуславливают некоторые особенности отбора проб в каждом случае.

Отбор проб из рек и ручьев. Средняя проба берется в местах наиболее сильного течения (лучше в фарватере), под поверхностью (20–30 см) воды, в верхней трети общей глубины. Если есть промышленный сток, то желательно отбор пробы производить в местах полного смешения потоков. Не рекомендуется брать пробу перед плотиной и непосредственно за ней.

Отбор проб из прудов, озер, водохранилищ. Берется серия проб по створам и глубине. Не рекомендуется отбирать среднюю пробу. При отборе проб стоячей воды следует избегать мест с зарослями водных растений.

Отбор проб сточных вод. Место отбора пробы выбирается в зависимости от цели контроля, характера выпуска сточных вод, а также в соответствии с технологической схемой канализации. К местам отбора проб должен быть свободный доступ.

Пробу следует отбирать в турбулентных, хорошо перемешанных потоках на прямолинейных участках водоотводящих устройств вне зон действия подпора.

Отбор проб для определения взвешенных веществ производят только после перемешивания потока, а если это невозможно, то отбирают серию проб по всему сечению потока с составлением средней пробы.

Место отбора сточных вод, отводимых в водный объект, выбирается у выпуска сточных вод в водный объект. Если сточные воды поступают в водоем через водосливное устройство, то проба отбирается непосредственно из падающей струи.

В качестве пробоотборных сосудов следует использовать химически стойкие к исследуемой сточной воде сосуды (стеклянные, фарфоровые, пластмассовые) вместимостью, обеспечивающей определение всех запланированных компонентов.

Отбор проб атмосферных осадков. Отбирают точечную или объединенную пробы атмосферных осадков. Точечную пробу атмосферных осадков отбирают при отдельном дожде или снегопаде (интервал времени выпадения не более 1 ч). Объединенная проба атмосферных осадков отбирается за определенный период времени - месяц, декаду, неделю, сутки и характеризует среднее содержание определяемых компонентов за этот период времени.

Отбор проб производят только во время выпадения атмосферных осадков в специально обработанные сборные емкости на высоте 2 м, соответствующей стандартному осадкомеру Третьякова.

Пробы твердых осадков (снег, град) переводят в талую воду при комнатной температуре в сборных емкостях. Пленки, образующиеся на поверхности талой воды и на стенках сборной емкости, смывают талой водой в сосуды для хранения пробы.

Консервация проб. Для получения достоверных результатов анализ воды необходимо делать очень быстро. Биохимические процессы в пробах можно приостановить, охладив воду до 3-4°С.

Универсального консервирующего средства не существует. Состав консерванта зависит от состава воды. Используют серную, соляную, азотную кислоты, хлороформ.

Посуда, в которую производится отбор проб, должна быть промаркирована способом, исключающим возможность ее нарушения.

К каждой пробе составляется сопроводительный документ, в котором должно быть указано:

– номер бутыли (тары);

– наименование вида сточных вод;

– место отбора пробы;

– время и дата отбора пробы;

– способ отбора пробы (тип пробоотборника, приспособления);

– вид пробы (простая, смешанная);

– периодичность отбора пробы;

– сведения о консервировании пробы и обеспечении ее сохранности;

– должность, фамилия и подпись ответственного лица и специально уполномоченного представителя водопользователя, участвующих в отборе проб и их подготовке.

Для обеспечения точного учета отбираемых проб производят их регистрацию по прилагаемым таблицам 2.1, 2.2, 2.3.

Таблица 2.1 – Форма записи информации при отборе проб воды

Проба № _____
водоем (водоток)_____ Станция (пост)_____
Дата и время отбора пробы_____ Расход воды_____$м^3/с$
Уровень воды_____ м Скорость течения_____ м/с
Место отбора пробы_____ Глубина отбора пробы _____ м
(створ, расстояние от левого берега в долях ширины реки)
Вид пробы (точечная, объединенная)_____ Вид пробоотборника_____
Общий объем пробы _____л

Таблица 2.2 – Форма записи информации при отборе точечных проб атмосферных осадков

Год _____ Месяц_____
Станция _____ Область, район_____
Широта _____ Долгота _____ Высота _____
Пробоотборное устройство: материал_____
Размер воронки _____ мм Кюветы или другого сосуда _____ мм
Высота над подстилающей поверхностью_____
Общие замечания (повреждения или замена установки, особые атмосферные явления, сильные ливни, пыльные бури)_____
Записи составил_____
Сотрудник лаборатории_____

Таблица 2.3 – Форма сбора информации

Станция _____ Месяц_____ Год_____

Номер колбы	Дата отбора	Время				Осадки			Облачность, количество (баллы) и форма облаков	Ветер: направление, град., скорость, м/с	Температура воздуха, °С	Относительная влажность, %	Погода, предшествующая отбору пробы
		Выведен. осадков, ч, мин		Отбор пробы, ч, мин		Характер и вид	Количество по осадкомеру, мм	Фактически собранное количество, г					
		Начало	Конец	Начало	Конец								

Количество осадков, выпавших за месяц, мм_____
Количество осадков, собранных за месяц, г _____
Масса проб осадков, собранных за месяц, г _____
Число дней с осадками в течение месяца _____

2.2 Определение цветности воды

Цветность – естественное свойство природной воды. Чистые природные воды почти бесцветны, наличие окраски поверхностных вод обычно связано с присутствием гуминовых веществ и комплексных соединений железа. Цветность воды может определяться свойствами и структурой дна водоема, характером водной растительности, прилегающих к водоему почв, наличием в водосборном бассейне болот и торфяников. При загрязнении сточными водами можно наблюдать окраску, не свойственную природным водам.

Цветность воды определяют визуально или фотометрически. Если окраска воды не соответствует природному тону, а также при ин-

тенсивной естественной окраске, определяют высоту столба жидкости, при котором обнаруживается окраска, а также качественно характеризуют цвет воды. Соответствующая высота столба воды не должна превышать: для воды водоемов хозяйственно-питьевого назначения – 20 см; культурно бытового назначения – 10 см (Белюченко, Попок, 2010).

Метод качественного определения цветности характеризует цвет воды в пробирке высотой 10-12 см (например: бесцветная, слабожелтая, желтая, буроватая и т.д.) и является наиболее простым, рекомендован ГОСТ 1030.

Цель работы – определить цветность водного объекта.

Определение цветности воды, содержащей большое количество взвешенных веществ, проводится после отстаивания или фильтрования, но не более чем через 2 ч после отбора пробы.

Оборудование:

– цилиндр из бесцветного стекла, с плоским дном, градуированный в сантиметрах.

Ход работы.

1. Цилиндр устанавливается на белый лист и наполняется водой до отметки 10 см. Определение цвета воды проводится визуально при рассеянном дневном освещении. Выводы записываются в дневник с указанием оттенка и интенсивности окрашивания (слабое или сильное).

2. Проба воды наливается в цилиндр до отметки 10 или 20 см. В качестве контроля используется такой же сосуд, заполненный на эту же высоту дистиллированной водой. Затем обе емкости рассматриваются сверху на белом фоне при рассеянном дневном освещении. При повышенной окраске изучаемой пробы в нее постепенно добавляется дистиллированная вода, и затем результаты снова сравниваются с контролем.

3. Записывается та отметка, при которой цвета разбавленной пробы и дистиллированной воды совпадут. Данное разбавление будет являться показателем того, во сколько раз исследуемая вода по цвету (окраске) превышает норму.

4. Отмечается наиболее подходящий оттенок из приведенных в таблице 2.4. Результаты анализа цветности воды записываются в таблице 2.5.

Таблица 2.4 – Цветность воды

Слабо-желтоватая
Светло-желтоватая
Желтая
Интенсивно-желтая
Коричневая
Красно-коричневая
Другая (укажите какая)

Таблица 2.5 – Результатов анализа цветности проб воды

Проба	Место отбора пробы	Интенсивность окрашивания	Цвет-ность воды	Высота водяного столба, см			Разбавление, n
				1	2	Среднее	

5. Сделать выводы и предложить проект улучшения качества воды.

2.3 Оценка запаха воды

Запах воды обусловлен наличием в ней летучих пахнущих веществ, которые попадают в воду естественным путем или со сточными водами. Практически все органические вещества (в особенности жидкие) имеют запах и передают его воде. Обычно запах определяют при нормальной (20ºС) и при повышенной (60ºС) температуре воды.

По характерным особенностям запахи делятся на две группы:

1) запахи естественного происхождения:
   – землистый;
   – гнилостный;
   – тухлый;
   – травянистый;
   – плесневый;
   – торфяной и т.п.
2) запахи искусственного происхождения:
   – хлорфенольный;
   – ацетоновый;
   – спиртовой;
   – уксусный;
   – бензиновый;
   – хлорный и т.п.

Интенсивность запаха оценивают по 5–балльной шкале согласно таблице 2.6 (ГОСТ 3351).

Таблица 2.6 – Определение характера и интенсивности запаха воды

Балл	Интенсивность запаха	Характер проявления запаха
0	Отсутствует	Отсутствие ощутимого запаха
1	Очень слабая	Запах, поддающийся обнаружению только в лаборатории
2	Слабая	Запах, еле обнаруживаемый, но не привлекающий внимания потребителя
3	Заметная	Запах, легко обнаруживаемый и дающий повод относиться к воде с опаской
4	Отчетливая	Запах, сразу обращающий на себя внимание и заставляющий воздержаться от употребления
5	Очень сильная	Запах настолько сильный, что вода становится непригодной для питья

Для питьевой воды допускается запах интенсивностью не более 2 баллов.

Цель работы – определить запах природной воды.

Оборудование:
– конические колбы с широким горлом и вместимостью 500 мл с пробкой;
– мерный цилиндр вместимостью 250 мл;
– баня водяная, термометр лабораторный (от 0 до 50°С).

Ход работы.
1. В коническую колбу наливается 250 мл воды при 20°С.
2. Колба закрывается притертой пробкой и встряхивается вертикальными движениями.
3. Затем открывается пробка и определяется характер и интенсивность запаха. Воздух вдыхайте осторожно, не допуская глубоких вдохов.
4. Далее колба накрывается стеклом и нагревается на водяной бане до 60°С, после чего содержимое перемешивается встряхиванием, колба открывается, органолептически устанавливаются характерные особенности и интенсивность запаха и результаты записываются в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Результаты определения характера интенсивности запаха воды

Проба	Балл	Интенсивность запаха	Качественная характеристика

5. Сделать выводы и предложить проект улучшения качества воды.

2.4 Определение мутности и прозрачности воды по методу шрифта

Мутность воды обусловлена содержанием взвешенных в воде мелкодисперсных примесей – нерастворимых или коллоидных частиц различного происхождения. Мутность воды обусловливают и некоторые другие характеристики воды такие, как:

– наличие *осадка,* который может отсутствовать, быть незначительным, заметным, большим, очень большим, измеряясь в миллиметрах;

– *взвешенные вещества,* или грубодисперсные примеси; определяются гравиметрически после фильтрования пробы, по привесу высушенного фильтра; этот показатель обычно малоинформативен и имеет значение, главным образом, для сточных вод;

– *прозрачность,* измеряется как высота столба воды, при взгляде сквозь который можно различать узнаваемый знак (отверстия на диске, стандартный шрифт, крестообразная метка и т.п.).

Прозрачность, или светопропускание, воды обусловлена ее цветом и мутностью, т.е. содержанием в ней различных окрашенных и минеральных веществ. Прозрачность воды часто определяют наряду с мутностью, особенно в тех случаях, когда вода имеет незначительные окраску и мутность. Метод количественного определения прозрачности основан на определении высоты водяного столба, при которой еще можно визуально различить (прочесть) черный шрифт высотой 3,5 мм и шириной линии 0,35 мм на белом фоне или увидеть юстировочную метку (например, черный крест на белой бумаге) (ИСО 7027). Проведению анализа могут мешать вещества, окрашивающие воду, а также пузырьки воздуха.

Метод дает ориентировочные результаты.

Цель работы – определить прозрачность воды с использованием шрифта.

Оборудование:

– пипетка для отбора воды;
– стеклянный цилиндр (градуированный в сантиметрах) высотой 30–50 см и внутренним диаметром 2,5 см;
– образец ламинированного шрифта с высотой букв 3,5 мм.

Ход работы

1. Исследование проводится в хорошо освещенном месте (помещении), но не под прямыми лучами, а на расстоянии 1 м от окна.

2. Цилиндр устанавливается на шрифт и наполняется тщательно перемешанной пробой изучаемой воды до такой высоты, чтобы буквы, рассматриваемые сверху, стали плохо различимыми.

3. Прозрачность по шрифту выражается в сантиметрах водяного столба и определяется с точностью до 0,5 см.

4. За результат принимается среднее значение трех параллельных измерений.

5. Сделать выводы и предложить проект улучшения качества воды.

2.5 Измерение содержания взвешенных веществ в сточных водах (по РД 118.02.7)

Взвешенные твердые вещества, присутствующие в природных водах, состоят из частиц глины, песка, ила, суспензированных органических и неорганических веществ, планктона и других микроорганизмов. Концентрация взвешенных частиц связана с сезонными факторами и с режимом стока и зависит от таяния снега, пород, слагающих русло, а также от антропогенных факторов, таких как сельское хозяйство, горные разработки и т.п. (Белюченко, Мамась и др., 2010).

Взвешенные частицы влияют на прозрачность воды и на проникновение в нее света, на температуру, растворенные компоненты поверхностных вод, адсорбцию токсичных веществ, а также на состав и распределение отложений и на скорость осадкообразования. Вода, в которой много взвешенных частиц, не подходит для рекреационного использования по эстетическим соображениям.

Содержание взвешенных веществ в результате спуска сточных вод не должно увеличиваться соответственно более чем на 0,25 мг/дм^3 и 0,75 мг/дм^3. Для водоемов, содержащих в межень более 30 мг/дм^3 природных минеральных веществ, допускается увеличение концентрации взвешенных веществ в пределах 5% (.

Грубодисперсные примеси определяют гравиметрическим методом после их отделения путем фильтрования через фильтр "синяя лента" (преимущественно для проб с прозрачностью менее 10 см).

Цель работы – определить количество взвешенных веществ в анализируемых пробах воды.

Отбор проб. Объем проб воды должен быть не менее 2000 см^3. Пробу воды не консервируют. Определение выполняют не позднее чем через сутки.

Оборудование и реактивы:

– весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104−80;
– сушильный шкаф;
– эксикатор;
– фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» и «синяя лента» по ГОСТ 12026-76;
– бюксы алюминиевые по ГОСТ 25336;
– воронки стеклянные;
– цилиндры мерные вместимостью 50, 100 см^3 по ГОСТ 1770-74;
– стаканы термостойкие;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Ход работы

1. Перед проведением анализа пробу воды в бутылке энергично взбалтывают, затем быстро сливают в мерные цилиндры по 50-2000 см^3, в зависимости от предполагаемого содержания взвешенных частиц.

2. Вкладывают подготовленный взвешенный фильтр в стеклянную воронку и фильтруют через него отобранный объем пробы (фильтром «синяя лента»).

3. Ополаскивают мерную емкость несколько раз небольшими порциями фильтрата, перенося затем этот фильтрат на фильтр, промывают фильтр 1–2 см^3 дистиллированной воды для отмывания осадка от фильтрата.

4. Фильтр с осадком переносят в бюкс, высушивают в течение 2 ч при 105±2°С. Закрывают бюкс крышкой и охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин.

5. Взвешивают бюкс с фильтром и осадком. При необходимости (привес более 250 мг) проводят повторное высушивание в течение 30 мин. Если разница в массе составляет не более 0,0002 г, высушивание считают законченным.

Содержание взвешенных веществ (С), мг/дм^3, находят по формуле

$$C = \frac{(m_1 - m_2)}{V} \cdot 1000, \qquad (2.1)$$

где m_1 – масса бюкса с фильтром и осадком, мг;

m_2 – масса бюкса с чистым фильтром, мг;

V – объем анализируемой воды, см^3.

6. Результаты анализа заносят в таблицу 2.8.

Таблица 2.8 – Результаты анализа количества взвешенных веществ

Проба	Место отбора	Масса бюкса с чистым фильтром, мг	Масса бюкса с фильтром и осадком, мг	Объем пробы воды, см^3	Содержание взвешенных веществ, мг/дм^3

7. Сделать выводы и предложить проект улучшения качества воды.

Общие и суммарные показатели природных и сточных вод

2.6 Определение pH (водородный показатель) в пресных природных и сточных водах

Водородный показатель (pH) представляет собой отрицательный логарифм концентрации водородных ионов в растворе: $pH = -\lg[H^+]$.

Для всего живого в воде (за исключением некоторых кислотоустойчивых бактерий) минимально возможная величина pH равна 5; дождь, имеющий pH<5,5, считается кислотным дождем.

В питьевой воде допускается pH 6,0–9,0; в воде водоемов хозяйственно- питьевого и культурно-бытового водопользования – 6,5–8,5. Величина pH определяется, как правило, соотношением концентраций гидрокарбонат-анионов и свободного CO_2. Низкие значения pH характерны для болотных вод за счет повышенного содержания гуминовых кислот (Белюченко, Попок, 2010).

Измерение pH при контроле качества природной и питьевой воды проводится практически повсеместно. Методика позволяет определять pH в пресных природных и сточных водах непосредственно на месте отбора проб или в лабораторных условиях. Диапазон определяемых значений pH составляет 1,0–11,5. Абсолютная погрешность определения pH составляет 0,1 pH при доверительной вероятности P=0,95.

Метод анализа заключается в прямом измерении pH с помощью стеклянного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения.

Цель работы – определить значение pH в пробах природной воды.

Отбор и хранение проб. Пробы отбирают в стеклянную или полиэтиленовую посуду вместимостью не менее 150 $см^3$, согласно требованиям отбора проб воды. В бутыли с пробой не должно оставаться пузырьков воздуха. Анализ выполняют в день отбора пробы или не позднее двух суток при условии хранения пробы при температуре 3–4°С. Пробы не консервируют. Для одного анализа отбирают по 3 параллельных пробы (одна резервная).

Оборудование и реактивы:

– весы лабораторные по ГОСТ 24104−80;
– иономер;
– стеклянный электрод «Эком-pH» или аналогичный;
– хлорсеребряный электрод (сравнений);
– калий хлористый, х.ч., ГОСТ 4234-77;
– стаканы стеклянные на 50 мл.

Ход работы

1 Подготовку иономера и электродов к работе поводят в соответствии с требованиями, приведенными в инструкции по эксплуатации.

2. Пробу наливают в стакан на 50 $см^3$ и измеряют значение pH. После каждого измерения электроды промывают дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой. Для каждой пробы проводят 2 параллельных определения.

3. По результатам двух параллельных определений рассчитывают среднее арифметическое значение *pH: pH = (pH₁ + pH₂)/2*. Окончательный результат анализа представляют в виде среднего значения *pH ± 0,1 (P* = 0,95) (таблица 2.9).

Таблица 2.9 – Результаты анализа значений pH

Проба	Показатель	Результат определения		Результат анализа
		1	2	

4. Сделать выводы и предложить проект улучшения качества воды.

2.7 Определение кислотности воды

Кислотностью называют содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными щелочами (гидроксидами натрия и калия), т.е. с гидроксид-ионами. Расход основания выражает общую кислотность воды.

Кислотность природных вод в большинстве случаев зависит только от содержания растворенного оксида углерода (IV). Естественную часть кислотности также могут создавать гуминовые и другие слабые органические кислоты. Во всех этих случаях pH воды обычно не бывает ниже 4,5.

Некоторые промышленные сточные воды содержат большое количество сильных свободных кислот или солей, в этих случаях pH воды может быть ниже 4,5. Та часть общей кислотности, которая снижает pH до 4,5 и ниже, называется *свободной*.

Кислотность воды определяется при титровании ее раствором сильного основания (KOH или NaOH с концентрацией 0,05 или 0,1 моль/л). Количество титрованного раствора, израсходованного для получения pH 4,5, соответствует свободной кислотности. В этом диапазоне оттитровываются HCI, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4. Количество, израсходованное для получения pH 8,3, соответствует *общей кислотно-*

сти. В этом диапазоне оттитровываются слабые кислоты – органические, угольная сероводородная, катионы слабых оснований. Если pH анализируемой воды больше 8,3, то ее кислотность равна нулю.

Общую и свободную кислотность выражают в моль/л экв. (количество вещества, содержащееся в израсходованном на титрование объеме 0,1 н раствора сильного основания).

Естественная кислотность обусловлена содержанием слабых органических кислот природного происхождения (например, гуминовых кислот). Загрязнения, придающие воде повышенную кислотность, возникают при кислотных дождях, при попадании в водоемы не прошедших нейтрализацию сточных вод промышленных предприятий и др.

Цель работы – определить общую и свободную кислотность водных объектов.

Оборудование и реактивы:

– бюретка вместимостью 50 мл с ценой деления 0,1 мл по ГОСТ 29251-91;

– колбы конические – 200 мл по ГОСТ 25336;

– колбы мерные – 1л по ГОСТ 1770-74;

– раствор 0,1 н NaOH по ГОСТ 4328-77;

– метиловый оранжевый 0,005 %-ный раствор;

– фенолфталеин, 0,5 %-ный раствор.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Приготовление 0,1 н раствора гидроокиси натрия NaOH. Гидроокись натрия (NaOH) 4,0±0,1 г поместить в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, предварительно добавив дистиллированной воды, а затем довести её объем до метки.

2. Приготовление индикаторов.

Приготовление 0,005% раствора метилового оранжевого. Метиловый оранжевый 50,0±0,1 мг растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 $дм^3$ и доводят водой до метки.

Приготовление 0,5% раствора фенолфталеина. В колбе растворяют 0,5±0,1 г фенолфталеина в 50 $см^3$ 96% этилового спирта и доводят дистиллированной водой до 100 $см^3$.

2. Проведение анализа:

1. Для определения свободной кислотности к 100 мл пробы добавляют 2 капли метилового оранжевого раствора и титруют на белом фоне 0,1 н раствором NaOH до появления желтой окраски индикатора.

2. Для определения общей кислотности к 100 мл пробы добавляют 3 капли раствора фенолфталеина и титруют на белом фоне 0,1 н раствором NaOH до появления розовой окраски индикатора.

3. Расчет осуществляют по формулам

$$m = \frac{a \cdot 0{,}1 \cdot 1000}{V} = \frac{100 \cdot a}{100} = a, \qquad (2.2)$$

$$p = \frac{b \cdot 0{,}1 \cdot 1000}{V} = \frac{100 \cdot b}{100} = b, \qquad (2.3)$$

где m – свободная кислотность, мг-экв./л;

a – объем 0,1н раствора NaOH, израсходованного на титрование по метилоранжу, мл;

V – объем пробы, взятой для титрования;

P – общая кислотность мг-экв./л;

b – объем 0,1н раствора NaOH, израсходованного на титрование по фенолфталеину, мл.

4. Результаты определения кислотности воды заносят в таблицу 2.10.

Таблица 2.10 – Результаты определения кислотности воды

Проба	Место отбора	*a*, мл			*V*, мл	*m*, моль/л экв.	*b*, мл	*p*, моль/л экв.
		1	2	Среднее				

5. Сделать выводы и предложить проект улучшения качества воды.

2.8 Определение растворенного в воде кислорода по методу Винклера

Кислород является одним из важнейших растворенных и постоянно присутствующих в поверхностных водах веществ. Режим кислорода в значительной степени определяет химико-биологическое состояние водных объектов, т. е. качество вод, и является важным пока-

зателем загрязненности водного объекта, его биологического состояния, доминирующих в нем процессов образования, деструкции органических веществ, интенсивности самоочищения.

Источниками поступления кислорода в поверхностные воды являются процессы абсорбции его из атмосферы поверхностным слоем водного объекта и продуцирование кислорода в результате фотосинтетической деятельности водных организмов, которое протекает также в поверхностном слое водоема (от нескольких десятков сантиметров до нескольких метров, в зависимости от прозрачности воды).

Кислород может также поступать в водные объекты с дождевыми и снеговыми водами, которые обычно им перенасыщены. Потребление кислорода в водах связано с химическим и биохимическими процессами окисления органических и некоторых неорганических веществ (H_2S, CH_4, H_2 и др.), а также дыханием водных организмов.

Растворенный кислород в поверхностных водах находится в виде молекул O_2. Растворимость его растет с понижением температуры, минерализацией и повышением давления.

В поверхностных водах содержание растворенного кислорода может колебаться от 0 до 14 мг/дм^3 и подвержено значительным сезонным и суточным колебаниям. Предельно допустимая концентрация (ПДК) растворенного в воде кислорода для рыбохозяйственных водоемов не менее 4 мг/дм^3. Понижение его до 2 мг/дм^3 вызывает массовую гибель рыб.

Метод определения концентрации растворенного кислорода по методу Винклера основан на способности гидроксида марганца (II) окисляться в щелочной среде до гидроксида марганца (IV) коричневого цвета, количественно связывая при этом кислород. В кислой среде гидроксид марганца (IV) вновь переходит в двухвалентное состояние, окисляя при этом эквивалентное связанному кислороду количество йода, выделяющегося из щелочного раствора йодида калия. Полученный йод оттитровывают раствором тиосульфатом натрия крахмала в качестве индикатора. Предел обнаружения растворенного кислорода составляет 0,05 мг/л (РД 118.02.2).

Цель работы – определить содержание растворенного кислорода в пробах воды.

Оборудование и реактивы:

– весы аналитические типа ВЛР–200 г;

– пипетки вместимостью10 $см^3$;
– колбы мерные вместимостью 100, 500, 1000 $см^3$;
– цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74 на 100, 200, 500 $см^3$;
– термостат на 200^oC;
– кислородные склянки вместимостью 100-200 $см^3$;
– сифон для смешивания раствора;
– хлорид марганца по ГОСТ 612-75, х.ч.;
– иодистый калий по ГОСТ 4232-74, х.ч.;
– соляная кислота по ГОСТ 3118-77, х.ч.;
– крахмал растворимый $(C_6H_{12}O_5)_n$ по ГОСТ 10163-76;
– гидроксид натрия по ГОСТ 4328-77, х.ч.;
– карбонат натрия безводный по ГОСТ 83-79,ч.д.а.;
– калий двухромовокислый по ГОСТ 4220-75, х.ч.;
– натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068-86, х.ч.;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;
– амиловый спирт (ТУ 6-09-3467-79) или изобутиловый спирт (ГОСТ 6061-77) х.ч.

Ход работы

1. Подготовка к анализу.

1. Приготовление раствора хлорида марганца. Взвешивают на технических весах 210 г хлорида марганца и растворяют в 200 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и доливают дистиллированной водой до метки на колбе, перемешивают.

2. Приготовление щелочного раствора йодида калия. Взвешивают на технических весах 15 г йодистого калия и растворяют в 20 $см^3$ дистиллированной воды. Взвешивают на технических весах 50 г гидрооксида натрия и растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды. Полученные растворы смешивают в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ и дистиллированной водой доливают раствор до метки на колбе. Если раствор окажется мутным, его следует приготовить заново из других реактивов или профильтровать через стеклянную вату, или дать отстояться в течение 15–20 дней, после чего прозрачный раствор слить через сифон.

3. Приготовление раствора соляной кислоты (2:1). Мерным цилиндром отмеривают 340 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и добавляют к 170 $см^3$ дистиллированной воды, перемешивают.

4. Приготовление 0,5%-ного раствора крахмала $(C_6H_{10}O_5)_n$,. Взвешивают на технических весах 0,5 г растворимого (рисовый, пшеничный, маисовый) крахмала, растворяют в 100 $см^3$ холодной дистиллированной воды и нагревают до кипения. Раствор крахмала готовят ежедневно перед работой.

5. Приготовление раствора двухромовокислого калия с молярной концентрацией эквивалентов 0,02 моль/$дм^3$. На аналитических весах в бюксе взвешивают 0,9808 г перекристаллизованного двухромовокислого калия ($K_2Cr_2O_7$). Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и растворяют дважды дистиллированной водой, доливают этой водой раствор до метки на колбе, перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в защищенном от света месте. Срок хранения раствора 3 месяца.

6. Приготовление раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,02 моль/$дм^3$. Взвешивают в бюксе на аналитических весах 5 г тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$). Навеску растворяют в 1000 $см^3$ предварительно прокипяченной и течение 1,5 ч и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной воде. К раствору добавляют 10 $см^3$ амилового или изобутилового спирта. Раствор используют через 10 дней после приготовления. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

7. Подготовка посуды и техника заполнения кислородных склянок. Перед определением откалиброванные склянки тщательно обрабатывают серно-хромовой смесью, многократно моют водой и ополаскивают хорошо дистиллированной водой. Пробу воды для определения растворенного кислорода отбирают батометром, к крану которого прикреплена резиновая трубка длиной 20–25 см. Кислородную склянку 2–3 раза ополаскивают и затем наполняют исследуемой водой. Резиновая трубка при этом должна касаться дна склянки. После заполнения склянки до горлышка ее наполнение продолжают до тех пор, пока не выльется приблизительно 100 $см^3$ воды. Склянка должна быть заполнена пробой до краев и не иметь внутри на стенках пузырьков воздуха.

2. Выполнение анализа:

1. В склянку, заполненную пробой воды, как описано в п. 2, вводят 1 $см^3$ раствора хлорида марганца и 1 $см^3$ щелочного раствора йодистого калия. Затем быстро закрывают склянку стеклянной проб-

кой таким образом, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха, и содержимое склянки тщательно перемешивают.

2. Образовавшемуся осадку гидрооксида марганца дают отстояться не менее 10 мин и не более суток. Затем приливают 5 см^3 раствора соляной кислоты. Пипетку погружают и медленно поднимают вверх.

3. Склянку закрывают пробкой и содержимое тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 50 см^3 раствора и переносят его в коническую колбу вместимостью 250 см^3. Раствор титруют раствором тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалентов, равной 0,02 моль/дм^3, до пор, пока он не станет светло-желтым. Затем прибавляют 1 см^3 свежеприготовленного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

4. Содержание растворенного кислорода (С) в мг/дм^3 определяют по формуле

$$C = \frac{8 \cdot C_T \cdot V_T \cdot 1000}{V - 2}, \qquad (2.4)$$

где C_T – молярная концентрация эквивалентов тиосульфата, натрия моль/дм^3;

V_T – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см^3;

V – вместимость склянки, в которую отбиралась проба, см^3;

2 – объем пробы, вылившийся при фиксации растворенного кислорода, см^3;

8 – масса эквивалента кислорода, М.

5. Результаты анализа заносят в таблицу 2.11.

Таблица 2.11 – Результаты определения растворенного в воде кислорода

Проба	Место отбора	V $Na_2S_2O_3$, мл			Vскл, мл	C (O_2), мг/л
		1	2	Среднее		

5. Сделать выводы и предложить проект улучшения качества воды.

Минеральный состав воды

Минеральный состав воды отражает результат взаимодействия воды как физической фазы и среды жизни с другими фазами (средами): твердой, т.е. береговыми и подстилающими, а также почвообразующими минералами и породами, газообразной (с воздушной средой) и содержащейся в ней влагой и минеральными компонентами. Кроме того, минеральный состав воды обусловлен целым рядом протекающих в разных средах физико-химических и физических процессов - растворения и кристаллизации, пептизации и коагуляции, седиментации, испарения и конденсации и др. Большое влияние на минеральный состав воды поверхностных водоемов оказывают протекающие в атмосфере и в других средах химические реакции с участием соединений азота, углерода, кислорода, серы и др.

Ряд показателей качества воды так или иначе связан с определением концентрации растворенных в воде различных минеральных веществ. Общее солесодержание может быть рассчитано суммированием концентраций каждой из солей. Пресной считается вода, имеющая общее солесодержание, или минерализацию, не более 1 г/л. Среди пресных вод, в зависимости от величины солесодержания (в мг/л), выделяют воды ультрапресные (менее 100), маломинерализованные (100-200), средне минерализованные (200-500) и повышенной минерализации (500-1000). При величине солесодержания от 1 до 25 г/л воду считают солоноватой (Муравьев, 2004). Можно выделить две группы минеральных солей, обычно встречающихся в природных водах (таблица 2.12).

Основной вклад в минеральный состав вносят соли 1-й группы (они образуют так называемые «главные ионы»), которые определяют в первую очередь. К ним относятся хлориды, карбонаты, гидрокарбонаты, сульфаты. Соответствующими катионами для названных анионов являются калий, натрий, кальций, магний. Соли 2-й группы также необходимо учитывать при оценке качества воды, т.к. на каждую из них установлено значение ПДК, хотя они вносят незначительный вклад в солесодержание природных вод.

Минерализация воды имеет важнейшее значение при характеристике химического состава вод. Анализы воды на содержание минеральных компонентов проводят в различные периоды: для поверхностных вод – в зимнюю межень, весеннее половодье (пик), летне-осеннюю межень, летне-осенний паводок; для вод заболоченных участков – в зимнюю межень и весеннее половодье, для почвенных вод – в зимнюю межень, весеннее половодье и летне-осеннюю межень.

Таблица 2.12 – Основные компоненты минерального состава воды

Компонент минерального состава воды	Предельно допустимая концентрация (ПДК)'
Группа 1	
1. Катионы:	
Кальций (Ca^{2+})	200 мг/л
Натрий (Na^{+})	200 мг/л
Магний (Mg^{2+})	100 мг/л
2. Анионы:	
Гидрокарбонат (HCO_3^{-})	1000 мг/л
Сульфат (SO_4^{2-})	500 мг/л
Хлорид (СГ)	350 мг/л
Карбонат (CO_3^{2-})	100 мг/л
Группа 2	
1. Катионы	
Аммоний (NH_4^{+})	2.5 мг/л
Тяжелые металлы (сумма)	0,001 ммоль/л
Железо общее (сумма Fe^{2+} и Fe^{3+})	0.3 мг/л
2. Анионы	
Нитрат (NO_3^{-})	45 мг/л
Ортофосфат (PO_4^{3-})	3,5 мг/л
Нитрит (NO_2^{-})	0,1 мг/л

2.9 Определение сульфат-ионов тубидиметрическим методом

Сульфаты – распространенные компоненты природных вод. Их присутствие в воде обусловлено растворением некоторых минералов – природных сульфатов (гипс), а также переносом с дождями содержащихся в воздухе сульфатов.

Концентрация сульфатов в водоёмах – источниках водоснабжения – допускается до 500 мг/л. Повышенное содержание сульфатов может быть связано со сбросом сточных вод, содержащих неорганические и органические соединения серы.

Наличие сульфатов в промышленных сточных водах обычно обусловлено технологическими процессами, протекающими с использованием серной кислоты (производство минеральных удобрений и др. химических веществ). Сульфаты в питьевой воде не оказывают токсического воздействия на человека, однако ухудшают вкус воды: ощущение вкуса сульфатов возникает при их концентрации 250–400 мг/л.

Сульфаты могут вызывать отложение осадков в трубопроводах при смешении двух вод с разным минеральным составом, например сульфатных и кальциевых (в осадок выпадает $CaSO_4$) (РД 52.24.57).

Метод определения сульфатов основан на осаждении сульфат-ионов в кислой среде хлоридом бария в виде сульфата бария. О концентрации сульфат–анионов судят по количеству суспензии сульфата бария, который определяют турбидиметрическим методом. Анализ выполняют в прозрачной воде (при необходимости воду фильтруют).

Цель работы – определить концентрацию сульфат–анионов в пробах природной воды.

Оборудование и реактивы:
– пробирки колориметрические;
– соляная кислота (1:5);
– барий хлористый, 5%-ный раствор.

Ход работы

1. В пробирку наливают 10 мл исследуемой воды.
2. Добавляют 0,5 мл соляной кислоты.
3. Затем приливают 2 мл 5%-ного раствора хлорида бария (5 г $BaCI_2$ растворить в 100 г дистиллированной воды) и перемешивают.

Приближенное значение содержания сульфатов определяется визуально по характеру выпадающего осадка (таблица 2.13), затем заполняется таблица итоговых результатов (таблица 2.14).

Таблица 2.13 – Определение сульфатов

Характер осадка	Концентрация сульфатов, мг/л
Отсутствие мути	5
Слабая муть, появляющаяся через несколько минут	5-10
Слабая муть, появляющаяся сразу после добавления хлорида бария	10-100
Сильная муть, быстро оседающая	100

Таблица 2.14 – Результаты анализа определения сульфат-ионов

Проба	Место отбора	Характер осадка			Концентрация сульфатов, мг/л
		1	2	Среднее	

4. Сделать выводы и предложить проект улучшения качества воды.

2.10 Определение содержания сульфатов в природных водах (по РД 52.24.405)

Цель работы – определить содержание сульфатов в пробе природной воды.

Метод основан на измерении интенсивности помутнения растворов, содержащих сульфатные ионы, в присутствии солей бария. Используется для вод с содержанием сульфатов выше 1 мг/дм^3.

Оборудование и реактивы:

– спектрофотометр;
– весы аналитические;
– цилиндры мерные вместимостью 500, 100 см^3 по ГОСТ 1770-74;
– мерные колбы вместимостью 100 см^3;
– пипетки вместимостью 5, 10, 20 см^3;
– колбы конические плоскодонные, вместимостью 50 см^3;
– стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336–82;
– склянки с притертой пробкой, вместимостью 1 дм^3, 200 см^3;
– кислота соляная концентрированная по ГОСТ 3188-77, х.ч.;
– вода дистиллированная, по ГОСТ 6709–72;
– барий хлористый по ГОСТ 4108–72;
– глицерин (ГОСТ 6259–75), х.ч. или этиленгликоль (ГОСТ 10164-75), ч.д.а.;
– спирт этиловый по ГОСТ 18300-87;
– калий сернокислый по ГОСТ 4145-74, х.ч.

Отбор проб. Определение сульфатов обычно производят в фильтрованных пробах после выполнения анализа на неустойчивые компоненты. Пробы можно консервировать и хранить при комнатной температуре. Исключение составляют пробы, содержащие значительные количества других форм минеральной и органической серы. В таких случаях анализ следует проводить вскоре после отбора. Если это невозможно, пробы необходимо консервировать хлороформом (2–4 см^3 НС1 на 1 дм^3) и хранить при температуре 3–4°С.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Приготовление раствора соляной кислоты (1:1). Концентрированную соляную кислоту HCI (d = 1,19 г/см^3) смешивают с бидистиллированной водой в соотношении 1:1.

2 Раствор хлорида бария, 5%. 6,2 г хлорида бария ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) растворяют в 100 см^3 бидистиллированной воды.

3. Приготовление смешанного реактива (реактив осадителя). Смешивают 50 см^3 5 %-ного раствора хлорида бария с 150 см^3 этиленгликоля или глицерина и 150 см^3 этилового спирта (или другие объемы, кратные указанным) в конической колбе вместимостью 500 см^3. Доводят величину pH раствора приблизительно до 3 по универсальной индикаторной бумаге раствором соляной кислоты 1:1 и оставляют на 2-3 сут. в темном месте, накрыв колбу часовым стеклом.

После отстаивания раствор осадителя переносят в темную склянку с притертой стеклянной или полипропиленовой пробкой. Если при отстаивании на дне колбы образовался осадок, перенос осадителя в склянку следует проводить осторожно, чтобы осадок остался в колбе. Раствор осадителя пригоден в течение 1-1,5 месяца. Показателем непригодности осадителя являются неудовлетворительные результаты контроля стабильности градуировочной зависимости с использованием градуировочного образца с концентрацией 40 мг/дм^3.

4. Градуировочный раствор готовят из стандартного образца (ГСО) с содержанием сульфатов 10 мг/см^3. Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую коническую пробирку. Отбирают 5 см^3 образца с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой и переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация сульфатов в градуировочном растворе составляет 0,250 мг/см^3.

5. При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор сульфата, приготовленный из соли сульфата калия. Для приготовления аттестованного раствора сульфат-ионов на аналитических весах взвешивают в бюксе с точностью до четвертого знака после запятой 0,227 г K_2SO_4, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105°С в течение 1 ч. Количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в дистиллированной

воде, доводят объём раствора до метки и перемешивают. Переносят раствор в склянку с хорошо притертой стеклянной или пластиковой пробкой.

6. Установление градуировочных зависимостей. Для приготовления образцов для градуировки в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ с помощью градуированных пипеток вместимостью 1, 2, 5 и 10 см вносят 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 8,0 $см^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией сульфат-ионов 0,250 мг/$см^3$. Объемы растворов доводят до меток на колбах бидистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация сульфатов в полученных образцах составит соответственно 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 40,0 мг/$дм^3$.

По 5 $см^3$ каждого из приготовленных образцов вносят в две сухие конические колбы вместимостью 50 $см^3$ и добавляют по 1 капле раствора соляной кислоты 1:1. При непрерывном перемешивании приливают в каждую колбу 5 $см^3$ раствора осадителя и продолжают перемешивание содержимого еще 10–15 с. Через (40±5) мин 2-3 раза измеряют оптическую плотность каждого из полученных растворов при длине волны 315 нм в кювете длиной 2 см.

Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из усредненной оптической плотности растворов, содержащих сульфаты.

2. Выполнение анализа:

1. Отбирают по 5,0 $см^3$ анализируемой воды в две сухие конические колбы вместимостью 50 $см^3$, добавляют 1 каплю раствора соляной кислоты 1:1 и перемешивают. Через 1-2 мин при непрерывном перемешивании приливают в колбы по 5 $см^3$ раствора осадителя и продолжают перемешивание содержимого еще 10-15 с. Одновременно выполняют два параллельных определения сульфатов в холостой пробе, используя 5 $см^3$ бидистиллированной воды.

2. Через 40 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре (λ = 315 нм) или фотоэлектроколориметре (фиолетовый светофильтр) в кюветах с толщиной слоя 5 см против дистиллированной воды.

3. По соответствующей градуировочной зависимости находят массовую концентрацию сульфатов в анализируемой пробе воды X согласно полученному значению оптической плотности A_x. Если изме-

рение проводилось после разбавления пробы, то в полученный результат вводят соответствующую поправку.

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta \text{, мг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \qquad (2.5)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов;

$\pm\Delta$ – границы характеристик погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации сульфатов (таблица 2.15), мг/дм^3.

Таблица 2.15 - Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений массовой концентрации сульфатов X, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P = 0,95) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 2,0 до 5,0	0,8
Свыше 5,0 до 40,0	0,1+0,12X

Численные значения результата измерений должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

Таблица 2.16 – Результаты определения содержания сульфатов в природных водах

Проба	Место отбора	Показания прибора (D)			Содержание сульфат-иона по градуировочному графику, мг/дм^3	Содержание сульфат-иона с учетом разбавления и холостой пробы, мг/дм^3
		1	2	Среднее		

4. Сделать выводы и предложить проект снижения содержания сульфатов в природной воде.

2.11 Определение сульфатов в сточных водах (по РД 118.02.10)

Метод позволяет определять концентрацию сульфатов в диапазоне 10–1000 мг/дм^3 SO_4^{2-}. Погрешность измерения содержания сульфатов составляет: свыше 50 мг/дм^3±δ% (δ =10%).

Цель работы – определить содержание сульфатов в пробах сточных вод.

Отбор проб. Пробы воды отбирают согласно работе № 1. Объем пробы воды должен быть не менее 100 см^3. Пробу можно не консервировать. Если в воде присутствуют различные соединения серы (сульфиты, сульфиды и т. д.), вода должна быть проанализирована не позднее, чем через 2 ч после отбора.

Оборудование и реактивы:

– фотоколориметр;
– весы лабораторные по ГОСТ 24104-88, 2-го класса точности;
– сушильный шкаф по ГОСТ 215-73;
– эксикатор по ГОСТ 25336-82;
– фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента»;
– воронки стеклянные по ГОСТ 24336-82;
– колбы мерные вместимостью 50, 25 см^3 по ГОСТ 1770-74;
– пипетки объемом 10 см^3 по ГОСТ 292-74;
– барий хлористый по ГОСТ 4108-72;
– калий сернокислый по ГОСТ 4145-74;
– этиленгликоль, по ГОСТ 10164-75, ч.д.а.;
– спирт этиловый по ГОСТ 18300-72;
– кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч. (1:1);
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Ход работы

1. Подготовка к анализу.

1. Подготовка фотоколориметра к работе осуществляется согласно инструкции к прибору.

2. Приготовление реактивов.

1. Приготовление рабочего раствора K_2SO_4. 0,9071 г K_2SO_4, подготовленного согласно ГОСТ 4212–76, взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3

растворяют и доводят до метки дистиллированной водой. 1 $см^3$ раствора содержит 0,5 мг сульфат-иона. При необходимости раствор фильтруют через фильтр «синяя лента».

2. Приготовление раствора хлористого бария. 5,0 г $BaCI_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 100 $см^3$ бидистиллированной воды. Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента».

3. Приготовление гликолевого реагента. Смешивают один объем раствора хлористого бария (п. 2) с тремя объемами этиленгликоля и тремя объемами 96%-ного этанола, перемешивают. Величину pH раствора регулируют соляной кислотой (1:1) в пределах 2,5-2,8. Раствор устойчив в течение 3–4 месяцев. Перед употреблением его выдерживают в течение 1–2 суток

4. Приготовление соляной кислоты (1:1). Смешивают равные объемы соляной кислоты и бидистиллята.

3. Построение градуировочного графика. В семь мерных колб вместимостью 50 $см^3$ вносят 0,0-0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0 $см^3$ рабочего раствора K_2SO_4, что соответствует 0,0; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7: 0,8; 0,9; 1,0 мг SO_4^{2-}, объем раствора в колбах доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Отмеривают по 10 $см^3$ из каждой колбы в мерные колбы на 25 $см^3$. В каждую колбу прибавляют по 3 капли HCI (1:1) и по 10 $см^3$ гликолевого реагента, тщательно перемешивают и оставляют для завершения реакции на 30 мин. Светопоглощение приготовленных растворов измеряют на фотоколориметре в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм при λ = 315 нм против холостого раствора.

2. Выполнение анализа.

1. Пробу сточной воды фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента», отбрасывая первые порции фильтрата.

2. Аликвоту объемом 25 $см^3$ помещают в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$: добавляют 3 капли HCl (1:1) и 10 $см^3$ гликолиевого реагента.

3. Массовую концентрацию сульфат-иона (X) в $мг/дм^3$ воды вычисляют по формуле

$$X = \frac{m \cdot 1000}{V}, \qquad (2.6)$$

где m – масса SO_4^{2-}, найденная по градуировочному графику, мг;

V – объем сточной воды, взятый для анализа, $см^3$.

4. Полученные результаты заносим в таблицу 2.17.

Таблица 2.17 – Результаты определения сульфатов в сточных водах

Проба	Место отбора	Показания прибора (D)			Содержание сульфат-иона, найденного по градуировочному графику, мг/дм^3	Содержание сульфат-иона с учетом погрешности метода, мг/дм^3
		1	2	Среднее		

4. Сделать выводы и предложить проект очистки воды от сульфатов.

2.12 Определение сульфидов и сероводорода в водных объектах

Сероводород встречается в подземных водах, в некоторых минеральных водах и является продуктом восстановительных процессов, происходящих в водных слоях. Если сероводород обнаруживается в неглубоко лежащих грунтовых водах, то это, как правило, связано с загрязнением их сточными водами.

Сульфиды и сероводород обычно присутствуют в гниющих сточных водах с органическими загрязнениями (например, в хозяйственно-бытовых сточных водах, сточных водах пищевых предприятий), в водах от производства сульфатной целлюлозы, от крашения сернистыми красителями, в сточных водах металлургических и химических предприятий и т.п. В водоемах они должны отсутствовать. Пробы для определения сульфидов и сероводорода следует анализировать сразу после отбора.

Цель работы – определить присутствие сульфидов и сероводорода в водных объектах.

Органолептическое определение сероводорода в водном объекте. Качественно даже очень малые количества сероводорода можно обнаружить по наличию специфического запаха (пороговая концентрация восприятия запаха находится в пределах 0,1−0,3 мг/л) на месте

отбора пробы, так как он быстро исчезает за счет окисления сероводорода.

Качественное определение сульфидов и сероводорода с помощью свинцовой бумаги (Денисова, 1999).

Метод основан на реакции сероводорода и сульфидов с ионами свинца с образованием темного сульфида свинца.

Оборудование и реактивы:
– свинцовая бумага;
– бутыль с пробкой;
– ацетат свинца, 5-%–ный раствор.
– уксусная кислота.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

Приготовление 5%–ного раствора ацетата свинца. Растворяют 5 г ацетата свинца в 95 мл воды.

Приготовление свинцовой бумаги. Готовится путем смачивания фильтровальной бумаги 5%–ным раствором ацетата свинца, слегка подкисленным уксусной кислотой. Бумага высушивается и хранится разрезанной на узкие полоски в банке с притертой пробкой.

2. Проведение анализа:

1. В бутыль, наполненную на 3/4 исследуемой водой, помещается полоска свинцовой бумаги, смоченная дистиллированной водой, и зажимается между пробкой и горлышком бутыли. Потемнение бумаги, указывает на присутствие свободного сероводорода. При отрицательной реакции вода подкисляется: потемнение бумаги после подкисления пробы указывает на наличие в воде сульфидов.

2. Результаты определения сульфидов и сероводорода заносят в таблицу 2.18.

Таблица 2.18 – Результаты определения сульфидов и сероводорода в водных объектах

Проба	Место отбора	Содержание сероводорода, мг/л (органолептическое)	Качественное определение сероводорода и сульфида

3. Сделать выводы и предложить решение снижения сульфидов и сероводорода в водных объектах.

2.13 Определение хлорид-ионов аргентометрическим методом

Хлориды присутствуют практически во всех пресных поверхностных и грунтовых водах, а также в питьевой воде в виде солей металлов. Если в воде присутствует хлорид натрия, она имеет соленый вкус уже при концентрациях свыше 250 мг/л; в случае хлоридов кальция и магния соленость воды возникает при концентрациях свыше 1000 мг/л. Именно по органолептическому показателю −вкусу – установлена ПДК по хлоридам для питьевой воды − 350 мг/л, лимитирующий показатель вредности - органолептический.

Высокие концентрации хлоридов в питьевой воде не оказывают токсического действия на человека, хотя соленые воды создают нагрузку на почки, коррозионно очень активны по отношению к металлам, пагубно влияют на рост растений, вызывают засоление почв.

Метод определения дается в соответствии ГОСТ 1030 и ИСО 9297 и основан на титровании хлорид–анионов раствором нитрата серебра, в результате чего образуется суспензия практически не растворимого хлорида серебра. В качестве индикатора используется хромат калия, который реагирует с избытком нитрата серебра с образованием хорошо заметного оранжево-бурого осадка хромата серебра по уравнению

$$Ag^{+} + CrO_4^{-} + \underset{\text{оранжево-бурый}}{Ag_2CrO_4} \qquad (2.7)$$

Титрование можно выполнять в пределах pH 5,0-8,0 (Муравьев, 2004).

Качественное определение проводится с приближенной количественной оценкой.

Цель работы – оценить содержание хлоридов в водных объектах.

Оборудование и реактивы:

– нитрат серебра, 0,05 моль/г экв.;

– хромат калия, 10%–ный;

– пробирки вместимостью 15–20 см^3.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

Приготовление раствора нитрата серебра (0,05 моль/г экв.). Навеску 8,5 г $AgNO_3$ растворяют в мерной колбе в 1 л дистиллированной воды. Раствор хранить в склянке из темного стекла.

Приготовление раствора хромата калия (10%–ный). 10,0 г K_2CrO_4 растворяют в 90 мл дистиллированной воды

2. Проведение анализа:

1. В пробирку наливают 10 мл анализируемой воды и добавляют пипеткой 3 капли раствора хромата калия.

2. Закрывают пробирку пробкой и встряхивают.

3. Титруют содержимое склянки нитратом серебра при перемешивании до появления неисчезающей бурой окраски. Определяют объем раствора, израсходованный на титрование ($V_{ХЛ}$ мл).

4. Рассчитывают массовую концентрацию хлорид-аниона ($C_{ХЛ}$ мл) по формуле

$$C_{ХЛ} = V_{ХЛ} \cdot 178 \qquad (2.8)$$

5. Полученные результаты заносят в таблицу 2.19.

Таблица 2.19 – Результаты определения хлорид-ионов

Проба	Место отбора пробы	Характер осадка			Концентрация хлоридов, мг/л
		1	2	Среднее	

6. Сделать вывод и предложить проект снижения в воде хлорид-ионов.

2. 14 Определение солености воды титриметрическим методом

Соленость природных вод выражается в весовых тысячных долях (промилле), т.е. граммах растворенных в воде электролитов на 1000 г воды (символ S‰).

Полевой метод Мора-Денни. Этот метод применим в полевой обстановке для определения солености воды с лодки. Он позволяет быстро и достаточно точно получить нужные результаты.

Принцип метода заключается в нейтрализации хлористых солей азотнокислым серебром. 1 мл 0,1 н раствора азотнокислого серебра эквивалентен 0,003546 г хлора. Для установления солености в промилле служит переводной "хлорный коэффициент". Величина этого коэффициента 1,807 (Денисова, 1999).

Цель работы – определить соленость пробы воды.

Оборудование и реактивы:
– градуированные пипетки для отбора проб и внесения азотнокислого серебра вместимостью 5 и 10 мл;
– пробирки вместимостью 30 мл для титрования хлоридов воды;
– раствор азотнокислого серебра 0,1 н;
– насыщенный водный раствор хромовокислого калия.

Ход работы

1. Подготовка к выполнению анализа:

1. Раствор азотнокислого серебра 0,1 н. 1,7 г химически чистой соли $AgNO_3$ растворяют в дистиллированной воде и доводят в колбе на 100 $см^3$ до метки, после чего взбалтывают для перемешивания.

2. Раствор хромата калия, 5%-ный (насыщенный раствор). В 100 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 12,5 г хромата калия (K_2CrO_4), добавляют для удаления хлоридов по каплям 10%-ный раствор нитрата серебра до появления слабого красновато-оранжевого осадка, дают отстояться в течение суток и затем фильтруют через фильтр «белая лента». К фильтрату добавляют 150 $см^3$ дистиллированной воды и перемешивают. Хранят в склянке из тёмного стекла 3 мес.

2. Проведение анализа:

1. В пробирку наливают 10 мл анализируемой пробы воды, прибавляют 2 капли хромовокислого калия.

2. Пипетку наполняют раствором азотнокислого серебра и производят титрование воды: пробирка с водой в левой руке, мерная пипетка в правой.

3. Окончание реакции знаменуется появлением красной окраски индикатора. Если в воде содержится слишком большое количество

хлоридов, то определение завершения реакции затрудняется выпадением хлопьев хлористого серебра.

3. Обработка результатов:

1. Соленость в промилле (‰) рассчитывается по формуле

$$S = V \cdot 0{,}0064, \qquad (2.9)$$

где, V – объем раствора $AgNO_3$, пошедший на титрование;
0,0064 – коэффициент перевода в промилле.

2. Результаты определения солености воды заносят в таблицу 2.20.

Таблица 2.20 – Результаты определения солености воды

Проба	Место отбора	Объем, пошедший на титрование, мл	Соленость воды, промилле (‰)

3. Сделать вывод и предложить проект снижения солености воды.

2.15 Определение содержания сухого остатка (растворенных веществ) в сточных водах (по РД 118.02.8)

Сухой остаток характеризует содержание в воде нелетучих растворенных веществ (главным образом минеральных) и органических веществ, температура кипения которых превышает 105–110°С. Величина сухого остатка для поверхностных вод водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования не должна превышать 1000 мг/л (в отдельных случаях допускается до 1500 мг/л).

Сухой остаток определяют гравиметрическим и расчетным методами. Нормы погрешности измерений содержания сухого остатка выше 100 мг/дм^3 ± δ %=5.

Метод измерения количества сухого остатка (растворенных веществ) основан на выпаривании досуха 5–250 см^3 профильтрованной пробы воды, высушивании остатка в течение 3 часов при температуре 105°С и взвешивании его на аналитических весах. Масса сухого остатка должна находиться в пределах 50–500 мг. Метод применим при содержании сухого остатка (растворенных веществ) в сточных водах в

диапазоне от 50 до 1000 мг/дм^3. Продолжительность анализа одной пробы 6 часов.

Цель работы - определить содержание сухого остатка в пробе сточной воды.

Отбор проб. Объем пробы воды должен быть не менее 1 дм^3; пробу воды не консервируют, анализ проводят сразу или не позднее чем через сутки.

Оборудование и реактивы:

– весы лабораторные по ГОСТ 24104−88;
– сушильный шкаф с терморегулятором и термометром до 200°С;
– водяная баня любой модели;
– фарфоровые чашки выпарительные (d = 90 мм) го ГОСТ 9147−74;
– эксикатор по ГОСТ 25336−82;
– колбы мерные вместимостью 50, 100, 250 см^3 по ГОСТ 1770−74;
– фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» или «синяя лента» по ТУ 6-09-1678−77;
– кислота соляная по ГОСТ 3117-77, ч.д.а;
– воронки стеклянные;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709−72.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Подготовка фарфоровых чашек: пустые пронумерованные чашки высушивают до постоянной массы при температуре 105±2°С в сушильном шкафу в течение 5 ч, затем охлаждают в эксикаторе 30-50 мин до комнатной температуры и взвешивают на лабораторных весах; расхождение показателей двух последовательных взвешиваний должно быть не более 0,0002 г.

2. Раствор соляной кислоты (1:5). 100 мл концентрированной соляной кислоты прибавляют к 500 мл дистиллированной воды.

2. Проведение анализа.

1. Сухую мерную колбу вместимостью 50–250 см^3 (в зависимости от предполагаемого содержания солей) заполняют до метки испытуемой сточной водой, профильтрованной через бумажный фильтр.

2. Пробу воды помещают по частям в приготовленную фарфоровую чашку и выдерживают на водяной бане до полного испарения воды. При выпаривании чашку наполняют водой не более чем на 3/4 объема.

3. После выпаривания всей воды внешнюю поверхность чашки тщательно обтирают фильтровальной бумагой, смоченной разбавленной (1:5) соляной кислотой; ополаскивают дистиллированной водой, сушат бумажным фильтром.

4. Помещают чашку с сухим остатком в сушильный шкаф, нагретый до 105°С, и выдерживают при этой температуре в течение 3 ч.

5. Охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин и быстро взвешивают с точностью до 0,0002 г. Проверку полноты испарения воды проводят повторным высушиванием в течение 30 мин. Разница в показателях массы не должна превышать 0,0002 г.

6. Содержание сухого остатка (X) в мг/дм^3 вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_2 - m_1}{V} \cdot 1000, , \qquad (2.10)$$

где m_1 – масса пустой фарфоровой чашки, мг;
m_2 – масса чашки с высушенным остатком, мг;
V – объемы пробы воды, см^3.

За результат анализа принимают среднее значение из двух параллельных определений.

7. Полученные результаты анализа записывают в таблицу 2.21.

Таблица 2.21 – Результаты определения содержания сухого остатка

Проба	Место отбора	Масса пустой фарфоровой чашки, мг	Масса чашки с высушенным остатком, мг	Объем пробы воды, см^3	Среднее значение сухого остатка, мг/дм^3

3. Сделать вывод и предложить проект снижения сухого остатка в сточных водах.

2.16 Определение жесткости природных вод титриметрическим методом (по РД 52.24.395)

Жесткость воды - одно из важнейших свойств, имеющее большое значение при водопользовании. Если в воде находятся ионы металлов, образующие с мылом нерастворимые соли жирных кислот, то в такой воде затрудняется образование пены при стирке белья или мытье рук, в результате чего возникает ощущение жесткости. Жесткость воды пагубно сказывается на трубопроводах при использовании воды в тепловых сетях, приводя к образованию накипи. По этой причине в воду приходится добавлять специальные «смягчающие» химикаты.

Жесткость воды обусловлена присутствием растворимых и малорастворимых солей-минералов, главным образом кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}). Кроме указанных, к солям жесткости относят также соли стронция (Sr^{2+}), цинка (Zn^{2+}) и др. Жесткость воды, измеряется в единицах эквивалентной концентрации (ГОСТ 6055) - количеством моль/л или ммоль/л. При жесткости до 4 ммоль/л экв. вода считается мягкой; от 4 до 8 ммоль/л экв. - средней жесткости; от 8 до 12 ммоль/л экв. - жесткой; более 12 ммоль/л экв. - очень жесткой (встречается и другая классификация воды по степеням жесткости).

Величина жесткости воды может варьировать в широких пределах в зависимости от типа пород и почв, слагающих бассейн водосбора, а также от сезона года, погодных условий. Общая жесткость воды в озерах и реках тундры, например, составляет 0,1-0,2 ммоль/л экв., а в морях, океанах, подземных водах достигает 80-100 ммоль/л экв. и даже больше (Мертвое море). Жесткость, обусловленная хлоридами или сульфатами, называется неустранимой (постоянной), т.к. эти соли устойчивы при нагревании и кипячении воды. Суммарная жесткость воды, т.е. общее содержание растворимых солей кальция и магния, получила название *общей жесткости.* Допустимая величина общей жесткости для питьевой воды и источников централизованного водоснабжения составляет не более 7 ммоль/л экв. (в отдельных случаях - до 10 ммоль/л экв.).

Метод измерений жесткости основан на способности ионов кальция и магния в среде аммонийно-аммиачного буферного раствора (pH 9-10) образовывать с трилоном Б малодиссоциированные комплексные соединения. При титровании вначале связывается кальций, образующий более прочный комплекс с трилоном Б, а затем магний.

Конечная точка титрования определяется по изменению окраски индикатора эриохрома черного Т от вишнево-красной (окраска соединения магния с индикатором) до голубой (окраска свободного индикатора.

Цель работы – определить жесткость в пробах воды.

Оборудование и реактивы:
– весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104;
– ГСО кальция 8065-95;
– ГСО магния 7190-95;
– колбы мерные по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 100, 250; 500 см^3;
– пипетки по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1, 2, 5, 10 см^3;
– бюретки по ГОСТ 29251-91 вместимостью: 25, 50, 100, 500 см^3;
– колбы конические по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50, 500 см^3;
– колонка хроматографическая диаметром 1,5-2,0 и длиной 025-30 см;
– эксикатор по ГОСТ 25336-82;
– шкаф сушильный лабораторный;
– электроплитка по ГОСТ 14919-83.
– печь муфельная;
– трилон Б по ГОСТ 10652-73, ч.д.а.
– цинк гранулированный по ТУ 6-09-5294-86, ч.д.а.
– кальций углекислый по ГОСТ 4530-76, х.ч., и магний оксид по ГОСТ 4526-75, х.ч.;
– аммоний хлористый по ГОСТ 3773-72, ч.д.а.;
– аммиак водный по ГОСТ 3760-79, ч.д.а;
– натрий хлористый по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.;
– натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.;
– натрий сернистый 9-водный по ГОСТ 2053-77, ч.д.а., или диэтилдитиокарбамат натрия по ГОСТ 8864-71, ч.д.а.;
– кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.;
– эриохром черный Т;
– гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456-79, ч.д.а.;
– уголь активный;
– квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329-77, ч.д.а.;
– бария хлорид 2-водный по ГОСТ 4108-72, ч.д.а.
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
– универсальная индикаторная бумага (pH 1-10) по ТУ 6-09-1181-76;

– фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" и «белая лента» по ТУ 6-09-1678-86.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Приготовление раствора трилона Б с концентрацией 0,02 моль/дм^3 (0,02 н) эквивалента. 3,72 г трилона Б растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды. Точную концентрацию раствора устанавливают по стандартному раствору хлорида цинка, как описано в п. 5. Раствор хранят в полиэтиленовой плотно закрытой посуде, проверяют его концентрацию не реже 1 раза в месяц.

2. Приготовление раствора хлорида цинка с концентрацией 0,02 моль/дм^3. 0,35 г металлического цинка смачивают небольшим количеством концентрированной соляной кислоты и сейчас же промывают дистиллированной водой. Цинк сушат в сушильном шкафу при 105°С в течение 1 ч, затем охлаждают и взвешивают на лабораторных весах с точностью до 0,0001 мг.

Навеску цинка помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, в которую предварительно вносят 10-15 см дистиллированной воды и 1,5 см концентрированной соляной кислоты. Цинк растворяют, после чего объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой.

Рассчитывают молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида цинка ($ZnCl_2$), моль /дм^3, по формуле

$$C_{Zn} = (a \cdot 1000)/(32{,}69 \cdot V), \qquad (2.11)$$

где a - навеска металлического цинка, г;

32,69 - молярная масса эквивалента Zn^{2+}, г/моль;

V - объём мерной колбы, см^3.

Раствор хлорида цинка хранят в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 3 мес. Полученный раствор используется для установления точной концентрации раствора трилона Б.

3. Приготовление аммонийно-аммиачного буферного раствора NH_4Cl + NH_4OH. 7,0 г хлорида аммония растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см^3 в 100 см^3 дистиллированной воды и добавляют 75 см^3 концентрированного раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и тщательно переме-

шивают. Буферный раствор хранят в плотно закрытой стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 2 мес.

4. Индикатор эриохром черный Т. При выполнении анализа индикатор может применяться как в виде раствора, так и сухого препарата.

Раствор индикатора. 0,5 г эриохрома черного Т растворяют в 10 $см^3$ буферного раствора, затем добавляют 90 $см^3$ этилового спирта и тщательно перемешивают. Раствор устойчив при хранении в холодильнике в плотно закрытой склянке в течение 2 мес.

Порошок индикатора. 0,5 г эриохрома черного Т тщательно растирают в ступке с 50 г хлорида натрия. Используют при определении точной концентрации раствора трилона Б. Устойчив при хранении в посуде из темного стекла в течение 1 года.

5. Установление точной концентрации раствора трилона Б. В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ вносят 10 $см^3$ раствора хлорида цинка (п. 2), добавляют дистиллированной воды приблизительно до 100 $см^3$, 5 $см^3$ буферного раствора и 10-15 мг индикатора эриохрома черного Т. Содержимое конической колбы тщательно перемешивают и титруют из бюретки раствором трилона Б до перехода окраски из красной в голубую. Титрование повторяют 2-3 раза и, при отсутствии расхождения в объемах раствора трилона Б более 0,05 $см^3$, за результат принимают среднюю величину. Концентрацию раствора трилона Б рассчитывают по формуле

$$C_{тр} = C_{Zn} \cdot (V_{Zn}/V_{тр}), \qquad (2.12)$$

где $C_{тр}$ - концентрация раствора трилона Б, моль/$дм^3$ эквивалента;
C_{Zn} - концентрация раствора хлорида цинка, моль/$дм^3$ эквивалента;
$V_{тр}$ - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, $см^3$;
V_{Zn} - объем раствора хлорида цинка, $см^3$.

2. Проведение анализа:

1. В коническую плоскодонную колбу вместимостью 250 $см^3$ отмеряют пипеткой требуемый объем аликвоты пробы, установленный согласно таблице 2.22, доводят, если необходимо, до 100 $см^3$ дистиллированной водой, добавляют 5 $см^3$ буферного раствора, 70-100 мг индикатора эриохрома черного Т и тщательно перемешивают.

Таблица 2.22 – Объем пробы воды, рекомендуемый для выполнения измерений жесткости

Предполагаемая жесткость воды, ммоль/дм^3	Объем раствора трилона Б, израсходованный при оценочном титровании, см^3	Рекомендуемый объем аликвоты пробы воды, см^3
Менее 4	Менее 2	100
От 4 до 8 включительно	От 2 до 4 включ.	50
Св. 8 до 16 включительно	Св. 4 до 8 включ.	25
Св. 16	Св. 8	10

Для оценочного титрования отбирают 10 см^3 воды, добавляют 0,5 см^3 буферного раствора, 7-10 мг индикатора эриохрома черного Т и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из вишнево-красной в голубую. По величине израсходованного на титрование объема раствора трилона Б выбирают из таблицы 2 соответствующий объем аликвоты пробы воды для выполнения измерений величины жесткости.

2. Титруют раствором трилона Б до перехода окраски из вишнево-красной в голубую. Повторяют титрование, за результат принимают среднее значение объема трилона Б.

3. Обработка результатов:

1. Общую жесткость воды *X*, ммоль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C_{тр} - V_{тр} \cdot 1000}{V}, \qquad (2.13)$$

где $C_{тр}$ - концентрация раствора трилона Б, моль/дм^3 КВЭ;

$V_{тр}$ - объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование пробы, см^3;

V- объем пробы воды, взятый для титрования, см^3.

2. Результаты анализа заносят в таблицу 2.23

Таблица 2.23 – Результаты анализа жесткости природных вод

Проба	Место отбора	$C_{тр}$, моль/дм^3	$V_{тр}$, см^3	*V*, мл	X, ммоль/дм^3

3. Сделать выводы и предложить проект снижения жесткости воды.

Биогенные элементы

Биогенными элементами (биогенами) традиционно считаются элементы, входящие в значительных количествах в состав живых организмов. Круг элементов, относимых к биогенным, достаточно широк: азот, фосфор, сера, железо, кальций, магний, калий и др.

Вопросы контроля качества воды и экологической оценки водоемов внесли в понятие биогенных элементов более широкий смысл – к ним относят соединения (точнее, компоненты воды), которые, во-первых, являются продуктами жизнедеятельности различных организмов, и, во-вторых, являются «строительным материалом» для живых организмов. В первую очередь к ним относятся соединения азота (нитраты, нитриты, органические и неорганические аммонийные соединения), а также фосфора (ортофосфаты, полифосфаты, органические эфиры фосфорной кислоты и др.). Соединения серы нас интересуют в этой связи в меньшей степени, так как сульфаты мы рассматривали в аспекте компонента минерального состава воды, а сульфиды и гидросульфиды если присутствуют в природных водах, то в очень малых концентрациях и могут быть обнаружены по запаху.

2. 17 Определение концентрации нитрат-ионов в пресной природной воде, очищенных сточных водах ионометрическим методом (по РД 118.02.503)

Нитраты являются солями азотной кислоты и обычно присутствуют в воде. Многие минеральные удобрения, особенно азотные, содержат нитраты, которые при избыточном или нерациональном внесении в почву приводят к загрязнению водоемов. Источниками загрязнения нитратами являются также поверхностные стоки с пастбищ, скотных дворов, молочных ферм и т.п.

Повышенное содержание нитратов в воде может служить индикатором загрязнения водоема в результате распространения фекальных либо химических загрязнений (сельскохозяйственных, промышленных). Богатые нитратными водами сточные канавы ухудшают качество воды в водоеме, стимулируя массовое развитие водной растительности (в первую очередь - синезеленых водорослей) и ускоряя *эв-*

трофикацию водоемов. Питьевая вода и продукты питания, содержащие повышенное количество нитратов, также могут вызывать заболевания и в первую очередь у младенцев (так называемая метгемоглобинемия из-за связывания гемоглобина крови). Вследствие этого нарушения ухудшается транспортировка кислорода с клетками крови и возникает синдром «голубого младенца» (гипоксия). Вместе с тем, растения не так чувствительны к увеличению содержания в воде азота, как фосфора.

Присутствие нитратных ионов в природных водах связано со следующими причинами:

– внутриводоемные процессы нитрификации аммонийных ионов в присутствии кислорода под действием нитрифицирующих бактерий;

– атмосферные осадки, которые поглощают образующиеся при атмосферных электрических разрядах оксиды азота (концентрация нитратов в атмосферных осадках достигает 0,9–1,0 мг/дм^3);

– промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды, особенно после биологической очистки, когда концентрация достигает 50 мг/дм^3;

– стоки с сельскохозяйственных угодий и сбросные воды с орошаемых полей, на которых применяются азотные удобрения.

Главными процессами, ведущими к понижению концентрации нитратов в водоемах, являются потребление их фитопланктоном и денитрифицирующими бактериями, которые при недостатке кислорода используют кислород нитратов на окисление органических веществ – хемосинтез.

В поверхностных водах нитраты находятся в растворенной форме. Концентрация нитратов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям: минимальная в вегетационный период, она увеличивается осенью и достигает максимума зимой, когда при минимальном потреблении азота происходит разложение органических веществ и переход азота из органических форм в минеральные. Амплитуда сезонных колебаний может служить одним из показателей эвтрофирования водного объекта. Смертельная доза нитратов для человека составляет 8–15 г; допустимое суточное потребление по рекомендациям ФАО/ВОЗ – 5 мг/кг массы тела.

ПДК$_в$ нитратов воде составляет 45 мг/дм^3 (по NO_3^-) (тождественно равен стандарту США для питьевой воды), ПДК$_{вр}$ –40 мг/дм^3 (по NO_3^-) или 9,1 мг/дм^3 (по азоту).

Методика предназначена для анализа проб пресных природных и очищенных сточных вод, проб растопленного снега и льда непосредственно на месте отбора проб или в лабораториях. Диапазон определяемых концентраций 0,5–100 г/дм^3.

Методика основана на измерении равновесного потенциала ионоселективного электрода, погруженного в раствор определяемого иона. Концентрацию определяемого иона находят по градуировочному графику.

Цель работы – определить содержание нитратов в пробе природной воды.

Отбор и хранение проб. Пробы воды объемом не менее 150 см^3 отбирают в стеклянные или полиэтиленовые бутыли, предварительно ополоснув их анализируемой водой. Анализ выполняют в день отбора проб воды или не позднее, чем через двое суток, при условии хранения проб при 3–4°С.

Пробы снега и льда объемом, достаточным для получения не менее 150 см^3 талой воды, отбирают в широкогорлые толстостенные склянки, контейнеры из полимерного материала или тройные полиэтиленовые пакеты. Приспособления для отбора и хранения проб снега или льда перед отбором проб выдерживают в течение суток в 1М растворе серной кислоты, промывают до нейтральной реакции дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой. Для одного анализа отбирают по три параллельных пробы воды, снега, льда (одна резервная).

Оборудование, материалы и реактивы:

– иономер;
– электрод нитратный ионоселективный (ЭИМ−I, ЭИМ−II);
– электрод сравнения хлорсеребряный по ГОСТ 17792–72;
– бумага индикаторная универсальная для измерения pH;
– весы лабораторные аналитические с погрешностью взвешивания не более ±0,0002 г по ГОСТ 24104–80;
– пипетки мерные лабораторные на 5; 10 см^3 по ГОСТ 20292−74;
– посуда мерная лабораторная стеклянная вместимостью: колбы наливные – 100, 500 см^3; цилиндры – 50, 100, 1000 см^3 по ГОСТ 1770−7;
– стаканы стеклянные лабораторные вместимостью 50 см^3 по ГОСТ 25336–82;

– бутыли стеклянные или полиэтиленовые с пробками вместимостью 150... 1000 см^3, для отбора проб воды и хранения растворов;
– калий азотнокислый по ГОСТ 4217-77;
– калий сернокислый по ГОСТ 4145−74;
– калий хлористый по ГОСТ 4234-77;
– натрия гидроокись по ГОСТ 4328−77;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;
– бумага фильтровальная по ГОСТ 12026-76.

Все реактивы должны быть квалификации осч, х.ч. или ч.д.а.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Приготовление основного раствора (ОР) с концентрацией нитрат-иона 1000,0 мг/дм^3. Калий азотнокислый сушат при 105...110°С до постоянной массы. На аналитических весах взвешивают 0,815 г калия азотнокислого, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500,0 см^3, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до метки дистиллированной водой. Срок хранения ОР – 1 год.

2. Приготовление градуировочных растворов (ГР). В мерных колбах вместимостью 100,0 см^3 путем соответствующих разбавлений ОР дистиллированной водой готовят серию ГР с концентрациями, указанными в таблице 2.24. Срок хранения ГР – 1–3 месяца, остальные ГР готовят перед выполнением анализа.

Таблица 2.24 – Построение градуировочного графика для нитрат ионов

Градуировочный раствор		Разбавляемый раствор		
Код	Концентрация, мг/дм^3	Код	Концентрация, мг/дм^3	Объем, см^3
ГР-1	100,0	ОР	1000,0	10,0
ГР-2	10,0	ГР-1	100,0	10,0
ГР-3	5,0	ГР-1	100,0	5,0
ГР-4	1,0	ГР-2	10,0	10,0
ГР-5	0,5	ГР-2	10,0	5,0

3. Приготовление фонового раствора для регулирования ионной силы.

Фоновый раствор А (0,5 М раствор калия сернокислого) применяется в отсутствие мешающих влияний хлорид- и карбонат-ионов. На технических весах взвешивают 87,1 г калия сернокислого, раство-

ряют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 $дм^3$ в мерном цилиндре. Срок хранения 1 год.

Фоновый раствор Б применяется в присутствии мешающих влияний хлорид- и бикарбонат-ионов. На технических весах взвешивают 87,1 г калия сернокислого и 4,4 г серебра азотнокислого, растворяют в дистиллированной воде, добавляют 25 $см^3$ 0,05-молярной серной кислоты и доводят объем до 1 $дм^3$ в мерном цилиндре. pH полученного раствора не должен быть ниже 2,2. Раствор хранят в темноте, наличие осадка металлического серебра свидетельствует о непригодности раствора.

4. Приготовление 1 М раствора серной кислоты. В фарфоровую кружку наливают 800...900 $см^3$ дистиллированной воды и 56 $см^3$ концентрированной серной кислоты (**кислоту в воду!**). После охлаждения объем раствора доводят дистиллированной водой до 1 $дм^3$ в мерном цилиндре.

5. Приготовление 0,05 М раствора серной кислоты. К 90 $см^3$ дистиллированной воды приливают 5 $см^3$ 1 М раствора серной кислоты и доводят объем раствора дистиллированной водой до 100 $см^3$ в мерном цилиндре.

6. Приготовление 4%-ного раствора сульфаниловой кислоты для устранения мешающего влияния нитритов. На технических весах взвешивают 4,0 г сульфаниловой кислоты, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100,0 $см^3$ в мерном цилиндре дистиллированной водой.

7. Приготовление 1 М раствора натрия (калия) гидроокиси. На технических весах взвешивают 4 г натрия гидроокиси или 5,6 г калия гидроокиси, переносят в фарфоровый стакан и растворяют в 70... 80 $см^3$ дистиллированной воды. После охлаждения объем раствора доводят до 100 $см^3$ дистиллированной водой в мерном цилиндре.

8. Приготовление насыщенного раствора калия хлористого для наполнения электрода сравнения. На технических весах взвешивают 30 г калия хлористого, растворяют при нагревании в 100 $см^3$ дистиллированной воды и охлаждают. Выпавшие кристаллы свидетельствуют о насыщенности раствора.

9. Построение градуировочного графика. Измерения проводят в порядке возрастания концентрации. После каждого измерения электроды и термометр осушают фильтровальной бумагой. В мерные ци-

линдры вместимостью 50 $см^3$ последовательно вносят по 40 $см^3$ каждого из растворов ГР–5 ... ГР–1 и по 10 $см^3$ фонового раствора А или Б, перемешивают, переливают в стакан вместимостью 50 $см^3$ и измеряют значения равновесных потенциалов (Е), предварительно фиксируя и, если нужно, регулируя температуру растворов. По полученным данным строят график зависимости Е от lgC на обычной масштабно-координатной бумаге либо зависимости Е от С на полулогарифмической масштабно-координатной бумаге.

2. Проведение анализа:

1. В мерный цилиндр вместимостью 50 $см^3$ вносят 40 $см^3$ пробы и 10 $см^3$ фонового раствора А, перемешивают, переливают в стакан вместимостью 50 $см^3$, контролируют температуру раствора и измеряют значение равновесного потенциала.

2. При наличии мешающего влияния нитрит-ионов к 40 $см^3$ пробы приливают 1 $см^3$ раствора сульфаниловой кислоты фонового раствора А.

3. При мешающем влиянии хлорид- и бикарбонат-ионов вместо фонового раствора А используют фоновый раствор Б.

4. После каждого измерения электроды и термометр промывают дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой. Для каждой пробы проводят два параллельных определения.

5. Для каждого результата измерения находят 1gC по градуировочному графику и рассчитывают концентрацию нитрат-иона. В случае построения графика в координатах С−Е концентрацию находят непосредственно по графику. Таким образом, по двум параллельным определениям получают два значения концентрации (C^1 и C^2) и рассчитывают среднее арифметическое (С): $C= (C^1+C^2)/2$ (Белюченко, Мельник и др., 2010).

Полученные результаты заносим в таблицу 2.25.

Таблица 2.25 – Результаты анализа содержания нитратов в пробах воды

№ пробы	Место отбора	Результат определения		Результат анализа
		1	2	

6. Сделать выводы и предложить проект снижения нитрат-ионов в пресной природной воде.

2.18 Определение фосфат-иона фотометрическим методом в природных водах

Фосфор является необходимым элементом для жизни. Являясь важнейшим биогенным элементом, именно фосфор чаще всего лимитирует развитие продуктивности водоемов. Поэтому поступление избытка соединений фосфора с водосбора в виде минеральных удобрений с поверхностным стоком полей (с гектара орошаемых земель может выносится 0,4–0,6 кг фосфора), со стоками ферм (0,01–0,05 кг/сут на одно животное), с недоочищенными или неочищенными бытовыми сточными водами (0,003–0,006 кг/сут на одного жителя), а также с некоторыми производственными расходами приводит к резкому неконтролируемому приросту растительной биомассы водного объекта. Особенно характерен данный процесс для малопроточных и непроточных водоемов. Происходит изменение трофического статуса водоема, сопровождающееся перестройкой всего водного сообщества и ведущее к преобладанию гнилостных процессов (и, соответственно, возрастанию мутности, солености, концентрации бактерий).

В природных и сточных водах фосфор может присутствовать в разных видах. В растворенном состоянии (иногда говорят - в жидкой фазе анализируемой воды) он может находиться в виде ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) и ее анионов в виде мета-, пиро- и полифосфатов (эти вещества используют для предупреждения образования накипи, они входят также в состав моющих средств). Кроме того, существуют разнообразные фосфорорганические соединения - нуклеиновые кислоты, нуклеопротеиды, фосфолипиды и др., которые также могут присутствовать в воде, являясь продуктами жизнедеятельности или разложения организмов. К фосфорорганическим соединениям относятся также некоторые пестициды.

Минерализация приводит к превращению в ортофосфаты всех, даже труднорастворимых, форм фосфатов в воде. Таким образом, определяется содержание *общего фосфора* в любой воде (этот показатель можно определять как для растворенных фосфатов, так и для нерастворимых соединений фосфора). Однако для природных вод, не содержащих или содержащих незначительное количество трудногидролизующихся фосфатов в твердой фазе, минерализации обычно не требуется, и полученный при анализе гидролизованной пробы результат с хорошим приближением может быть принят за содержание общего фосфора. ПДК полифосфатов (триполифосфат и гексаметафосфат) в воде водо-

емов составляет 3,5 мг/л в пересчете на ортофосфат-анион PO_4^{3-}, лимитирующий показатель вредности – органолептический.

Диапазон определяемых концентраций ортофосфатов в воде при визуально-колориметрическом определении – от 0,2 до 7,0 мг/л, при фотометрическом определении – 0,01–0,4 мг/л. Определение визуально-колориметрическим методом возможно и при концентрации ортофосфатов более 7,0 мг/л после соответствующего разбавления пробы чистой водой.

Метод основан на получении восстановленной фосфорномолибденовой гетерополикислоты – «молибденовой сини». При взаимодействии фосфатов с молибдатом (VI) в кислой среде образуется фосфорно-молибденовая гетерополикислота $H_7P(Mo_2O_7)_6$, которая восстанавливается аскорбиновой кислотой в присутствии сурьмяно-виннокислого калия до фосфорно-молибденового комплекса, окрашенного в голубой цвет (РД 52.24.33–86). Метод позволяет определять массовую концентрацию фосфора фосфатов от 5,0 до 200,0 мкг/дм^3 без разбавления пробы.

Оптическую плотность образованного фосфорно-молибденового комплекса определяют на фотоэлектроколориметре при красном светофильтре. Содержание фосфора фосфатов в пробе определяют по показаниям прибора, пересчитанным по предварительно построенному градуировочному графику.

Цель работы – определить концентрацию фосфат-ионов в пробах природных вод.

Оборудование и реактивы:

– фотоэлектроколориметр;
– весы аналитические по ТУ 25-06-1131-75, 2-го класса точности;
– весы технические 2-го класса точности;
– колбы мерные по ГОСТ 1770-74, вместимостью 50 и 100 см^3;
– пипетки по ГОСТ 20292-74, вместимостью 5 и 10 см^3;
– пилиндры мерные но ГОСТ 1770-74, вместимостью 100, 250 и 500 см^3;
– колбы конические, плоскодонные по ГОСТ 25336-82, вместимостью 100 см^3;
– стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82;
– воронка по ТУ 25-11-1061-75;
– ИСО 2535 фосфат–иона;

– серная кислота по ГОСТ 4204-77, х.ч.;
– аммония молибдат по ГОСТ 3765-78, ч.д.а.;
– кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815-76,ч. или ч.д.а.;
– калий сурьмяно-виннокислый по ТУ 6-09-803-76, ч.;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;
– фильтры обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678-77.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Приготовление аттестованного раствора фосфат-ионов с концентрацией фосфора 1,25 мг/дм^3. Готовят согласно Инструкции по применению стандартного образца водного раствора фосфат-ионов (БВ-3) ГСО 2535.

2. Приготовление раствора серной кислоты с концентрацией 2,5 моль/дм^3. В мерный цилиндр вместимостью 500 см^3 наливают 400 см^3 дистиллированной воды, прибавляют 70 см^3 концентрированной серной кислоты мерным цилиндром вместимостью 100 см^3. Объем раствора доводит до метки на колбе дистиллированной водой, перемешивают.

3. Приготовление раствора молибдата аммония. Взвешивают 20 г молибдата аммония, переносят в химический стакан, растворяют в 500 см^3 дистиллированной воды, слегка подогревают. В случае появления мути раствор следует отфильтровать.

4. Приготовление раствора аскорбиновой кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм^3. В химическом стаканчике взвешивают 1,32 г аскорбиновой кислоты. Содержимое стаканчика растворяют в мерном цилиндре вместимостью 100 см^3. Раствор готовят непосредственно перед выполнением измерений.

5. Приготовление раствора сурьмяно-виннокислого калия. В химическом стаканчике взвешивают 0,2742 г сурьмяно-виннокислого калия. Содержимое стаканчика растворяют в 100 см^3 дважды дистиллированной воды в мерном цилиндре вместимостью 100 см^3.

6. Приготовление смешанного реактива. В мерный цилиндр вместимостью 250 см^3 вносят 125 см^3 раствора серной кислоты (п. 2) и смешивают с 37,5 см^3 раствора молибдата аммония (п. 3), отобранного мерным цилиндром, добавляют 75 см^3 раствора аскорбиновой кислоты (п. 4), отобранного мерным цилиндром вместимостью 100 см^3, и затем приливают 12,5 см^3 раствора сурьмяно-виннокислого калия, отобранного мерным цилиндром вместимостью 50 см^3. Полученную смесь тщательно перемешивают. Этот реактив можно хранить не более 24 ч.

7. Приготовление раствора серной и аскорбиновой кислоты для учета цветности. В мерный цилиндр вместимостью 250 $см^3$ вносят 125 $см^3$ раствора серной кислоты, 50 $см^3$ дистиллированной воды и 75 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты (п. 4). Полученную смесь тщательно перемешивают. Раствор хранению не подлежит, его готовят перед употреблением.

8. Приготовление градуировочных растворов. На основании стандартного образца готовят градуировочные растворы для построения градуировочного графика. В мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ отбирают последовательно 0,4; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 $см^3$ аттестованного раствора, содержащего фосфор в концентрации 1,25 $мг/дм^3$. Объемы растворов в мерных колбах доводят до меток дважды дистиллированной водой, перемешивают. Полученным растворам приписывают концентрации фосфора, равные соответственно 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,150 и 0,200 $мг/дм^3$. Полученные растворы количественно переносят в конические плоскодонные колбы, добавляют по 10,0 $см^3$ смешанного реактива, перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность каждого раствора на фотоэлектроколориметре.

9. Приготовление холостого раствора. В коническую плоскодонную колбу приливают 50 $см^3$ дважды дистиллированной воды, добавляют 10,0 $см^3$ смешанного реактива, перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность этого раствора на фотоэлектроколориметре.

10. Измерение оптической плотности. Оптическую плотность каждого градуировочного раствора измеряют на фотоэлектроколориметре (красный светофильтр) в кювете с толщиной оптического слоя 5 см, используя в качестве сравнения дистиллированную воду. Из найденной величины оптической плотности каждого из градуировочных растворов вычитают значение оптической плотности холостого раствора.

11. Построение градуировочного графика. Градуировочную зависимость устанавливают графически, откладывая на оси абсцисс концентрацию фосфора фосфатов, $мг/дм^3$ ($мкг/ дм^3$), а на оси ординат - измеренные значения оптической плотности этих растворов соответственно.

2. Проведение анализа:

1. В коническую плоскодонную колбу вместимостью 100 $см^3$ отбирают 50,0 $см^3$ отфильтрованной исследуемой пробы воды. Объем

отбирают пипеткой вместимостью 50 см^3. К пробе добавляют 10,0 см^3 смешанного реактива, и раствор хорошо перемешивают.

2. Через 10 мин на фотоэлектроколориметре измеряют оптическую плотность раствора при красном светофильтре в кювете с толщиной оптического слоя 5 см, используя в качестве сравнения дистиллированную воду.

3. Если исследуемая проба воды окрашена или слегка мутная, отдельно измеряют ее оптическую плотность относительно дистиллированной воды при красном светофильтре в кювете с толщиной оптического слоя 5 см, добавив к пробе 10 см^3 смеси серной и аскорбиновой кислот вместо смешанного индикатора.

4. По градуировочной характеристике полученному значению оптической плотности ставят в соответствие значение концентрации фосфат-ионов в исходной пробе воды.

Содержание фосфатов (C_x) в мг/дм^3 находят по формуле

$$C_x = C_0 \cdot n, \qquad (2.14)$$

где C_o – концентрация фосфат-ионов, найденная по градуировочной характеристике, мг/дм^3;

n – степень разбавления исходной пробы воды (в случае, если исследуемую пробу не разбавляли, n = 1).

5. Результатов определения фосфат–иона в пробах природных вод заносим в таблице 2.26.

Таблица 2.26 – Результаты анализа определения фосфат-иона в пробах природных вод

Проба	Место отбора	Показания прибора (D)	Содержание фосфат-иона, найденного по градуировочному графику, мг/дм^3	Содержание фосфат-иона с учетом разбавления, мг/дм^3
		1		
		2		
		Среднее		

6. Сделать выводы и предложить проект снижения концентрации фосфат-ионов в природных водах.

2.19 Определение содержания общего фосфора в сточных водах

Метод измерения содержания общего фосфора заключается в предварительной минерализации всех фосфоросодержащих веществ надсернокислым аммонием в среде серной кислоты с целью перевода их в растворимые неорганические ортофосфаты,получении комплекса фосфорно-молибденовой гетерополикислоты с молибдатом и в восстановлении его аскорбиновой кислотой с последующим фотометрическим определением содержания фосфора.

Метод позволяет выполнять измерение содержания общего азота в очищенных сточных водах в диапазоне содержаний от 0,5 до 500 мг/л (РД 118.02.3).

Сильнокислые или сильнощелочные пробы предварительно нейтрализуют. Определению мешают сульфиды и сероводород в концентрациях, превышающих 3 мг/л. Их мешающее влияние устраняют прибавлением нескольких миллиграммов твердого $КМпО_4$ на 100 мл пробы и встряхиванием в течение 1-2 мин, раствор должен оставаться розовым.

После этого прибавление реактивов надо проводить в обратном порядке: сначала прилить раствор аскорбиновой кислоты, перемешать, затем прибавить раствор молибдата.

Определению мешают также хроматы в концентрациях, превышаюших 2 мг/л CrO_4^{-2}. Это мешающее влияние, как и в предыдущем случае, устраняют, приливая реактивы в обратном порядке.

Мешают определению арсенаты. Обычно в водах арсенаты отсутствуют. Если они присутствуют в больших количествах, следует, определив их содержание, вычесть результат из найденного содержания фосфора.

Мешающее влияние нитритов устраняют сульфаминовой кислотой, которую вводят в состав применяемого реактива. При большом содержании железа следует ввести эквивалентное количество комплексона III.

Цель работы – определить содержание общего фосфора в пробах сточных вод.

Отбор и хранение проб. Объем пробы сточной воды для определения составляет 0,5-1 л в зависимости от концентрации общего фосфора. Определение следует проводить в свежеотобранной пробе. Если анализ не может быть произведен немедленно, пробу консервируют добавлением 2-4 мл хлороформа на 1 л воды и хранят при температуре 3-5°С не более 3 суток. Пробы не фильтруют и перед проведением анализа энергично взбалтывают.

Оборудование и реактивы:

– фотоэлектроколориметр;
– колбы Эрленмейера емкостью 100 мл по ГОСТ 1770-74;
– мензурки, посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса, ГОСТ 1770-74, вместимостью: цилиндры 50, 100, мензурки 50, 100, 250 $см^3$.
– воронки ГОСТ 25236-82;
– весы аналитические, 2-го класса по ГОСТ 19491-74.
– кислота серная по ГОСТ 4204-77;
– аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478-75;
– аммоний молибденовокислый 4-водный по ГОСТ 3765-78;
– калий антимонилвиннокислый поТУ 6-09-803-76;
– калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198-75;
– едкий натр по ГОСТ 4328-77;
– хлороформ по ГОСТ 2-0015-74, перегнанный;
– аскорбиновая кислота;
– спирт этиловый по ГОСТ 18300-72, 96% раствор;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Все реактивы должны быть квалификации ч.д.а.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Приготовление раствора серной кислоты, 38%. Прибавляют 310 мл концентрированной серной кислоты к 1000 мл дистиллированной воды.

Приготовление раствора серной кислоты, 23%. Прибавляют 155 мл концентрированной серной кислоты к 1000 мл дистиллированной воды.

Приготовление 1 н раствора серной кислоты. Прибавляют 28 мл концентрированной серной кислоты к 1000 мл дистиллированной воды.

2. Приготовление аммония молибденовокислого, 3%. Растворяют 3 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ в 100 мл дистиллированной воды. Раствор хранят в бутыли из полиэтилена при 4°С в темноте. Раствор годен в течение 3 месяцев. Если выпадет осадок молибдата, то реактив не применяется. Пользоваться раствором можно не ранее чем через 2 суток после приготовления.

3. Приготовление раствора аскорбиновой кислоты, 2,2%. Растворяют 2,2 г аскорбиновой кислоты в 100 мл дистиллированной воды. Раствор хранят в холодильнике, при этом он сохраняет устойчивость в течение 3 недель.

4. Приготовление раствора калия антимонилвиннокислого, 0,068%. Растворяют 0,34 г калия антимонилвиннокислого в 500 мл дистиллированной воды.

5. Приготовление смешанного реактива. Смешивают 125 мл 23% раствора серной кислоты с 50 мл раствора аммония молибденовокислого, 50 мл раствора аскорбиновой кислоты и 25 мл раствора калия антимонилвиннокислого. Смешанный реактив готовят непосредственно перед использованием.

6. Приготовление стандартного раствора калия фосфорнокислого однозамещенного.

Основной раствор: растворяют в дистиллированной воде 1,0984 г KH_2PO_4, взвешенного с точностью до 4-го знака, предварительно высушенного в течение 2 ч при 105°С. Прибавляют 2 мл хлороформа. Объем доводят дистиллированной водой до 1 л. Хранят раствор в полиэтиленовой бутыли. Концентрация раствора 250 мг/л Р.

Рабочий раствор: разбавляют 10 мл основного раствора дистиллированной водой до 1 л. Раствор приготавливают каждый раз свежий. Концентрация раствора 2,5 мг/л Р.

7. Построение градуировочного графика. В ряд мерных колб на 50 мл вносят 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл рабочего раствора калия фосфорнокислого однозамещенного, что соответствует содержанию 0,0;, 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мг/л Р, прибавляют 5 мл смешанного реактива и перемешивают. Объем доводят до 50 мл дистиллированной водой и спустя 15 мин измеряют оптическую плотность, из величины которой вычитают оптическую плотность одновременно проведенного холостого опыта. Для холостого опыта используют дистиллированную воду, проведенную через весь ход анализа. Строят график зависимости оптической плотности от концентрации общего фосфора, откладывая

на оси абсцисс концентрацию раствора в мг/л Р, а на оси ординат оптическую плотность.

2. Проведение анализа:

1. В колбу Эрленмейера отбирают 50 мл пробы сточной воды, если надо, предварительно разбавленной так, чтобы содержание фосфора в ней было от 0,1 до 0,5 мг/л, прибавляют 1 мл серной кислоты 38% и 0,4 г аммония надсернокислого. Раствор кипятят до тех пор, пока в колбе не останется 10 мл раствора (не досуха). После охлаждения прибавляют одну каплю раствора фенолфталеина и раствор едкого натра до появления слабо-розовой окраски. Раствор обесцвечивают прибавлением нужного количества 1 н раствора серной кислоты.

2. Реакционную смесь количественно переносят в мерную колбу на 50 мл, ополаскивают небольшим количеством дистиллированной воды, прибавляют 5 мл смешанного реактива и доводят объем дистиллированной водой до метки. Через 15 мин измеряют оптическую плотность окрашенного раствора (развивающийся цвет окраски - голубой) и вычитают оптическую плотность холостого опыта.

3. Содержание общего фосфора (Х) в мг/л вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot 50}{V}, \qquad (2.15)$$

где C – концентрация, мг/л, Р, найденная по калибровочной кривой;

V – объем пробы, взятой для определения, мл.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений.

4. Полученные результаты заносим в таблицу 2.27.

Таблица 2.27 – Результатов анализа определения общего фосфора в пробах сточных вод

Проба	Место отбора	Показания прибора	*C*, мг/л	*V*, мл	Содержание общего фосфора, мг/л

5. Сделать вывод и предложить проект снижения количества фосфат – ионов в сточных водах.

Определение в воде металлов

Анализ повышенной концентрации в воде металлов, как правило, направлен на определение в ней *тяжелых металлов*. По классификации Н. Реймерса, тяжелыми следует считать металлы с плотностью более 8 г/см^3.

На сегодняшний день к тяжелым металлам относят более 40 элементов периодической системы Д.И. Менделеева с атомной массой свыше 50 атомных единиц: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi и др. Важнейшими условиями отнесения того или иного металла к тяжелым являются высокая токсичность соединений соответствующих для элембентов живых организмов в относительно низких концентрациях, а также способность элемента к биоаккумуляции. Практически все металлы, относимые к тяжелым, активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов (Муравьев, 2004).

Тяжелые металлы, попадая в воду, могут существовать в виде растворимых токсичных солей и комплексных соединений коллоидных частиц, осадков (свободных металлов, оксидов, гидроксидов и др.). Главными источниками загрязнения воды тяжелыми металлами являются гальванические производства, предприятия горнорудной, черной и цветной металлургии, машиностроительные заводы и др. Тяжелые металлы в водоеме вызывают целый ряд негативных последствий, попадая в пищевые цепи и нарушая ферментный состав биологических тканей, они оказывают тем самым прямое или косвенное токсическое воздействие на все организмы; по пищевым цепям попадают в организм человека.

2.20 Определение свинца в водных объектах

Соединения свинца - яды, действующие на все живое, вызывающие наиболее сильные изменения в нервной системе, крови и сосудах. Подавляют многие ферментативные процессы. Для всех соединений свинца характерно кумулятивное действие. ПДК свинца в воде водоемов составляет 0,03 мг/л, лимитирующий показатель – санитарно-токсикологический.

Свинец иногда встречается в подземных водах. В питьевую воду свинец попадает при ее соприкосновении со свинцовыми трубами. Источником свинца в поверхностных водах могут служить стоки некоторых химических производств, обогатительных фабрик и т.д.

Предлагаемый метод определения свинца является колориметрическим, прост в исполнении, дает приближенные результаты (Денисова, 1999).

Цель работы – определить наличие свинца в водном объекте колориметрическим методом.

Оборудование и реактивы:
– пробирки колориметрические;
– 50%-ный раствор сегнетовой соли;
– аммиак водный концентрированный;
– 0,1%-ный раствор диэтилдитиокарбамата натрия;
– крахмал, 0,25%-ный раствор.

Ход работы
1. Подготовка к анализу:

1. Приготовление 50%-ного раствора сегнетовой соли. 50 г соли растворяют в 50 мл безаммиачной дистиллированной воды. Проверяют приготовленный раствор на содержание иона аммония, добавляя реактив Несслера. В случае присутствия аммония в раствор прибавляют КОН или NaOH (до щелочной реакции по фенолфталеину), после чего раствор кипятят до начала образования корки солей на стенках стакана. Раствор разбавляют безаммиачной водой до прежнего объема и повторяют пробу на ион аммония. Для связывания следов аммиака в раствор сегнетовой соли приливают 5 мл реактива Несслера.

2. Приготовление 0,1%-ного раствоар диэтилдитиокарбамата натрия. 0,1 г диэтилдитиокарбамата натрия помещают в мерную колбу на 100 мл, растворяют в 80 мл воды и приливают по каплям концентрированный раствор аммиака до установления pH раствора 8-9 по универсальной индикаторной бумаге, после чего раствор доводят до метки. Реактив на свету не разлагается.

3. Крахмал, 0,25%-ный раствор. 0, 25 г растворимого крахмала (рисового, пшеничного, картофельного) растворяют в 100 мл холодной дистиллированной воды и нагревают до кипения. Раствор крахмала готовят непосредственно перед работой.

2. Проведение анализа:

1. В пробирку наливают 10 мл исследуемой воды, добавляют 2 капли 50% -го раствора сегнетовой соли, 4 капли прозрачного раствора крахмала, 1 мл водного аммиака.

2. После перемешивания к раствору добавляют 1 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия. При наличии ионов свинца возникает помутнение раствора или выпадает белый осадок, в зависимости от концентрации (таблица 2.28).

Таблица 2.28 – Определение свинца

Характер помутнения	Концентрация свинца, мг/л
Помутнение отсутствует или едва заметно	0,5
Слабое помутнение	1,0
Заметное помутнение	2,0
Сильное помутнение	5,0

3. Результаты анализа заносят в таблицу 2.29.

Таблица 2.29 – Результаты определение свинца в водном объекте колориметрическим методом

Проба	Место отбора	Характер помутнения	Концентрация свинца, мг/л

4. Сделать выводы и предложить проект снижения концентрации свинца в воде.

2.21 Определение концентрации ионов кремния в поверхностных водах

Кремний − один из самых распространенных на Земле химических элементов. Главный источник соединений кремния в природных водах – процессы химического выветривания и растворения кремнийсодержащих минералов и горных пород. Но кремний отличается малой растворимостью, и его в воде, как правило, немного.

Попадает кремний в воду с промышленными стоками предприятий, производящих керамику, цемент, стекольные изделия, силикатные краски. ПДК кремния в воде – 10 мг/л. Методика позволяет определять концентрацию ионов кремния в природных поверхностных водах в диапазоне от 1,5 до 16 мг/л (МУ 52.24.5-83).

Метод определения фотометрический, основан на взаимодействии кремнекислоты с мрлибдатом аммония в кислой среде с образованием желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты.

Цель работы – определить концентрацию ионов кремния в пробах водах.

Оборудование, материалы и реактивы:
– фотоколориметр;
– весы аналитические по ТУ 25-06-1131-75, 2-го класса точности;
– весы технические по ГОСТ 19491-74;
– пипетки вместимостью 2, 5, 10, 20, 50 мл по ГОСТ 20292-74;
– цилиндр мерный вместимостью 50 мл по ГОСТ 1770-74;
– колбы мерные вместимостью 25, 100, 250 мл по ГОСТ 1770-74;
– колбы конические плоскодонные по ГОСТ 10394–72 вместимостью 100 мл;
– кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч.;
– молибдат аммония по ГОСТ 3765-78, х.ч. ;
– фильтр мембранный 0,45;
– натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199-76, ч.д.а.;
– кремния двуокись по ГОСТ 9428-73, ч.д.а.;
– натрий углекислый по ГОСТ 83-79, ч.д.а.;
– дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Приготовление раствора Na_2SiO, с концентрацией кремния 100 мг/л. 107 мг двуокиси кремния сплавляют в платиновом тигле в 3 г смеси безводной соды Na_2CO_3 и буры $Na_2B_4O_7$, взятых в соотношении 2:1, при 900^oC в течение 15-20 мин до получения прозрачного сплава. После охлаждения сплав заливают горячей дистиллированной водой и количественно переносят раствор в полиэтиленовый стакан. Доливают горячей дистиллированной водой до 100 мл и оставляют на ночь, после чего добавляют 100 мл соляной кислоты HCI (1:3) и перемешивают. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доливают до метки на колбе дистиллированной водой. Полученному раствору приписывают концентрацию кремния, равную 100 мг/л.

2. Приготовление раствора Na_2SiO_3 с концентрацией кремния 20 мг/л. Пипеткой вместимостью 50 мл отбирают 50,0 мл раствора Na_2SiO_3 с концентрацией кремния 100 мг/л и помещают в мерную кол-

бу вместимостью 250 мл. Объем раствора доводят до метки на колбе. Полученному раствору приписывают концентрацию кремния, равную 20 мг/л.

3. Приготовление раствора молибдата аммонии. 12,5 г молибдата аммония растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе до 250 мл.

4. Приготовление раствора соляной кислоты, 5 моль/дм^3. 42 мл концентрированной соляной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 100 мл (**кислоту в воду!**).

5. Приготовление реакционной смеси. Смешивают 100 мл раствора соляной кислоты и 250 мл раствора молибдата аммония.

6. Приготовление раствора винной кислоты. 10 г винной кислоты растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и объем раствора доводят в мерной колбе до 100 мл.

Все растворы, приготовленные для определения кремния, хранят в полиэтиленовых склянках.

7. Установление градуировочной зависимости. В шесть мерных колб вместимостью 25 мл последовательно отбирают 1,25; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 мл раствора Na_2SiO_3с концентрацией кремния 20 мг/л и объем доводят дистиллированной водой до метки на колбе (объемы 1,25; 2,5; 5,0 мл отбирают пипеткой вместимостью 5 мл; объем 10,0 мл отбирают пипеткой вместимостью 10 мл; объем 15,0 мл отбирают пипеткой вместимостью 10 мл и 5 мл; объем 20,0 мл отбирают пипеткой вместимостью 20 мл).

Полученным растворам приписывают концентрации кремния, равные 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0 мг/л соответственно.

Каждый раствор количественно переносят в конические колбы вместимостью 100 мл, пипеткой вместимостью 5 мл приливают 3,5 мл реакционной смеси и через 10 мин добавляют 2,5 мл раствора винной кислоты. Смесь перемешивают и через 15 мин измеряют пропускание каждого градуировочного раствора на фотоколориметре в кювете с толщиной слоя 10 мм при светофильтре № 3 (λ-410 нм) относительно холостого раствора.

Холостой раствор готовят следующим образом: в коническую колбу вместимостью 100 мл отбирают 25,0 мл дистиллированной воды мерной колбой вместимостью *25* мл и пипеткой вместимостью 5 мл Приливают 3,5 мл реакционной смеси и через 10 мин добавляют 2,5 мл раствора винной кислоты. Смесь перемешивают.

Строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрации кремния в мг/л, а на оси ординат - измеренные значения пропускания раствора. Через полученные точки проводят кривую линию.

2. Проведение анализа:

1. Исследуемую пробы воды (25,0 мл) помещают в конические колбы вместимостью 100 мл (мутные пробы предварительно фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм).

2. Пипеткой на 5 мл приливают 3,5 мл реакционной смеси и через 10 мин добавляют 2,5 мл раствора винной кислоты.

3. Смесь перемешивают и измеряют светопропускание раствора на фотоколориметре в кювете с толщиной слоя 10 мм при λ=410 нм относительно холостого раствора. Одновременно производят определение пропускания исследуемой пробы воды без добавления реактивов.

4. Вычисляют вклад в пропускание раствора, обусловленный присутствием в исходной пробе кремния, по следующей формуле

$$\tau=\tau_1-\tau_2, \qquad (2.16)$$

где τ_1 – значение коэффициента пропускания раствора, полученного из исходной пробы воды в ходе определения;

τ_2 – значение коэффициента пропускания раствора исходной пробы воды.

5. Полученному по градуировочному графику значению пропускания раствора (оптической плотности) ставят в соответствие значение концентрации кремния в исходной пробе воды.

6. Результаты измерений заносятся в таблицу 2.30.

Таблица 2.30 – Форма записи результатов определения концентрации ионов кремния

Проба	Место отбора	Показания прибора	Содержание кремния. по градуировочному графику мг/л	Содержание кремниевого в исследуемой воде, мг/дм^3

7. Сделать выводы и предложить проект снижения количества кремния в воде.

Определение некоторых других важных показателей загрязнения воды

2.22 Определение концентрации фторид-ионов в пробах пресных природных вод, очищенных сточных вод, снега и льда ионометрическим методом (по РД 118.02.502)

Фтор в виде фторидов может содержаться в природных и грунтовых водах, что обусловлено его присутствием в составе некоторых почвообразующих (материнских) пород и минералов. Этот элемент может добавляться в питьевую воду в целях профилактики заболеваний кариесом. Однако избыточные количества фтора оказывают вредное воздействие на человека, вызывая разрушение зубной эмали. Кроме того, избыток фтора в организме осаждает кальций, что приводит к нарушениям кальциевого и фосфорного обмена. По этим причинам определение фтора в питьевой воде, а также грунтовых водах (например, воде колодцев и артезианских скважин) и воде водоемов хозяйственно-питьевого назначения является очень важным.

ПДК фтора в питьевой воде для разных климатических районов составляет от 0,7 до 1,5 мг/л, лимитирующий показатель вредности – санитарно-токсический.

Методика основана на измерении равновесного потенциала ионселективного электрода, погруженного в раствор определяемого иона. Потенциал измеряют относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Для регулирования ионной силы используют лимоннокислый буферный раствор, устраняющий посторонние влияния.

Цель работы – определить содержание фторид-ионов.

Отбор и хранение проб. Пробы воды объемом не менее 150 $см^3$ отбирают в полиэтиленовые бутыли, предварительно ополоснув их анализируемой водой. Анализ выполняют в день отбора проб или не позднее, чем через двое суток, при условии её хранения при 3...4°С.

Оборудование и реактивы:
– иономер;
– фторидселективный электрод;
– хлоридсеребряный электрод сравнения;

– весы лабораторные с погрешностью взвешивания не более ±0,0002 г по ГОСТ 24104-88;
– весы лабораторные технические с погрешностью взвешивания не более ±0,01 г;
– пипетки мерные вместимостью 1, 5, 10 $см^3$ по ГОСТ 20292–74;
– посуда мерная лабораторная стеклянная: колбы наливные – 100, 500 $см^3$, цилиндры − 50, 100, 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770-74;
– стаканы полиэтиленовые вместимостью 50 $см^3$;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
– бумага фильтровальная по ГОСТ 12026;
– натрий фтористый по ГОСТ 4463–76;
– раствор аммиака концентрированный по ГОСТ 3760–79;
– калий хлористый по ГОСТ 4234–77;
– натрий лимоннокислый ГОСТ 22280–76;
– аммоний азотнокислый по ГОСТ 4181–77;
– трилон Б по ГОСТ 10652–73.

Условия выполнения анализа.

1. Измерения на иономере проводят в режиме измерения потенциала без термокомпенсации.

2. Измерения проводят без перемешивания раствора.

3. Для каждой пробы выполняют два параллельных определения, включая процедуру отбора проб.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Приготовление основного раствора (ОР) с концентрацией фторид-иона 200,0 мг/$дм^3$. Натрий фтористый сушат при 105 ... 110°С до постоянной массы. На аналитических весах взвешивают 0,221 г натрия фтористого, количественно перенося в мерную колбу вместимостью 500,0 $см^3$, растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до метки бидистиллированной водой. Срок хранения ОР - 3 месяца.

2. Приготовление градуировочных растворов (ГР). В мерных колбах вместимостью 100,0 $см^3$ путем соответствующих разбавлений ОР бидистиллированной водой готовят серию ГР с концентрациями, представленными в таблице 2.31.

Таблица 2.31 - Приготовление градуировочных растворов

Градуировочный раствор		Разбавляемый раствор		
Код	Концентрация, мг/дм^3	Код	Концентрация, мг/дм^3	Объем, см^3
ГР-1	20,0	ОР	200,0	10,0
ГР-2	10,0	ОР	200,0	5,0
ГР-3	5,0	ОР	200,0	2,5
ГР-4	2,0	ОР	200,0	1,0
ГР-5	1,0	ГР-2	10,0	10,0
ГР-6	0,5	ГР-3	5,0	10,0
ГР-7	0,2	ГР-4	2,0	10,0

Примечание: градуировочный раствор готовят перед выполнением анализа.

3. Приготовление фонового раствора для регулирования ионной силы. На технических весах взвешивают 300 г натрия лимоннокислого, 100 г аммония азотнокислого, 3 г комплексона III (Трилона Б), растворяют в бидистиллированной воде при нагревании в термостойком мерном стакане на 1 дм^3 . После охлаждения раствор доводят до метки бидистиллированной водой в мерном цилиндре. Срок хранения не ограничен.

4. Приготовление растворов для регулирования pH.

1) 0,01 М раствор азотной кислоты: 1 см^3 концентрированной азотной кислоты разбавляют до 1 дм^3 бидистиллированной водой в мерном цилиндре.

2) 0,01 М раствор аммиака: 1 см^3 концентрированного раствора аммиака разбавляют до 1 дм^3 бидистиллированной водой в мерном цилиндре . Срок хранения не ограничен.

5. Приготовление насыщенного раствора калия хлористого для заполнения электрода сравнения. На технических весах взвешивают 30 г калия хлористого, растворяют при нагревании в 100 см^3 дистиллированной воды и охлаждают. Выпавшие кристаллы свидетельствуют о насыщенности раствора.

6. Построение градуировочного графика. Для построения градуировочного графика используются растворы с концентрациями фторид-иона. Измерения проводят в порядке возрастания концентрации. После каждого измерения электроды и термометр осушают фильтровальной бумагой. В мерные цилиндры вместимостью 50 см^3 последовательно вносят по 40 см^3 каждого из растворов ГР-7...ГР-1 и по 10 см^3 фонового раствора, перемешивают, переливают в стакан вместимостью 50 см^3 и измеряют значения равновесных потенциалов (Е), пред-

варительно фиксируя и, если нужно, регулируя температуру растворов. По полученным данным строят график зависимости Е от lgC на обычной масштабно-координатной бумаге либо зависимости Е от С на полулогарифмической масштабно-координатной бумаге.

2. Проведение анализа:

1. В мерный цилиндр вместимостью 50 $см^3$ вносят 40 $см^3$ пробы и 10 $см^3$ фонового раствора, перемешивают, переливают в стакан вместимостью 50 $см^3$, контролируют величину pH стеклянным электродом, доводя pH до 5,0–5,0, добавляя по каплям 0,01 М растворы азотной кислоты или аммиака (объемы добавленных растворов не должны превышать 1 $см^3$), контролируют и, если нужно, регулируют температуру раствора и измеряют значение равновесного потенциала. После каждого измерения электроды и термометр промывают дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой

2. Для каждой пробы проводят два параллельных определения.

3. В случае построения графика в координатах lgC−E для каждого результата измерения находят lgC по градуировочному графику и рассчитывают концентрацию фторид-иона. В случае построения графика в координатах С-Е концентрацию находят непосредственно по графику.

4. По двум параллельным определениям получают два значения концентрации (C^1 и C^2), рассчитывают среднее арифметическое: $C= (C^1+C^2)/2$. По среднему арифметическому значению концентрации рассчитывают абсолютную погрешность (Δ) по формуле

$$\Delta = 0{,}012 + 0{,}16 \cdot C \qquad (2.17)$$

Окончательный результат анализа представляют в виде $C \pm \Delta (P=0{,}95)$ мг/$дм^3$. Значение погрешности должно содержать одну значащую цифру.

5. Полученные результаты заносим в таблицу 2.32.

Таблица 2.32 – Результаты определения фторида в воде

Проба	Место отбора	Конрцентрация фторидов, С мг/$дм^3$			Результат анализа с учетом погрешности мг/$дм^3$
		C_1	C_2	$C_{ср}$	

6. Сделать выводы и составить проект по снижению концентрации фторид-ионов в воде.

2.23 Определение загрязненности водоемов нефтепродуктами, жирами и маслами

Нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных опасных веществ, загрязняющих поверхностные воды. Большие количества нефтепродуктов поступают в поверхностные воды при перевозке нефти водным путем, транспортировке по трубопроводам, со сточными водами предприятий нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, химической, металлургической и других отраслей промышленности, с хозяйственно-бытовыми водами. В результате протекающих в водоеме процессов (испарения, сорбции, биохимического и химического окисления и др.) концентрация нефтепродуктов может существенно снижаться, при этом изменяется их химический состав.

Нефтепродукты находятся в различных миграционных формах: растворенной, эмульгированной, сорбционной на твердых частицах взвесей и донных отложений, в виде пленки на поверхности воды. Обычно в момент поступления в водоем масса нефтепродуктов сосредоточена в пленке. По мере удаления от источников загрязнения либо с течением времени происходит перераспределение нефтепродуктов между основными формами.

Наличие нефтепродуктов отрицательно сказывается как на качестве воды, так и на состоянии водоема в целом, на флоре и фауне. В их присутствии вода приобретает специфический вкус и запах, изменяется ее цвет, pH, ухудшается газообмен с атмосферой, нарушаются процессы самоочищения водоема.

Предлагаемые методы определения относятся к визуальным, просты в исполнении и могут использоваться в полевых условиях (Денисова, 1999).

Цель работы – оценить степень загрязнения водоема нефтепродуктами и определить присутствие в пробе воды масел и жиров.

Ход работы

1. Определить степень загрязнения водоемов пленочной нефтью согласно таблице 2.33. Определение ведется визуально–описательно как показатель «плавающие примеси».

Таблица 2.33 – Определение загрязненности водоема нефтепродуктами

Внешний вид водоема	Балл
Отсутствие пленок и пятен	1
Незначительное присутствие отдельных пятен и серых пленок на поверхности воды	2
Хорошо различимые пятна и ирридирующие пленки на поверхности воды. Отдельные промазки нефти по берегам и прибрежной растительности	3
Большие нефтяные пятна покрывают значительную часть поверхности водоема. Берега и прибрежная растительность носят следы выброса нефтепродуктов	4
Поверхность водоема полностью покрыта нефтяной пленкой, видимой и во время волнения. Берега и прибрежные сооружения носят следы обильного выброса нефтепродуктов	5

2. Определить степень загрязнения водоема нефтепродуктами, выразив её в баллах.

3. Присутствие в пробе масел и жиров определяется с помощью кусочка камфары величиной с рисовое зерно. Для этого опускают камфару на поверхность пробы. В случае присутствия в пробе масел и жиров кусочек камфары остается на месте, при отсутствии – камфара быстро перемещается по поверхности жидкости.

4. Сделать выводы и составить проект снижения концентрации органических загрязнителей в водоемах.

2.24 Определение массовой концентрации нефтепродуктов в сточных водах методом ИК- спектрометрии

Метод заключается в выделении эмульгированных и растворенных нефтяных компонентов из воды экстракцией четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия, и количественном их определении по интенсивности поглощения С-Н связей в инфракрасной области спектра (ФР 1.31.2008.04409). Диапазон измерения от 0,05 до 1000,0 мг/дм^3.

Цель работы – определить массовую концентрацию нефтепродуктов в пробе сточных вод.

Отбор проб. При отборе должен быть исключен захват пленки нефтепродуктов с поверхности воды. Пробы воды отбирают в стеклянные бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Отобранные пробы не фильтруют. Пробы воды могут храниться при температуре от 15 до 25°С в течение 6 часов, а при температуре не выше 6°С – не более 24 часов. При невозможности проведения экстракции в указанный срок пробу консервируют добавлением смеси серной кислоты и четырёххлористого углерода, применяемого при анализе, из расчета 1–2 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 10–15 $см^3$ четырёххлористого углерода на 1 $дм^3$ пробы, и интенсивно перемешивают. Объём добавленного четырёххлористого углерода следует учитывать при экстракции. Законсервированные пробы можно хранить в плотно закрытой стеклянной емкости при температуре не выше 25°С в течение 5 суток, а при температуре не выше 6°С – в течение 1 месяца.

При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

– цель анализа, предполагаемые загрязнители;

– место, время отбора;

– номер пробы;

– должность, фамилию отбирающего пробу, дата.

Объем необходимой для анализа пробы составляет 0,5 $дм^3$.

Оборудование, материалы и реактивы:

– концертратомер КН-2м ИШВЖ. 010 ТУ;

– ГСО состава раствора НП (углеводородов) в четырёххлористом углероде 7822-2000;

– ГСО состава нефтепродуктов в водорастворимой матрице для контроля погрешности 7117-94;

– весы лабораторные, 2-го класса точности по ГОСТ 24104;

– пипетки мерные 2-2-5, 2-2-25 по ГОСТ 29227;

– колбы мерные с притертыми пробками 2-50-2 по ГОСТ 1770;

– пробирки мерные с притертыми пробками по ГОСТ 1770;

– цилиндры мерные вместимостью 10, 25, 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770;

– шкаф сушильный;

– печь муфельная;

– стаканы химические вместимостью 50 $см^3$ по ГОСТ 25336;

– стаканчик для взвешивания (бюкс) высокий по 1 ОСТ 25336;

– экстрактор ЭЛ-1;

– воронки делительные вместимостью 0,5-1 $дм^3$ по ГОСТ 25336;

– колонки хроматографические с внутренним диаметром 7 мм, длиной 200 мм;

– штатив для хроматографических колонок;

– сито с диаметром отверстий 0,16 мм;

– воронка лабораторная по ГОСТ 25336;

– эксикатор по ГОСТ 25336;

– стеклянные палочки длиной 12–15 см;

– бутыли из стекла вместимостью 0,5–1,0 $дм^3$ с притертыми пробками для отбора и хранения проб;

– четырёххлористый углерод, х.ч. по ГОСТ 20288;

– оксид алюминия по ГОСТ 8136;

– натрий сернокислый безводный, ч. по ГОСТ 4166;

– кислота серная, х.ч. по ГОСТ 4204;

– кислота азотная по ГОСТ 4461;

– вода дистиллированная по ГОСТ 6709;

– стекловолокно или стекловата по ГОСТ 10727;

– бумага универсальная индикаторная для измерения pH.

Ход работы

1. Пробу анализируемой воды полностью переносят в делительную воронку экстрактора, приливают разбавленную (1:9) серную кислоту до pH<2 (контролируют по индикаторной бумаге). Если проба воды была предварительно законсервирована, серную кислоту не добавляют. Сосуд, в котором находилась проба, тщательно ополаскивают 5 $см^3$ четырёххлористого углерода, затем выливают растворитель в делительную воронку.

2. Прибавляют туда ещё 25 $см^3$ четырёххлористого углерода (с учетом консервации общий объём четырёххлористого углерода в делительной воронке должен быть 30 $см^3$).

3. Выполняют экстракцию с помощью экстрактора не менее 5 минут при скорости вращения мешалки около 2500 об./мин, при этом необходимо следить, чтобы экстрагент равномерно распределялся во всей толще пробы воды.

4. Затем пробу воды отстаивают в течение 10–15 минут для расслоения водной и органической фаз. После расслоения фаз нижний слой (экстракт) сливают в стаканчик и подвергают обработке согласно п. 6. или оставляют на хранение.

5. После отделения экстракта объём анализируемой пробы воды измеряют мерным цилиндром.

6. Обработка экстракта. Экстракт сушат безводным сульфатом натрия (из расчета не менее 6 г сульфата натрия на 30 $см^3$ экстракта), добавляя его в стаканчик небольшими порциями при перемешивании содержимого стеклянной палочкой в течение 10 минут. Если образовалась стойкая эмульсия водно-органической фазы, то экстракт с безводным сульфатом натрия выдерживают ещё несколько минут, пока он не станет прозрачным. После завершения процесса осушки экстракт сливают в емкость с притертой пробкой. В подготовленную хроматографическую колонку наливают 3 $см^3$ четырёххлористого углерода для смачивания. Как только четырёххлористый углерод впитается в оксид алюминия, пропускают экстракт через хроматографическую колонку. Необходимо следить, чтобы уровень жидкости не опускался ниже верхнего слоя оксида алюминия. Первые 3 $см^3$ элюата отбрасывают, а оставшуюся часть элюата собирают в колбу с притертой пробкой.

7. Проведение измерений. Измерительную кювету предварительно ополаскивают небольшим количеством элюата, а затем заполняют им кювету. В режиме «НЕФТЕПРОДУКТЫ» устанавливают кювету в концентратомер и измеряют массовую концентрацию нефтепродуктов в элюате, считывая показания прибора. Одновременно с анализом серии проб выполняют определение массовой концентрации нефтепродуктов в холостой пробе. Для этого берут 0,5 $дм^3$ дистиллированной воды и пропускают её через все стадии пробоподготовки. Результаты анализа холостой пробы используют при расчете концентрации нефтепродуктов.

Обработка результатов.

1. Массовую концентрацию нефтепродуктов X (мг/$дм^3$) в пробе анализируемой воды рассчитывают по формуле

$$X = \frac{X_{изм} V_{эк} \cdot K}{V} - X_{хол}, \qquad (2.18)$$

где $X_{изм}$ – результат измерения массовой концентрации нефтепродуктов в элюате на концентратомере, мг/дм^3;

$V_{эк}$ – объем четыреххлористого углерода, использованного для проведения экстракции ($V_{эк}$=30 см^3);

V – объем исходной пробы, см^3

$X_{хол}$ – результат измерения массовой концентрации нефтепродуктов в холостой пробе, мг/дм^3.

K – коэффициент разбавления, т.е. соотношение объемов мерной колбы и аликвоты элюата.

По результатам измерения массовой концентрации нефтепродуктов в пробе воды принимают среднее арифметическое значение двух результатов параллельных определениях ($\overline{X}$), мг/дм^3.

Результат измерения ($\overline{X}$) мг/дм^3 в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде $\overline{X}\pm\Delta$, P=0,95, где $\Delta=0{,}01\cdot\delta\cdot\overline{X}$ ($\overline{X}$ – массовая концентрация нефтепродуктов в пробе). Значения приведены в таблице 2.34.

Таблица 2.34 – Погрешность результатов измерения

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ± δ%
Свыше 0,05 до 0,1 вкл.	40
Свыше 0,1 до 0,5 вкл.	35
Свыше 0,5 до 50 вкл.	25
Свыше 50 до 100 вкл.	12
Свыше 100 до 1000 вкл.	10

2. Результаты анализа записывают в таблицу 2.35.

Таблица 2.35 – Форма записи результатов анализа

Место отбора	$X_{изм}$, мг/дм^3	$V_{эк}$, см^3	V, см^3	$X_{хол}$, мг/дм^3

3. Сделать выводы и разработать проект снижения содержания нефтепродуктов в сточных водах.

Методы определения водных организмов

2.25 Определение содержания зоопланктона в водоеме

Зоопланктон (от греч. *zoon* - животное и *planktos* - парящий) представляет собой группу водных животных организмов, которые ведут свободноплавающий образ жизни, взвешены в толще воды и не зависимы от твердого субстрата как опорного элемента. Эти организмы не могут противостоять даже слабым течениям, а их активные перемещения происходят в относительно небольших пределах. Зоопланктон показателен как индикатор эвтрофирования и загрязнения водоемов (Денисова, 1994).

Цель работы – определить качественный и количественный состав зоопланктона в водоеме.

Оборудование, материалы и реактивы:
– планктонная сеть Апштейна;
– счетная камера Богорова;
– литровая кружка или 5-литровое ведро;
– стеклянные банки или бутылки, вместимостью 0,1–0,5 л;
– микроскоп;
– пипетка;
– покровные стекла;
– предметные стекла;
– 96%-ный спирт.

Метод отбора проб зоопланктона. Процеживают 50–100 л воды, взятой сосудом определенной вместимости (литровая кружка, 5-литровое ведро), через планктонную сеть Апштейна (мельничный газ № 64–77). Содержимое ее отфильтровывают и, после ослабления зажима на резиновой трубке, разливают в стеклянные банки или бутылки. Пробу зоопланктона фиксируют 96%-ным спиртом. Спирт приливают в пробу с таким расчетом, чтобы его концентрацию привести к 70%. Пробы снабжаются этикеткой.

Ход работы
1. Пробу переносят в цилиндр, определяют ее объем.

2. Пробу в цилиндре отстаивают не менее 1 часа, пока практически весь зоопланктон не осядет на дно сосуда.

3. Определяют биомассу зоопланктона.

1. По делениям мерного сосуда (цилиндра) определяется сырой объем.

2. Зная объем зоопланктона и приняв его плотность за единицу, определяют сырую массу зоопланктона.

Пример расчета: деления мерного сосуда показали 1 мл зоопланктона – следовательно, сырая масса зоопланктона 1 г. Далее расчет делается на биомассу зоопланктона в 1 л или в 1 $м^3$ (1000 л). Например, общий объем пробы – 100 мл. Масса зоопланктона в этой пробе – 1 г. Масса зоопланктона в 1 л определяется из пропорции: 0,1л – 1 г зоопланктона, 1 л – x г зоопланктона, $x = 1 \times 1/0{,}1 = 10$ г.

Масса зоопланктона в 1 $м^3$ – 10 г × 1000 л = 10000 г/$м^3$.

4. Данные о массе зоопланктона заносят в таблицу 2.36.

Таблица 2.36 – Масса зоопланктона водоема

№ пробы	Объем пробы, мл	Объем зоопланктона в пробе, мл	Масса зоопланктона в пробе, г	Биомасса зоопланктона, г/$м^3$ (сырой вес)

5. Определяют групповой и численный состав зоопланктона.

1. Пробу выливают в круглодонную колбу и равномерно взбалтывают.

2. Градуированной пипеткой на 10 мл с достаточно широким диаметром (желательно 10 мм), предварительно отрезав нижнюю оттянутую ее часть, не допуская оседания организмов на дно, отбирают порцию пробы.

3. Часть пробы, взятую градуированной пипеткой, выливают в камеру Богорова и в ней под микроскопом определяют группы организмов и просчитывают их число.

4. Количество организмов в порциях пересчитывается на весь объем пробы.

5. От определения количества организмов в пробе переходят к определению численности (количество организмов в 1 $м^3$) зоопланктона.

Расчет проводят по формуле

$$x = 1000\, n / v, \qquad (2.19)$$

где x – количество организмов в 1 м^3 воды, экз./м^3;
n – количество организмов в пробе, экз.;
v – объем воды, процеженной через сеть, л.

6. Данные заносят в таблицу 2.37.

Таблица 2.37 – Характеристика зоопланктона водоема

Наименование группы организмов	Число видов	Количество особей в пробе	Количество особей в 1 м^3	Количество особей в 1 л

7. Сделать вывод и разработать проект поддержания продуктивности зоопланктона в водоеме.

2.26 Определение содержания зообентоса в водоеме

Зообентос (от греч. zoon – животное и benthos – глубина) – совокупность животных, обитающих на дне морских и пресных водоёмов. Донные беспозвоночные в основном ведут осёдлый образ жизни, поэтому состояние зообентоса четко характеризует не только экологическое состояние водоема или водотока в целом, но и конкретных его участков. Зообентос наиболее стабилен в пространстве и времени, и его характеристики преимущественно определяются общим состоянием среды (Денисова, 1999).

Цель работы – определить качественный и количественный состав зообентоса в водоеме.

Оборудование, материалы и реактивы:
– драга;
– водный сачок;
– пинцет;
– пипетка;
– таз;
– мелкая тарелка (половина поверхности дна окрашена в белый цвет, другая половина – в черный);
– чашки Петри;
– весы;

– микроскоп;
– фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76;
– миллиметровая бумага;
– стеклянная банка с крышкой;
− 96%-ный спирт.

Метод отбора проб зообентоса. Донное население собирают с помощью драги (металлическая рама 35см×3,5 см, к которой с одной стороны прикреплен мешок из капроновой ткани или канвы, с другой – трос для протягивания драги по дну водоема). Драгу протягивают по дну в течение 3–5 мин, после чего вместе с содержимым поднимают, грунт и мелкие частицы отмывают, а материал переносят в тазы и разбирают.

Ход работы

1. Грунт помещают в таз и промывают. Если материал собирался с камней, коряг или вместе с ними, то после предварительного отделения от субстрата – пинцетом или струей воды – он сливается из таза в водный сачок. Содержимое сачка опускают в водоем (но так, чтобы вода не попала в сачок сверху) и промывают несколько раз.

2. Промытый материал выкладывают в тарелку, половина дна которой черная, а вторая половина белая. Из тарелки животных вылавливают пинцетом, наиболее мелких – пипеткой и помещают в стеклянную банку с крышкой, снабжая этикеткой.

3. В банку для фиксации зообентосных организмов добавляют небольшое количество 96%-ного спирта.

4. Разборку производят в чашках Петри и контролируют под микроскопом. Для качественного и количественного анализа проб используют чашку Петри, расчерченную на квадраты или застеленную миллиметровой бумагой.

5. Определяют групповую принадлежность собранных организмов (класс, отряд, род, вид).

6. Подсчитывают количество особей каждого вида, общее число особей каждой группы и число особей всех групп, вместе взятых.

7. Взвешивают особей каждой группы и рассчитывают массу по каждой группе и общую массу животных пробы. Взвешивание проводят после подсушки материала на фильтровальной бумаге. Сырая масса пересчитывается на сухую (сухая масса водных животных составляет 20% от сырой).

8. Данные по итогам исследований заносят в таблицу 2.38.

Таблица 2.38 – Учет зообентоса в пробе

№ п/п	Название группы организмов	Число экземпляров в пробе	Масса особей группы, г	Средняя масса особи, г

9. Сделать вывод и разработать проект поддержания продуктивности зообентоса в водоеме.

2.27 Определение общей численности микроорганизмов в речной воде методом прямого счета под микроскопом

Вода является естественной средой обитания многих микробов. Численность микроорганизмов в воде зависит от содержания органического вещества, расположения и степени загрязненности водоема, скорости течения воды, температуры окружающей среды, времени года и т.д.

Бактерии участвуют в общем круговороте веществ в водоемах, являются активными участниками процесса самоочищения. Микробные сообщества водных систем являются одними из наиболее информативных структурных единиц экосистем, способных быстро реагировать на смену экологических условий (Романенко, Кузнецов, 1074).

Используются различные методы изучения микробных сообществ водных систем.

Метод прямого счета микроорганизмов был впервые предложен А.С. Разумовым. Сущность метода заключается в концентрации бактерий на мембранных фильтрах, последующем окрашивании их красителем эритрозином и микроскопировании. Этот метод используется в том случае, если необходимо дать быструю санитарную оценку воды: при оценке естественного процесса самоочищения водоема, при оценке эффективности работы очистных сооружений и т. д.

Метод отбора проб. Отбор проб воды производят на глубине 10-15 см от поверхности воды и на таком же расстоянии от дна при малой глубине водоема. **Консервация проб недопустима.**

Цель работы - определить количество микроорганизмов в природной речной воде.

Оборудование, материалы, реактивы:

– микроскоп;
– спиртовка;
– прибор для мембранной фильтрации воды;
– мембранные фильтры диаметром 35 мм с диаметром пор 0,3-0,7 мкм
– чашки Петри;
– микрометр:
– иммерсионная система;
– спирт гидролизный;
– раствор карболового эритрозина (краситель);
– бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

Ход работы

1. Подготовить мембранные фильтры (прокипятить), установить их в прибор и профильтровать 10-50 мл речной воды.

2. Фильтры с осевшими на них микроорганизмами, высушивают, помещая на фильтровальную бумагу в чашках Петри и в сушильном шкафу, а затем окрашивают карболовым эритрозином (5 г эритрозина на 100 мл 5% раствора фенола). При окрашивании фильтры кладут нижней поверхностью в чашки Петри на фильтровальную бумагу, предварительно смоченную эритрозином, и выдерживают в течение 60 мин с закрытой крышкой.

3. Затем краситель отмывают с фильтров. Для этого помещают их на фильтровальную бумагу, смоченную дистиллированной водой. Необходимо 3-5 раз менять фильтровальную бумагу, до прекращения ее окрашивания фильтром.

4. Мембранный фильтр с окрашенными микроорганизмами высушивают и помещают на предметное стекло, предварительно капнув каплю на предметное стекло и на фильтр, который накрывают тонким покровным стеклом и микроскопируют с иммерсионным объективом.

5. В окуляр вкладывают микрометр, разделенный на мелкие квадраты. Подсчитывают микроорганизмы в 20 полях зрения.

Обработка результатов:

1. Расчет общего количества бактерий в 1 мл ведется по формуле

$$X = \frac{S \cdot N \cdot 10^6}{S_1 \cdot V}, \qquad (2.20)$$

где S _ – фильтрующая площадь (мм);
N – среднее количество бактерий в одном квадрате;
10^6 – переводной коэффициент квадратных миллиметров в квадратные микрометры;
S_1 – площадь квадрата окулярного микрометра (мкм^2);
V – объем профильтрованной воды, мл.

2. Данные по итогам исследований заносят в таблицу 3.39.

Таблица 3.39 – Общая численность микроорганизмов в воде

Название водоема	Место отбора	Глубина отбора, см	Среднее число бактерий в одном квадрате	Площадь (S), мм^2	Объем профильт-рованной воды, мл	Общее количество бактерий в 1 мл

3. Сделать вывод и разработать проект улучшения санитарного состояния воды в водоеме.

Рекомендации по улучшению физико-химических свойств воды

По цели очистки методы подразделяют на следующие:

а) улучшающие органолептические свойства воды, т.е. свойства, воспринимаемые органами чувств человека: запах, привкус, окраска, мутность, температура, наличие пленки и др.;

б) обеспечивающие ее эпидемиологическую безопасность;

в) методы кондиционирования подземных вод;

г) улучшающие ее газовый состав после удаления сероводорода, кислорода, метана, свободной углекислоты и других веществ;

д) направленные на извлечение трудноокисляемой органики, вредных продуктов, образующихся попутно при обработке воды с помощью проведения процессов обратного осмоса, биосорбции, нанофильтрации и других.

К методам, улучшающим органолептические свойства воды, относят:

1) осветление,

2) обесцвечивание,

3) дезодорацию.

Осветление воды предполагает удаление из нее взвешенных и коллоидных веществ. Осветление и обесцвечивание воды проводят с помощью метода коагуляции, заключающегося в добавлении в воду химического реагента (коагулянта) с целью дестабилизации взвешенных коллоидных частиц и последующего хлопьеоброзования; методов отстаивания и фильтрации, заключающихся в удалении взвешенного вещества из массы путем пропускания воды через слой пористого материала или через сетки с подходящим размером отверстий.

Эпидемиологическую безопасность воды обеспечивают с помощью методов:

1) хлорирования,

2) озонирования,

3) электроимпульсной обработки,

4) ультрафиолетового облучения.

В ходе предварительного хлорирования воды в нее добавляется хлор с целью прекращения роста бактерий, растений или животных организмов, окисления органического вещества, содействия флокуляции или уменьшения запаха. Метод электроимпульсной обработки основан на совместном действии природных окислителей (озон, радикалы $OH^{\cdot}$, атомарный кислород и т.д.), УФ-излучения и электрокоагулянта, генерируемых в водо-воздушном потоке. Метод ультрафиолетового облучения основан на использовании ультрафиолетовых лучей для обеззараживания воды.

Более эффективным и экологически чистым является метод озонирования воды. Озонирование предполагает добавление озона к воде или сточным водам с целью дезинфекции, окисления органического вещества либо удаления неприятного вкуса или запаха.

К методам кондиционирования подземных вод относятся:

1) умягчение,

2) обессоливание,

3) опреснение,

4) дегазация,

5) обезжелезивание,

6) деманганация,

7) фторирование,

8) обесфторивание,

9) обескремнивание и некоторые другие методы.

Умягчение воды имеет целью снижение жесткости воды посредством удаления из нее ионов кальция и магния.

Опреснение может осуществляться перегонкой соленой воды в опреснителях с последующей конденсацией пара, вымораживанием и другими способами.

К специальным методам улучшения качества воды относятся фторирование, обесфторивание, обезжелезивание, дезодорация и др.

ЛИТЕРАТУРА

Белюченко И.С. Введение в экологический мониторинг. – Краснодар, 2011. – 297 с.

Белюченко И.С., Гукалов В.Н., Мамась Н.Н., Мельник О.А., Петух Ю.Ю., Попок Л.Б., Ткаченко Л.Н., Терещенко Е.В. Методическое пособие для проведения полевых и лабораторных занятий по экологическому мониторингу – Краснодар: КубГАУ, 2010. – 49 с.

Белюченко И.С., Мамась Н.Н., Мельник О.А., Петух Ю.Ю., Терещенко Е.В., Ткаченко Л.Н. Методическое пособие для проведения лабораторных и полевых занятий по изучению качества воды по общей экологии и экологическому мониторингу (методы сравнительной экологии при изучении состояния водных систем) – Краснодар: КубГАУ, 2010. – 55 с.

Белюченко И.С., Мельник О.А., Петух Ю.Ю., Попок Л.Б., Терещенко Е.В., Ткаченко Л.Н. Методическое пособие по статистической обработке данных экологического мониторинга. – Краснодар: КубГАУ, 2010. – 60 с.

Белюченко И.С., Попок Л.Б. Практикум по экологии. – Краснодар, 2010. – 293 с.

ГОСТ 1030-81. Вода хозяйственно-питьевого назначения. Полевые методы анализа.

ГОСТ 17.1.05-77. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.

ГОСТ 24481. Вода питьевая. Отбор проб.

ГОСТ 3351-74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности.

ГОСТ 4979. Вода хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения. Отбор, хранение и транспортирование проб.

Денисова С.И. Полевая практика по экологии. – Минск «Універсітэцкае», 1999. − 120 с.

Заварзин Г.А. Лекции по природоведческой микробиологии / Отв. ред. Н.Н. Колотилова; Ин-т микробиологии. – М.: Наука, 2004. – 348 с.

Романенко В.И., Кузнецов С.И. Экология микроорганизмов пресных водоемов. Лабораторное руководство. – Л.: Наука, 1974. − 194 с.

ИСО 7027:1990. Качество воды. Определение мутности.

ИСО 5667-2 Качество воды. Отбор проб. Часть 2. Руководство по методам отбора проб.

МУ 52.24.5−83 Методические указания определения концентрации ионов кремния в поверхностных водах фотометрическим методом.

Муравьев А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. – СПб.: « Крисмас+», 2004. − 248 с.

РД 118.02.3 Методика выполнения измерений содержания общего фосфора в сточных водах.

РД 118.02.7-88 Методика выполнения измерений содержания взвешенных веществ в сточных водах.

РД 118.02.8-88 Методика выполнения измерений содержания сухого остатка (растворенных веществ) в сточных водах.

РД 118.02.9−88 Методика выполнения измерений содержания фосфатов в сточных водах.

РД 118.02.10−88 Методика выполнения измерений содержания сульфатов в сточных водах.

РД 52.24.33−86 Методические указания по выполнению измерений массовой концентрации фосфора фосфатов в пробах природных вод фотометрическим методом.

РД 52.24.57−88 Методические указания по выполнению измерений массовой концентрации сульфатов в природных водах турбидиметрическим методом.

РД 52.24.395-2007 Жесткость воды. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б.

ФР 1.131.2008.04409 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в сточных водах методом ИК-спектрофотометрии на концентратомере КН-2м.

3. МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ РАСТЕНИЙ

Первая и самая важная функция устойчивого развития сельского хозяйства – это обеспечение продуктами питания населения. Большая часть экономистов считает, что пищевые запасы могут удовлетворить прогнозируемые потребности растущего населения, но устойчивое развитие требует, чтобы удовлетворение одновременно не разрушало и природную окружающую среду (Белюченко, 2011; Белюченко, Попок, 2010).

Экологическое сельское хозяйство является перспективной формой хозяйствования, при которой определяющим является сохранение естественных основ жизни. Это один из важнейших путей сохранения экосистем в условиях интенсификации сельскохозяйственного производства, наиболее полной реализации конкурентных преимуществ в аграрном производстве. Экологическое сельское хозяйство включает в себя производство экологически безопасной продукции. Экологически безопасная продукция содержит только свойственный ей набор веществ и соединений, при этом содержание вредных примесей в ней не должно превышать предельно допустимых концентраций (ПДК), данная продукция не оказывает негативного влияния на здоровье человека, животных и состояние окружающей среды, соответствует установленным требованиям ГОСТ и СанПин.

Физико-химические методы анализа состояния растений позволяет решить следующие задачи:

1. Определить содержание основных биокомпонентов в растительных кормах: белков, жиров, углеводов, витаминов, алкалоидов и соответствие их содержания принятым нормам и стандартам.

2. Произвести диагностику обеспеченности растений питательными веществами.

3. Оценить меру пригодности растений для потребителя (содержание в продукции нитратов, тяжёлых металлов, алкалоидов, токсикантов).

4. Исследовать трансформацию макро- и микроэлементов в системе почва – растение – удобрения при различных режимах выращивания растений

Подготовка образцов растений к анализу

3.1 Правила отбора репрезентативных проб растительного материала

При отборе растительного материала необходимо учитывать следующее условие – анализируемые образцы растений должны наиболее полно отражать их биологическое состояние, т.е. быть репрезентативными для исследуемой территории (поля агроландшафта, опытной делянки, вегетационного сосуда). При этом учитывают макро- и микрорельеф территории, гидротермические условия, тип почвы, на которой произрастают растения, равномерное распределение растений на территории, густоту их стояния, биологические особенности и другие факторы развития растений. Пробы растений отбираются в сухую погоду, в утренние часы, после высыхания росы. При изучении процессов обмена веществ в растениях в динамике эти часы соблюдаются в течение всего вегетационного периода (Белюченко, Гукалов и др., 2010).

Для культур сплошного сева (пшеница, овёс, ячмень, травы и др.) на опытном участке выделяются равномерно 5–6 площадок размером 0,25–1,00 м^2, растения с площадки скашиваются на высоте 3–5 см. Общий объём взятого материала составляет объединенную пробу. После тщательного усреднения этой пробы отбирают средний образец массой 1 кг. Проводят взвешивание средней пробы, а затем разбор по ботаническому составу, учёт сорняков, больных растений, которые исключают из состава пробы. Проводят также разделение растений на органы с весовым учетом в пробе стеблей, листьев, колосьев. Молодые растения от всходов до кущения обычно не дифференцируют по органам и фиксируют целиком. В вегетационных сосудах пробы этих растений отбираются следующим образом: из каждого сосуда берётся равное количество растений или из 2–3 сосудов каждого варианта растения срезаются полностью, первый прием используют чаще (Белюченко и др., 2010).

Для культур пропашных, особенно высокостебельных, таких как кукуруза, подсолнечник и т.д., объединенную пробу составляют из 10–20 растений средней величины, взятых по диагонали поля агроландшафта, делянки или поочередно в несмежных рядах. При отборе корнеплодов выкапывают 10–20 растений средней величины, очищают от

почвы, подсушивают, взвешивают, отделяют надземные органы и взвешивают корнеплоды. По состоянию этих компонентов определяют структуру урожая. Среднюю пробу для пропашных культур составляют с учётом размера клубней, початков, корзинок и т.п. Для этого материал сортируют визуально на большие, средние, малые и, соответственно долевому их участию, составляют средний образец. У высокостебельных культур проба может усредняться за счет продольного расчленения всего растения от верхушки до основания.

В производственных условиях пробы зерна, муки, гранулированных кормов, силоса, сенажа, соломы, овощных, плодовых, ягодных культур отбирают из больших объемов пробоотборниками в соответствии с инструкциями отраслевых стандартов (см. специальную литературу) или ГОСТов. Критерием оценки правильного отбора пробы является сходимость результатов биометрического и химического анализов при параллельных определениях.

Задание

1. Начертить карту-схему с указанием места отбора растительного материала.
2. Провести весовой учет состава растительной пробы: доля листьев, стеблей, зерен.
3. Для зерновых культур определить массу 1000 семян.

3.2 Определение биометрических параметров растений (на примере пшеницы)

К биометрическим параметрам растений пшеницы относятся количество стеблей в растении, их высота, длина корня, число листьев, длина колоса, количество колосков в колосе, а также биологическая масса всего растения и его частей.

Цель работы – определить биометрические параметры растений озимой пшеницы в конце их вегетации.

Оборудование и материалы:

– линейка;
– ножницы;
– лабораторные весы.

Ход работы

1. В отобранных растениях подсчитывают количество побегов, листьев, колосьев.

2. При помощи линейки измеряют длину побега, корня и колоса.

3. Ножницами отделяют составные органы растения (корень, стебель, колос) и взвешивают их для определения биомассы растения.

4. Отделяют зерно от шелухи, подсчитывают количество зерен в колосе и взвешивают их на лабораторных весах.

5. Определяют массу 1000 зерен как один из важнейших показателей, характеризующих урожайность культуры в промышленных условиях.

6. Все данные биометрических параметров заносят в таблицу 3.1.

Таблица 3.1 – Биометрические параметры растений пшеницы

Исследуемый участок (поле)	№ пробной площадки	Площадь пробной площадки, $м^2$	Кол-во растений, экз./$м^2$	Количество, шт./растение			Длина, см.			Кол-во зерен в колосе, шт.	Биомасса растения, г			Масса 1000 зерен, г
				побегов	листьев	колосьев	корня	побега	колоса		корня	стебля	колоса	

7. Сделать вывод и составить проект оптимизации урожая зерна озимой пшеницы.

3.3 Подготовка растительного материала к химическому анализу

Для химического анализа растительный материал используют в свежем или воздушно-сухом состоянии. В свежем растительном материале при естественной влажности проводят определение водорастворимых форм белков, углеводов, ферментов, калия, фосфора, содержания нитратов и нитритов и др. элементов и веществ. В фиксированных воздушно-сухих образцах определяют все макроэлементы, т.е. зольный состав растений, общее содержание белков, углеводов, жиров, клетчатки, пектиновых веществ. Высушивание растительных образцов до абсолютно сухого веса для проведения анализа недопустимо, так

как нарушаются растворимость и физико-химические свойства многих органических соединений, происходит необратимая денатурация белков.

При анализе технологических свойств любых объектов, в том числе зерна, соломки льна, допускается сушка при температуре не более 30°С. Повышенные температуры изменяют свойства белково-углеводных комплексов в растениях и искажают результаты определения.

Фиксация растительного материала. Сохранение органических и зольных веществ в растительных пробах в количествах, близких к их естественному состоянию, осуществляется за счёт фиксации. В настоящее время применяется температурная фиксация или воздушная сушка, при которой растительные ферменты сохраняются в активном состоянии, а белки не денатурируют

Температурная фиксация растительного материала проводится в сушильном шкафу, лучше с принудительной вентиляцией. Растительный материал помещают в пакеты из плотной бумаги типа «крафт» и загружают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до 105–110°С. После загрузки выдерживают температуру 90–95°С в течение 10–20 мин в зависимости от свойств растительного материала. При такой температурной обработке за счёт паров воды происходит инактивация растительных ферментов (Федорова, Никольская, 2001).

Окончание фиксации проверяют следующим образом: вынимают из шкафа образцы, разворачивают – растительный материал должен быть влажным и вялым при этом он должен сохранить свою окраску, т.е. не пожелтеть. Дальнейшее высушивание пробы проводят при доступе воздуха в открытых пакетах при температуре 50–60°С в течение 3–4 ч. Превышать указанные интервалы температуры и времени не следует. Длительное нагревание при высокой температуре приводит к термическому разложению многих азотсодержащих веществ и карамелизации углеводов растительной массы.

Растительные образцы с большим содержанием воды: корнеплоды, фрукты, ягоды и т.п. – разделяют на сегменты так, чтобы в анализ попали периферийные и центральные части плода. Набор сегментов для пробы составляют из сегментов больших, средних и маленьких плодов или клубней в соответствующем соотношении их в урожае. Сегменты средней пробы измельчают и фиксируют в эмалированных

кюветах. Если образцы объёмны, то надземную часть растений (листья, стебли, цветы) непосредственно перед фиксацией измельчают ножом или ножницами и быстро закрывают в пакеты.

Если в образцах предполагается определение только набора химических элементов, их можно не фиксировать, а высушить при комнатной температуре. Однако высушивание растительного материала лучше провести в термостате при температуре 40–60°С, так как при комнатной температуре возможно загнивание массы и загрязнение пылевыми частицами. Не подвергают температурной фиксации образцы зерна и семян, их высушивают при температуре не выше 30°С.

Размол растительных образцов и их хранение. Размол растений проводят в воздушно-сухом состоянии. Скорость размола увеличивается, если образцы предварительно подсушиваются в термостате. Отсутствие в них гигроскопической влаги определяется визуально: хрупкие, легко разламывающиеся в руках стебли и листья – наиболее пригодный материал для размола. Образцы для размола можно предварительно измельчить ножницами. Для размола объёмных образцов, весом более 30 г используют лабораторные мельницы, для размола небольших проб используют бытовые кофемолки. При очень малых количествах растительные пробы можно измельчить в фарфоровой ступке с последующим пропусканием материала через сито.

Измельчённый материал просеивается через сито. Диаметр отверстий зависит от специфики анализа: от 1 до 0,25 мм. Если в анализе не оговаривается особо тонкий помол материала, то берут сито с диаметром ячейки 1 мм. Часть материала, не прошедшая через сито, повторно измельчается на мельнице или в ступке. «Отброс» растительного материала не допускается, так как это изменяет состав средней пробы. Например, при размоле зерна на сите остаются отруби, которые с трудом измельчаются и не проходят через сито с первого просеивания. «Отброс» отрубей приводит к грубым ошибкам при анализе, в результате анализируется мука грубого помола (в основном эндосперм), а не целое зерно.

После размола каждого образца рабочие органы мельницы и рабочую емкость тщательно очищают ёршиком и сухой хлопчатобумажной тканью. Только после этого приступают к размолу следующего образца.

При большом объёме размолотых образцов можно снизить объём, перейдя от средней лабораторной пробы к средней аналитической, вес последней составляет 10–50 г, а для зерна – не менее 100 г. Отбор производится методом квартования. Лабораторная проба равномерно распределяется на бумаге или стекле в виде круга или квадрата. Шпателем делится на мелкие квадратики (2–3 см) или сегменты. Материал из несмежных квадратиков отбирается в аналитическую пробу.

Задание

1. Коротко описать процесс фиксации растительного материала и выполнить его в лаборатории.

2. Описать процесс хранения растительных образцов и выполнить эту работу в лаборатории.

3.4 Определение содержания влаги и сухого вещества в растительном материале

Степень оводненности растений является одним из существенных показателей их водного режима. С содержанием воды связаны концентрация клеточного сока, водный потенциал отдельных органов растения, отношение его к почвенной и атмосферной засухе. Определение содержания воды в листьях дает возможность выяснить эколого-физиологические особенности растений, вскрыть механизмы их адаптации к условиям среды.

Содержание влаги в растительных тканях обычно вычисляют в процентах от их сухой или сырой массы. В листьях большинства растений средней полосы в зависимости от погодных условий и этапов онтогенеза содержится 65–82% воды от сырой массы. Различные по засухоустойчивости растения отличаются характером водного обмена. Влаголюбивые виды и сорта имеют высокое содержание воды при достаточном количестве ее в почве, но быстро теряют воду при понижении влажности почвы. У более устойчивых к засухе форм содержание влаги в растениях, как правило, ниже, но ее количество более устойчиво.

Принцип метода основан на том, что при высушивании сырого растительного материала в сушильном шкафу при температуре 105^{o}C из него удаляется свободная, слабосвязанная и прочносвязанная (гиг-

роскопическая) влага. Количество испарившейся влаги или изменение массы растительного материала устанавливают взвешиванием на аналитических весах.

Цель работы – определить содержание влаги и сухого вещества в листьях.

Оборудование и материалы:
– аналитические весы;
– сушильный шкаф;
– бюксы;
– эксикатор;
– щипцы;
– растения сельскохозяйственных культур.

Условия проведения анализа. Количество воды и сухого вещества в листьях определяют весовым методом. Опыт ставят в двух вариантах, для которых используют листья верхнего и нижнего ярусов. Берут только нормально развитые, зеленые, не имеющие явных следов повреждения и подсыхания листья. Каждое определение проводят в 3-кратной повторности при навеске сырых листьев не менее 5 г.

Подготовка аналитических проб растительного материала: отобранные части плодов (без семян и косточек), овощей, клубней, кочанов измельчают любым доступным способом – в гомогенизаторе, на терке, ножом, ножницами и равномерно распределяют по площади неглубоких фарфоровых или пластмассовых лотков на листах пластмассы и оргстекла. Шпателем небольшими порциями из разных мест отбирают измельченное вещество массой 5-7 г в бюксы (около 2/3 объема).

При работе необходимо соблюдать следующие правила:

1. Сырой материал должен лежать в бюксе рыхло.
2. Нельзя держать его в шкафу без перерыва дольше 5 часов.
3. Бюкс с навеской нужно ставить в нагретый до 105°С шкаф.

Ход работы

1. Бюкс с подготовленным растительным материалом взвешивают при закрытой крышке на аналитических весах, ставят на 5 ч в шкаф, нагретый до 105°С. В процессе взвешивания содержимое бюкса перемешивают стеклянной палочкой.

2. После 5-часового высушивания крышки бюксов закрывают, помещают в эксикатор и после охлаждения взвешивают на аналитических весах.

3. После первого взвешивания содержимое бюксов перемешивают и вновь сушат в течение 1-2 часов при температуре 105°С и после охлаждения взвешивают, Если разница в массе бюксов между последними двумя взвешиваниями превышает 0,001 г высушивание продолжают до установления постоянной массы.

4. Содержание сухого вещества в свежем растительном материале рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{c - a}{b - à} \cdot 100\%, \qquad (3.1)$$

где X – содержание сухого вещества, %,
а – масса пустого бюкса, г;
в – масса бюкса с навеской сырого растительного материала, г;
с – масса бюкса с высушенным растительным материалом, г.

5. Содержание влаги рассчитывают по формуле:

$$A = 100 - X, \qquad (3.2)$$

где A – содержание влаги, %;
X – сухое вещество, %

или по формуле

$$F = \frac{b - c}{b - à} \cdot 100\%, \qquad (3.3)$$

Результаты анализа заносят в таблицу 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты определения содержания воды и сухой массы в растительном материале

Исследуемый участок (вариант)	№ пробной площадки	Ярус листьев	Повторность	№ бюкса	Масса, г.			Масса сухого вещества растительного материала, г.	Содержание влаги в растительном материале, %
					бюкса	бюкса с сырым материалом	бюкса с сухим материалом		

6. Сделать вывод согласно цели работы и выполнить проект по сохранению влаги в растениях.

3.5 Определение объема корневой массы в цилиндре

Метод позволяет определять объем корней по количеству вытесненной воды из сосуда при погружении в него корней (ошибка 20–25%).

Цель работы – определить объем корневой массы растений.

Оборудование и материалы:
– проростки растений;
– цилиндрический сосуд;
– дистиллированная вода;
– нитки для связывания растений в пучки;
– фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76.

Условия выполнения анализа

1. Работу необходимо выполнять быстро, чтобы корни не подсыхали.

2. Для устранения ошибки из-за разности в осмотическом давлении желательно измерять объем корней в питательном растворе, в котором они росли.

Ход работы

1. В мерный цилиндр (25–50 мл) наливают дистиллированную воду или раствор, в котором росли растения. Фиксируют уровень жидкости в цилиндре (мениск занимает положение *A*).

2. Растения складывают в пучки так, чтобы корневые шейки были на одном уровне, затем остатки капельножидкой воды снимают с корней фильтровальной бумагой и погружают корни в цилиндр.

3. В результате погружения корней в цилиндр уровень жидкости в цилиндре повысится. Фиксируют уровень жидкости в цилиндре (мениск в цилиндре сдвинется до положения *B)*.

4. Затем корни вынимают из цилиндра, дают стечь воде с них в цилиндр.

5. Объем корней определяют по количеству вытесненной воды из цилиндра при погружения в него корней ($B-A$).

6. Определение проводят 2–3 раза и рассчитывают среднюю величину.

7. Результаты анализа заносят в таблицу 3.3.

Таблица 3.3 – Результаты определения объема корней растений

№ пробы	Культура	Количество растений, взятых для анализа, шт.	Повторность опыта	Объем жидкости в цилиндре до опускания корней, $см^3$	Объем жидкости в цилиндре при погружении корней, $см^3$	Объем корней, $см^3$
			1			1
			2			2
			3			3
						среднее

8. Сделать вывод и составить проект оптимизации корневой массы растений с целью:

а) улучшения минерального питания растений, а следовательно, и их развития;

б) подбора травянистых видов для укрепления берегов.

3.6 Определение общей и рабочей адсорбирующей поверхности корневой системы методом Сабинина и Колосова

Одной из важнейших характеристик состояния корневой системы является ее масса и поглощающая поверхность. Считается, что в интервале между апикальной и базальной частями корня активное поглощение меняется и даже выделяется специальная поглощающая зона корня. Поэтому бывает необходимым определить как общую, так и рабочую поверхность корня. Д.А. Сабининым и И.И. Колосовым, считавшими, что первичным актом поглотительного процесса является адсорбция, был разработан метод определения общей поверхности корней, включающей рабочую и недеятельную их поверхности.

Большинство поглощаемых корнем веществ не только адсорбируются, но и десорбируются с его поверхности. Поэтому размеры десорбции будут более значительными на тех участках корня, где отсутствует или замедлен процесс транспорта веществ внутрь корня. В качестве поглощаемого вещества, которое можно легко определить колориметрически, авторы метода выбрали метиленовую синь (МС).

Было установлено, что 1 мг МС при мономолекулярной адсорбции покрывает 1,05 м^2 поверхности адсорбента.

Зная исходную концентрацию раствора МС и после экспозиции в ней корней, по разности можно определить, какое количество миллиграммов сини адсорбировалось корневой системой. Умножение этого количества МС на 1,05 м^2 дает величину поглощающей поверхности.

МС проникает в клетки эпидермиса в течение 90 с. При двукратном погружении корней (каждый раз по полторы минуты) в раствор МС происходит адсорбция красителя на деятельной и недеятельной поверхности корней. При третьем погружении корня в раствор МС поглощается только деятельной (рабочей) поверхностью корня. Следовательно, по изменению концентрации МС в двух первых стаканах рассчитывается общая поверхность корневой системы, а результаты третьего определения дают представление о величине рабочей поглощающей поверхности.

Концентрацию МС определяют колориметрически на фотоэлектроколориметре. Калибровочную кривую для количественного определения МС готовят заранее.

Оборудование, материалы и реактивы:

– фотоэлектроколориметр;
– лабораторные весы;
– бюксы или стаканы на 25–50 мл;
– фильтровальная бумага по ГОСТ 12026-76;
– проростки растений;
– 0,0003 н раствор метиленовой сини (на 1 л 112,0 мг предварительно подсушенной при 95–100°С МС);
– 0,2 М раствор $CaC1_2$ (22,2 г/л);
– калибровочная кривая на МС в интервале концентраций 1–12 мг/л.

Ход работы

1. Определяют объем корней (см. предыдущую работу).

2. В три бюкса наливают 0,0003 н раствор МС, объем которого должен быть примерно в 10 раз большим, чем объем корней. В четвертый бюкс наливают раствор $CaC1_2$.

3. Слегка обсушив корни фильтровальной бумагой, последовательно погружают их в три бюкса с раствором МС на полторы минуты

в каждый. После каждого погружения дают возможность раствору сини стечь в тот же бюкс, из которого были вынуты корни.

4. Уменьшение концентрации сини определяют путем сравнения найденной для каждого бюкса концентрации с исходной, т. е. с 0,0003 н раствором МС (112 мг МС/л; молекулярная масса метиленовой сини с тремя молекулами воды равна 373,68 г), предварительно разбавленным, как и раствор МС в бюксах, в 10 раз. Разбавление МС перед установлением ее концентрации повышает точность определения.

5. По учету количества поглощенной сини в первых двух бюксах определяют *общую адсорбирующую поверхность корней*. МС, поглощенная в третьем бюксе, характеризует *рабочую адсорбирующую поверхность*. Разница между общей и рабочей адсорбирующей поверхностями дает представление о масштабе *недеятельной поверхности корней*. Частное от деления величин общей и рабочей поверхности на объем корней (более грубо на их сырую массу в граммах) дает представление о соответствующих величинах *удельной адсорбирующей поверхности корней*.

6. Окрашенные корни после извлечения из третьего бюкса промывают водой и помещают в бюкс с $CaC1_2$. МС, несущая положительный заряд, в результате обменной адсорбции ионов Ca^2+ выделяется из корней и окрашивает раствор в синий цвет.

7. Результаты анализа записывают в таблицу 3.4.

Таблица 3.4 – Определение адсорбирующей поверхности корней

Вариант	№ бюкса	Объем раствора МС в бюксе, мл	Количество МС в бюксе, мг			Адсорбирующая поверхность, $м^2$					
									Удельная		
			До погружения корней	После погружения корней	Поглощенной	Общая	Рабочая	Недеятельная	Общая	Рабочая	Недеятельная

8. Сделать вывод и составить проект по оптимизации поглощающей поверхности корневой массы растений с целью улучшения их минерального питания.

3.7 Колориметрическое определение пигментов в растительном материале

Одним из наиболее точных и быстрых способов количественной оценки пигментов является определение их концентрации на фотоэлектроколориметре, который позволяет без калибровочных кривых на основании экспериментально полученных данных по оптической плотности известных для каждого пигмента величин молярного или удельного коэффициента поглощения при определённой длине волны рассчитать концентрацию пигментов.

Содержание хлорофиллов *a* и *b* и каротиноидов можно определить в исходной вытяжке пигментов без предварительного их разделения. Для этого измеряют оптическую плотность экстракта на фотоэлектроколориметре при двух длинах волн, соответствующих максимумам поглощения хлорофиллов *a* и *b* в красной области спектра при длине волны адсорбционного максимума каротиноидов. Предварительно необходимо установить положение максимумов и разбавить экстракт до такой степени, чтобы получить величину оптической плотности (D) в пределах от 0,1 до 0,8 при λ_{max} 665.

Цель работы – провести сравнительное определение содержания пигментов в листьях различных растений.

Оборудование, материалы и реактивы:
– фотоэлектроколориметр;
– центрифуга;
– торсионные весы;
– фарфоровая ступка с пестиком;
– пробирки на 10 мл с притертой пробкой;
– спирт 96%.

Ход работы

1. Приготовление вытяжки пигментов. Для этого листья одного яруса необходимо измельчить, отбросить черешки и крупные жилки. Взвесить 40 мг материала и перенести в пробирки. Добавить 10 мл 96% спирта. Поместить пробирки с содержимым в темное место на двое суток до полного выхода пигментов из навески в раствор.

2. Оптическую плотность экстракта определяют на фотоэлектроколориметре при следующих длинах волн (нм):

хлорофилл *a* – 665, хлорофилл *b* – 649, каротиноиды – 470.

3. Расчет содержания пигментов ведется по следующим формулам.

Если определение пигментов производится в этаноле, то пользуются следующими формулами:

$$C_{хл\ a} = [(13{,}95 \cdot D_{665} - 6{,}88 \cdot D_{649}) \cdot V]/m, \quad (3.4)$$

$$C_{хл\ b} = [(24{,}96 \cdot D_{649} - 7{,}32 \cdot D_{665}) \cdot V]/m, \quad (3.5)$$

$$C_{кар} = [1000 \cdot D_{470} \cdot V/m - 2{,}05 \cdot C_{хл\ a} - 114{,}8 \cdot C_{хл\ b})]/245, \quad (3.6)$$

где $C_{хл\ a}$, $C_{хл\ b}$, $C_{кар}$ – количество хлорофилла *a*, *b* и каротиноидов, выраженное в мг/г сырого вещества;

D_{665}, D_{649} и D_{470} – оптическая плотность спиртового экстракта пигментов при длинах волн (нм) соответственно 665, 649 и 470;

m – масса взятой навески, мг;

V – объём этанола в пробирке, см^3.

4. Результаты анализа заносят в таблицу 3.5.

Таблица 3.5 – Результаты определения пигментов в в растительном материале

№ пробы	Ярус листьев	Повторность одного яруса	Оптическая плотность экстракта пигментов при длинах волн (нм)			Содержание пигментов, мг/г сырого вещества		
			665 (хлорофилл *a*)	649 (хлорофилл *b*)	470 (каротиноиды)	хлорофилла *a*	хлорофилла *b*	каротиноидов
		1						
		2						
		3						
		Среднее						

5. Сделать вывод и разработать мероприятия по повышению фотосинтетической способности зеленой массы растений.

Определение содержания химических элементов в растительном материале

3.8 Определение массовой доли сырой золы (по ГОСТ 26226)

Сжигание растительного материала приводит к образованию остатка – золы. Содержание золы в растениях колеблется в зависимости от их биологических особенностей, стадии развития, условий выращивания и органа растения. Так, в листьях, стеблях и корнях содержание золы всегда больше, чем в семенах. В сухом веществе большей части сельскохозяйственных культур содержание золы составляет в среднем от 5 до 15% (Минеев и др., 2004). Зола состоит главным образом из оксидов элементов минерального питания растений, так называемых зольных элементов.

Определение содержания золы и её состава необходимо для химической характеристики урожая сельскохозяйственных культур, а также для изучения динамики накопления золы и отдельных зольных элементов в онтогенезе растений.

Метод основан на сжигании растительной пробы в муфельной печи и последующем количественном учете остатка. Органические соединения растений сгорают с образованием летучих соединений: окислов углерода, водорода, азота; образующаяся зола называется сырой, т.к. в составе её, кроме окислов элементов минерального питания находится некоторое количество углекислых солей, щелочных и щелочноземельных металлов, частичек угля, а при озолении корней и плохо очищенных растений – некоторое количество песка и глины.

Цель работы – Определить массовую долю сырой золы (%) в зерне пшеницы.

Оборудование, материалы и реактивы:

– измельчитель проб растений ИПР-2 или мельница лабораторная МРП–2;
– сито с отверстиями диаметром I мм;
– весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104;
– шкаф сушильный лабораторный с терморегулятором;
– печь муфельная с регулируемым нагревом;
– щипцы для тиглей муфельные;

– плитка электрическая;
– тигли фарфоровые № 3 или 4, низкие, по ГОСТ 9147;
– эксикатор по ГОСТ 25336;
– ступка фарфоровая с пестиком по ГОСТ 9147.
– банки стеклянные вместимостью 250 $см^3$ с плотно закрывающимися пробками;
– кальций хлористый технический по ГОСТ 450, предварительно прокаленный в течение 2 ч при температуре 250–300°С.
– перекись водорода по ГОСТ 10929, 30%-ный водный раствор, х. ч., ч.д.а. и раствор, разбавленный дистиллированной водой в 10 раз по объему (1:9);
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Ход работы

1. Подготовка к анализу.

1. Подготовка проб. Объединенные пробы сена, силоса, сенажа или зеленых кормов измельчают на отрезки длиной 1—3 см. Корнеплоды и клубнеплоды измельчают на пластинки (ломтики) толщиной до 0,8 см.

Из объединенной пробы выделяют среднюю пробу, масса которой после высушивания должна быть не менее 100 г. Пробы высушивают в сушильном шкафу при температуре 60–65°С до воздушно-сухого состояния. Воздушно-сухую пробу измельчают на мельнице и просеивают через сито. Трудно измельчаемый остаток на сите после измельчения ножницами или в ступке добавляют к просеянной части и тщательно перемешивают.

Средние пробы комбикормов, зерна, жмыхов, шротов, гранул травяной и витаминной муки из древесной зелени размалывают и просеивают через сито без предварительного подсушивания или в случае необходимости после предварительного высушивания до воздушно-сухого состояния.

2. Подготовка тиглей. Тигель прокаливают в печи при температуре 500-550°С в течение 2 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на весах 2-го класса (до ±0,0002). Этот процесс повторяют до достижения постоянной массы тигля. Хранят в эксикаторах.

2. Проведение анализа

1. В тигель помешают испытуемую пробу массой около 0,5-2 г (количество определяемой золы должно составлять не менее 50 мг).

Пробу укладывают в тигель без уплотнения для свободного доступа кислорода. Пробой заполняют не более половины тигля. Тигель с пробой взвешивают с точностью до 0,001 г, затем его помешают в холодную печь и поднимают температуру до 200–250°С (до появления дыма). Допускается проводить предварительное сжигание пробы у открытой дверцы муфеля, нагретого до темно-красного каления (525±25)°С, на электрической плитке или газовой горелке, в вытяжном шкафу, избегая воспламенения пробы. После прекращения выделения дыма температуру печи доводят до (525±25)°С и прокаливают тигель с пробой в течение 4–5 ч. Отсутствие частичек угля и равномерный серый цвет золы указывают на полное озоление материала.

2. При наличии частиц угля тигель с золой охлаждают на воздухе, прибавляют несколько капель дистиллированной воды и 1–2 $см^3$ 3%-ного раствора перекиси водорода. Содержимое тигля выпаривают в сушильном шкафу или электроплитке, помещают в печь и прокаливают при температуре (525±25)°С в течение 1 ч. По окончании прокаливания тигель с золой охлаждают в выключенной печи, затем в эксикаторе и взвешивают. Постоянство массы считается достигнутым, если разность результатов двух последовательных взвешиваний составляет не более 0.001 г.

Массу полученной сырой золы допускается использовать для определения зольных элементов.

3. Обработка результатов.

1. Массовую долю сырой золы (X) в процентах в испытуемой пробе вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100, \qquad (3.7)$$

где m_0 – масса тигля, г;

m_1 – масса тигля с пробой до озоления, г;

m_2 – масса тигля с золой, г.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Допускаемые расхождения при параллельных определениях не должны превышать ± 0,05% (Белюченко, Мельник и др., 2010).

Результаты вычисляют до второго десятичного знака и округляют до первого десятичного знака.

2. Массовую долю сырой золы (X_1) в процентах в пересчете на сухое вещество вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{X \cdot 100}{100 - W}, \qquad (3.8)$$

где X - массовая доля сырой золы в испытуемой пробе, %;
W - влажность испытуемой пробы, %.

3. Результаты анализа заносят в таблицу 3.6.

Таблица 3.6 – Определение массовой доли сырой золы в растительном материале

№ пробы (вариант опыта)	№ тигля	Масса тигля, г	Масса тигля с навеской, г	Навеска	Масса тигля с золой, г			Масса золы, %	Зола, %
					1	2	3		

4. Растворение золы. Для определения качественного состава «сырой золы» её надо растворить. Для этого золу в чашке следует осторожно смочить несколькими каплями дистиллированной воды для избежания потерь. Прилить 5 см^3 20%-го раствора HCl и тщательно размешать содержимое чашечки небольшой стеклянной палочкой. Работу вести под тягой.

Прилить 15–20 см^3 горячей дистиллированной воды для более полного растворения золы и снижения концентрации раствора перед фильтрованием. Фильтровать раствор по палочке через небольшую воронку с беззольным фильтром в мерную колбу на 100 см^3, промывая чашку и фильтр несколько раз горячей дистиллированной водой.

Охлаждённый раствор довести до метки водой, закрыть пробкой, взболтать. В полученном растворе определяют содержание калия на пламенном фотометре, кальция и магния комплексонометрически, фосфор фотометрически.

5. Сдать вывод согласно цели работы. Охарактеризовать динамику накопления зольных элементов в развитии растений.

Приготовить фильтрат золы растительного материала.

3.9 Определение содержания сырой клетчатки

Клетчатка составляет основную массу пожнивных остатков, растительного опада, лесной подстилки. На долю этого органического вещества приходится 90% всей биомассы на нашей планете (Минеев и др., 2001). Клетчатка необходима для нормальной работы желудочно-кишечного тракта человека и животных, является основным источником углерода для почвенной биоты. Трансформация клетчатки – важный процесс для формирования гумуса и обмена биогенных элементов в ней. Чистая клетчатка, или целлюлоза, – полисахарид, не растворимый в воде, но набухающий в ней, нерастворим и в слабых кислотах.

Метод основан на последовательной обработке навески испытуемой пробы растворами кислоты и щелочи, озоления и количественном определении органического остатка, условно принимаемого за клетчатку (ГОСТ 13496.2).

Цель работы – Определить массовую долю сырой клетчатки (%) в растительной пробе.

Оборудование, материалы и реактивы:
– измельчитель проб растений ИПР-2;
– шкаф сушильный лабораторный типа СЭШ-3М;
– мельница лабораторная марки МРП-2;
– весы лабораторные по ГОСТ 24104, 2-го класса точности с пределом взвешивания 200 г;
– весы по ГОСТ 24104, 3-го класса точности с пределом взвешивания 500 г;
– насос электрический или водоструйный;
– плитка электрическая;
– эксикатор по ГОСТ 25336;
– стаканчики (бюксы) стеклянные для взвешивания по ГОСТ 25336 или алюминиевые диаметром 4-5 см, высотой 4-5 см;
– воронка Джандиери (в расширенной части ее находится плоская стеклянная пластинка с отверстиями диаметром 1-1,5 мм);
– асбест листовой по ГОСТ 12871;
– воронка Бюхнера диаметром 8-10 см по ГОСТ 9147;
– воронка стеклянная диаметром 5 см по ГОСТ 9147;
– стаканы химические вместимостью 300-400 $см^3$ по ГОСТ 25336;

– колбы Бунзена для фильтрования под вакуумом по ГОСТ 25336;
– колбы мерные, вместимостью 1000 см^3 по ГОСТ 1770;
– промывалка стеклянная или полиэтиленовая;
– палочки стеклянные длиной 20 см с резиновым наконечником;
– сито с отверстиями диаметром 1 мм;
– ножницы;
– ступка фарфоровая с пестиком по ГОСТ 9147;
– пинцет;
– бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026;
– бумага лакмусовая красная;
– трубки каучуковые и стеклянные;
– ткань для капронового сита с диаметром отверстий не более 0,1 мм;
– ткань шелковая для сит по ГОСТ 4403;
– кислота серная концентрированная по ГОСТ 4204, х. ч. или ч. д. а.;
– кислота соляная концентрированная по ГОСТ 3118, х. ч. или ч. д. а.;
– калия гидроокись по ГОСТ 24363, х. ч. или ч. д. а.;
– кальций хлористый по ГОСТ 450, ч. д. а.;
– спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962 или технический по ГОСТ 17299;
– эфир диэтиловый медицинский;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709**.**

Ход работы

1. Подготовка к анализу.

1. Подготовка проб (согласно работе 3.6 – определение содержания золы).

2. Приготовление раствора серной кислоты массовой концентрации 4% . 23,3 см^3 концентрированной серной кислоты переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, в которую **предварительно** помещено 200-300 см^3 дистиллированной воды, и после охлаждения доводят дистиллированной водой до 1000 см^3, перемешивают.

3. Приготовление раствора гидроокиси калия массовой концентрации 5%. 50 г гидроокиси калия, взвешенной с погрешностью не

более 0,1 г, растворяют в 950 $см^3$ дистиллированной воды в фарфоровом стакане.

4. Приготовление раствора серной кислоты массовой концентрации 3%. 17,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, в которую **предварительно** наливают 200-300 $см^3$ дистиллированной воды, и после охлаждения доводят водой до метки.

5. Приготовление раствора гидроокиси калия массовой концентрации 20%. 200 г гидроокиси калия, взвешенной с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 800 $см^3$ дистиллированной воды в фарфоровом стакане.

6. Приготовление раствора соляной кислоты массовой концентрации 1%. 22 $см^3$ концентрированной соляной кислоты переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки.

2. Проведение анализа

1. Навеску испытуемой пробы массой около 1,5 г для грубых и сочных кормов, травяной муки, около 2 г - для комбикормового сырья, взвешенную с точностью до 0,001 г, помещают в стакан вместимостью 300-400 $см^3$, приливают 200 $см^3$ 4% раствора серной кислоты и тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Допускается для комбикормового сырья использовать навеску массой 1 г, которую заливают 100 $см^3$ 4%-ного раствора серной кислоты. Уровень жидкости в стакане фиксируют восковым карандашом. Смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой и доводят до слабого кипения на электрической плитке. Кипячение продолжают 5 мин, считая от начала кипения, при периодическом помешивании палочкой. При сильном кипении под стакан подкладывают слой асбеста.

2. Стакан снимают с плитки, смывают со стенок приставшие частицы, дают отстояться осадку и еще горячий раствор отсасывают с помощью вакуумного или водоструйного насоса. Для этого используют воронку диаметром 5 см, обтянутую шелковой тканью или тканью для капронового сита, диаметр отверстий которого не более 0,1 мм, или воронку Джандиери с бумажным фильтром для проб с содержанием клетчатки менее 3%. Эти воронки посредством изогнутой стеклянной трубки и толстостенной каучуковой вакуумной трубки соединяют с колбой Бунзена вместимостью 3-5 $дм^3$. Колба Бунзена в свою очередь соединена с вакуумным или водоструйным насосом. При работе с

воронкой Джандиери вырезают бумажный фильтр по диаметру воронки для того, чтобы закрыть все отверстия ее сетчатого дна, накладывают фильтр на дно воронки и смачивают его дистиллированной водой из промывалки. Насос приводят в действие, и фильтр плотно присасывается к пластинке воронки. Затем воронку осторожно вводят в стакан до соприкосновения с поверхностью горячей жидкости (погружать глубоко в жидкость не рекомендуется) и отсасывают раствор в колбу Бунзена. По мере отсасывания раствора воронку опускают, чтобы она все время касалась жидкости. Отсасывание продолжают до тех пор, пока высота слоя жидкости над осадком не останется примерно 10 мм.

3. По окончании отсасывания воронку вынимают из стакана, перевертывают фильтром вверх и дают оставшейся в воронке жидкости стечь в колбу Бунзена. Насос выключают и снимают пинцетом фильтр со дна воронки, прикладывают его к внутренней стенке стакана и струей горячей дистиллированной воды из промывалки смывают с фильтра и стенок стакана приставшие к ним частицы осадка. После отсасывания удаляют из стакана промытый фильтр, в стакан наливают горячую дистиллированную воду до метки, перемешивают, осадку дают отстояться и снова отсасывают раствор. Отсасывание проводят три раза, каждый раз с новым бумажным фильтром. При использовании воронки, обтянутой тканью, тканевый фильтр тщательно обмывают горячей дистиллированной водой после отсасывания, используя при этом стеклянную палочку с резиновым наконечником для снятия частиц с ткани. Воронку промывают над стаканом. Отсасывание проводят три раза, используя один и тот же фильтр. По мере износа тканевый фильтр заменяют новым.

4. После промывания осадка дистиллированной водой от серной кислоты в стакан наливают 100 $см^3$ 5%-ного раствора гидроокиси калия и доводят горячей дистиллированной водой до метки 200 $см^3$ (концентрация щелочи в стакане составляет 2,5%). При использовании навески массой около 1 г для комбикормов и комбикормового сырья наливают 50 $см^3$ 5%-ного раствора гидроокиси калия и доливают горячей дистиллированной водой до метки 100 $см^3$. Затем содержимое стакана тщательно перемешивают и кипятят в течение 5 мин на электрической плитке. После кипячения осадок переносят на воронку Бюхнера с бумажным фильтром, предварительно высушенным в сушильном шкафу при температуре 160°С в течение 15 мин и взвешен-

ным вместе с бюксой на весах 2-го класса точности. Для фильтрования используют вакуумный или водоструйный насос.

5. Осадок на фильтре последовательно отмывают горячей дистиллированной водой от щелочи (проба по лакмусу), 15 см^3 спирта и 15 см^3 диэтилового эфира. Промытый таким образом осадок переносят вместе с фильтром из воронки Бюхнера в ту же бюксу, в которой высушивали пустой фильтр, и высушивают в сушильном шкафу при температуре 160°С в течение 2 ч для проб с содержанием сырой клетчатки более 15% и в течение 1,5 ч для проб с содержанием сырой клетчатки менее 15%. Затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают на лабораторных весах 2-го класса точности. Допускается высушивать осадок с фильтром при температуре 105°С в течение 4 ч. Высушенный фильтр с клетчаткой охлаждают в течение 5 мин в эксикаторе и взвешивают. Допускается высушивать сырую клетчатку комбикормов и комбикормового сырья, кроме жмыхов, шротов, травяной муки и муки витаминной из древесной зелени, при температуре 160°С в течение 15 мин в сушильном шкафу в бюксе, предварительно высушенной при температуре 160°С в течение 15 мин и взвешенной. Высушенную бюксу с клетчаткой охлаждают в эксикаторе и взвешивают на весах 2-го класса точности.

3. Обработка результатов:

1. Массовую долю клетчатки (X) в процентах в испытуемой пробе вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \qquad (3.9)$$

где m – масса навески, г;

m_1 – масса полученного сухого остатка, вычисленная по разности между массой бюкса с фильтром и клетчаткой и массой фильтра и бюкса;

100 - коэффициент пересчета в проценты.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

2. Массовую долю сырой клетчатки (X_1) в процентах в сухом веществе вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{X \cdot 100}{100 - W}, \qquad (3.10)$$

где X – массовая доля сырой клетчатки в испытуемой пробе, %;
W – влажность испытуемой пробы, %.

3. Результаты анализа заносим в таблицу 3.7.

Таблица 3.7 – Содержание клетчатки в растительном материале

№ пробы	Масса навески, г	Масса фильтра и бюксы	Масса бюксы с фильтром и сухой клетчаткой, г			Масса сухого остатка (клетчатки), г	% клетчатки
			1	2	3		

4. Сделать вывод согласно цели работы.

3.10 Определение содержания сырого жира в растениях по обезжиренному остатку

В живых растительных клетках жиры и их производные выполняют роль структурных компонентов цитоплазмы, энергетического и защитного вещество. Содержание цитоплазматических жиров и жироподобных соединений (липидов) в листьях, стеблях, плодах и других органах составляет 0,1-0,5% массы сырого вещества. В семенах содержание жира колеблется от 2 до 60%. Из семян подсолнечника, сои, льна, конопли, хлопчатника, горчицы и некоторых других получают растительные жиры в промышленных размерах.

Содержание жира в семенах растений зависит от многих внутренних и внешних факторов и изменяется в процессе созревания семян. Определение содержания жира и его качества в семенах проводят в процессе селекции, при изучении влияния минеральных удобрений на накопление жира, при сдаче урожая масличных культур на перерабатывающие предприятия, оценке обменной энергии в зерне кормовой пшеницы и других случаях (Ягудин и др., 1987).

По химическому строению жиры представляют собой сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот: пальмитиновой, олеиновой и линолевой, рицинолевой, а также некоторых насыщенных – миристиновой, стеариновой, пальмитиновой. Жиры хорошо растворяются в таких органических веществах, как хлороформ, бензол, бензин, эфир этиловый или петролейный.

Метод основан на экстракции сырого жира из взвешенной анализируемой пробы растворителем и взвешивании обезжиренного остатка. Для испытания всех видов кормов в качестве растворителя используют диэтиловый эфир, для кормовой костяной муки и кормовой рыбной муки наряду с диэтиловым эфиром допускается использовать петролейный эфир. Для испытания хлопковых жмыхов и шротов используют петролейный эфир (ГОСТ 13496.15-97).

Цель работы – определить содержание сырого жира в растительных образцах.

Оборудование, материалы и реактивы:

– измельчитель проб растений ;
– шкаф сушильный лабораторный с погрешностью не более ±2 ^{o}C;
– сита с отверстиями диаметром 0,25, 0,5 и 1 мм;
– ножницы;
– ступка фарфоровая с пестиком по ГОСТ 9147;
– весы лабораторные по ГОСТ 24104;
– аппарат Сокслета вместимостью экстрактора 150 и 250 см^2 и колбы к нему вместимостью 250 и 500 см^3 ;
– стеклянные пли пластмассовые банки вместимостью 250–300 см^3 с плотно закрывающимися пробками или крышками;
– эксикатор по ГОСТ 25336;
– бюксы стеклянные по ГОСТ 25336;
– пипетки градуированные по ГОСТ 29230;
– цилиндр мерный 1(на 1000 см^3 по ГОСТ 1770;
– вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556;
– бумага фильтровальная лабораторная;
- эфир медицинский (диэтиловый);
– эфир петролейиый (фракция 40 -70^{o}C) по ГОСТ 11992;
– ацетон по ГОСТ 2603 или ацетон технический;
– соляная кислота по ГОСТ 3118. х.ч., ч.д.а, концентрированная и разбавленная дистиллированной водой 1:1;
– кальций хлористый технический по ГОСТ 450;
– песок кварцевый по ГОСТ 22551;
– натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166, х.ч, ч.д.а. или натрий фосфорнокислый однозамещенный 2-водный по ГОСТ 245. х.ч., ч.д.а.;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Ход работы

1. Подготовка к анализу.

1. Среднюю пробу сена, соломы, сенной резки, силоса, сенажа или зеленых кормов измельчают на отрезки длиной 1–3 см, корнеплоды и клубни плоды нарезают ломтиками толщиной до 0,8 см. Измельченную пробу тщательно перемешивают и методом квартования выделяют часть средней пробы, масса которой после высушивания должна быть не менее 150 г.

2. Высушивают пробы в сушильном шкафу при температуре 60–65^{o}С до воздушно-сухого состояния. Воздушно-сухую пробу размалывают на лабораторной мельнице и просеивают через сито. Остаток на сите измельчают ножницами или в ступке, добавляют к просеянной части, перемешивают. Комбикорма измельчают до прохода через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Трудно измельчаемый остаток на сите (лузгу, шелуху) доизмельчают ножницами или растирают в ступке и присоединяют к проходу и тщательно перемешивают.

3. Подготовленные пробы хранят в стеклянной или пластмассовой банке с крышкой в сухом месте. Из фильтровальной бумаги размером 100 • 90 мм делают пакетики.

2. Проведение анализа

1. Пакетик из фильтровальной бумаги обезжиривают в эфире экстракцией в аппарате Сокслета в течение 1 ч затем помешают в стеклянный бюкс и сушат при температуре 105^{o}С в течение 1 ч в сушильном шкафу, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. В высушенный и взвешенный пакетик отвешивают 1,0–2,0 г анализируемой пробы, помещают в ту же бюксу и высушивают. Затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

2. Приготовленные таким образом 8–12 пакетиков с испытуемой пробой помешают в экстрактор аппарата Сокслета вместимостью 250 см^{3} вертикально по 4 пакетика в ряд. В эксикатор наливают эфир так, чтобы он покрывал пакетики. Эфир наливают также и в колбу аппарата Сокслета в таком количестве, чтобы после слива его из экстрактора общий объем растворителя не превышал 2/3 объема колбы. Затем собирают аппарат и оставляют его в таком виде на ночь. Экстракцию проводят на следующий день, предварительно пустив воду в холодильник для охлаждения паров эфира.

3. Нагревают аппарат Сокслета на водяной бане. При нормальном кипении эфира должно быть 6–7 сливаний в час. Экстракцию проводят 5–8 ч. В образцах с высоким содержанием жира (костная, мясокостная мука, кормовая рыбная мука) для более полного его извлечения время экстракции увеличивают до 10–12 ч. По окончании экстракции пакетики вынимают из аппарата и раскладывают их так, чтобы дать испариться эфиру, и сушат в тех же бюксах при температуре 105°С в течение 1 ч. Затем их охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Последующее взвешивание проводят после повторной сушки в течение 30 мин. Сушку и взвешивание повторяют до тех пор, пока разность результатов двух последовательных взвешиваний составит не более 0,001 г.

3. Обработка результатов

1. Массовую долю сырого жира в сухом веществе X_1, %, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \cdot 100, \qquad (3.11)$$

где m_2 – масса бюксы с пакетиком и навеской до обезжиривания, г;

m_1 – масса бюксы с пакетиком и навеской после обезжиривания, г;

m_3 – масса высушенной бюксы с пакетиком, г; 100 — коэффициент пересчета в проценты.

За результат испытания принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений. Результаты вычисляют до третьего десятичного знака и округляют до второго десятичного знака.

2. Результаты анализа заносят в таблицу 3.8.

Таблица 3.8 - Результаты определения сырого жира в растительном материале

№ образца	Вид пробы	Масса бюксы с пакетиком и навеской до обезжиривания, г	Масса бюксы с пакетиком и навеской после обезжиривания, г	Масса высушенного бюксы с пакетиком, г	Содержание жира, %

3. Сделать выводы согласно цели работы. Проанализировать влияние различных доз минеральных удобрений на накопление жира в растительном материале.

3.11 Определение содержания азота и сырого протеина в растениях (по ГОСТ 13496.4)

Общий азот в растении представлен двумя формами: азотом белковым и азотом небелковых соединений (амиды, пептиды, свободные аминокислоты, нитраты, аммиак). Более высокое содержание азота наблюдается в генеративных органах, особенно в зерне, и меньше его концентрация в листьях, стеблях, корнях, корнеплодах, очень мало в соломе.

Понятие «сырой протеин» включает в себя общее содержание азота в растениях или их органах, умноженное на коэффициент перевода азота в белок – 6,25 (при анализе вегетативных органов и корнеплодов) и на 5,7 при анализе зерна. Чем выше содержание белка и меньше небелковых форм азота (приблизительно 10% от общего азота) в зерне, тем выше качество зерна культуры.

Содержание сырого протеина в кормовых и некоторых продовольственных культурах зависит от условий минерального и азотного питания, почвенно-климатической зоны возделывания растений, агротехники и сильно изменяется в онтогенезе растений.

Сущность метода заключается в разложении вещества растительной пробы кипящей концентрированной серной кислотой с образованием солей аммония, переведении аммония в аммиак, отгонке его в раствор кислоты, количественном учете аммиака титриметрическим методом и расчете содержания азота в исследуемом материале.

Цель работы – определить содержание азота в растительных образцах с последующим пересчетом результатов на сырой протеин.

Оборудование, материалы и реактивы:
– весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104;
– весы лабораторные 4-го класса точности по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 500 г ;
– измельчитель проб растений ИПР-2;
– шкаф сушильный лабораторный;

– мельница лабораторная;
– сито с отверстиями диаметром I мм;
– электронагреватели ;
– аппарат для отгонки аммиака с водяным паром (рисунок);

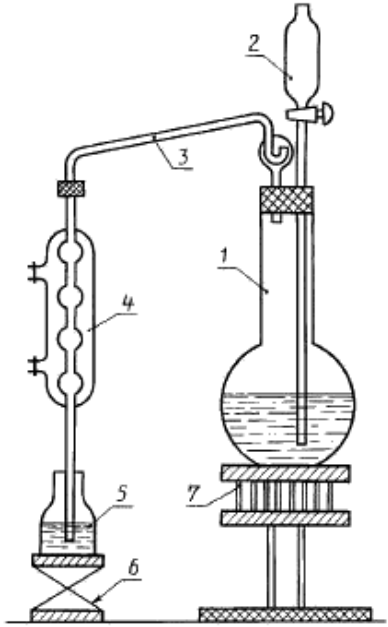

Рисунок. Аппарат для отгонки аммиака с водяным паром:
1 – колба вместимостью 1000 см^3; 2 – капельная воронка вместимостью 100 см^3; 3 – каплеуловитель; 4 – холодильник; 5 – приемная колба вместимостью 250 см^3; 6 – подъемный столик; 7 – колбонагреватель или электроплитка с регулятором температуры, или газовая горелка.

– капельница для индикатора;
– установка для титрования с бюреткой 2-го класса точности;
– ступки фарфоровые и пестик по ГОСТ 9147;
– колбы Кьельдаля вместимостью 100, 250 см^3;
– колбы из термостойкого стекла вместимостью 100 см^3;
– воронки стеклянные диаметром 2-3 см ;
– колба коническая вместимостью 250 см^3 по ГОСТ 25336;
– колбы мерные вместимостью 500 и 1000 см^3 по ГОСТ 1770;
– цилиндры мерные вместимостью 50 и 1000 см^3 по ГОСТ 1770;

– пипетки с делениями вместимостью 1 и 25 $см^3$ по ГОСТ 29169;
– стакан фарфоровый вместимостью 1000 $см^3$ по ГОСТ 9147;
– кислота серная концентрированная по ГОСТ 4204, х. ч., ч. д. а., и стандарт-титр серной кислоты 0,05 моль/$дм^3$ (0,1 н) раствор;
– калий сернокислый по ГОСТ 4145, х. ч., ч. д. а. ;
– медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165, ч. д. а., х. ч.;
– селен, ч.;
– перекись водорода по ГОСТ 10929, водный раствор с массовой долей 30%;
– натрия гидроокись по ГОСТ 4328. х. ч. или ч. д. а
– спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962;
– метиловый красный;
– метиловый голубой ;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Ход работы

1. Подготовка к анализу.

1. Подготовка проб. Среднюю пробу сена, силоса, сенажа, соломы, зеленых кормов и т. п. измельчают па отрезки длиной 1–3 см; корнеплоды и клубнеплоды разрезают на пластинки (ломтики) толщиной до 0,8 см. Методом квартования выделяют часть средней пробы, масса которой после высушивания в сушильном шкафу при температуре 60–65°С должна быть не менее 50 г. После высушивания воздушно-сухую пробу измельчают и просеивают через сито. Среднюю пробу комбикормов и комбикормового сырья размалывают и просеивают без предварительного подсушивания. Приготовленные для испытания пробы хранят в стеклянной или пластмассовой банке с притертой пробкой. Пробы жидких кормов анализируют без предварительной подготовки.

2. Подготовка реактивов и растворов.

Приготовление смешанных катализаторов.

Катализатор I. Смешивают 10 весовых частей сернокислой меди, 100 весовых частей сернокислого калия и 2 весовые части селена, тщательно растирают в ступке до получения мелкозернистого порошка.

Катализатор 2. Смешивают 10 весовых частей сернокислой меди и 100 весовых частей сернокислого калия, тщательно растирают в ступке до получения мелкозернистого порошка.

При приготовлении катализаторов I и 2 допускается заменять сернокислый калий надсернокислым калием или сернокислым натрием в том же количестве.

Приготовление раствора серной кислоты, содержащей селен. Аморфный или растертый селен, из расчета 5 г на 1 $дм^3$ кислоты, растворяют при нагревании в концентрированной серной кислоте в термостойкой колбе до обесцвечивания.

Приготовление раствора серной кислоты C (1/2 H_2SO_4) = 0,05 моль/$дм^3$ (0,1 н). Используют стандарт-титр серной кислоты или готовят из концентрированной серной кислоты.

Приготовление смешанного индикатора. Растворяют 0,20 г метилового красного и 0,10 г метиленового голубого в 100 $см^3$ 96%-ного раствора этилового спирта. Хранят индикаторы в темной склянке.

Приготовление раствора гидроокиси натрия с массовой долей 33% . 330 г гидроокиси натрия растворяют в фарфоровом стакане в 670 $см^3$ дистиллированной воды.

Приготовление раствора гидроокиси натрия с массовой долей 40%. 400 г гидроокиси натрия растворяют в фарфоровом стакане в 600 $см^3$ дистиллированной воды.

2. Проведение анализа.

1. Приготовление минерализата. В длинной сухой пробирке, свободно входящей в горло колбы Кьельдаля, взвешивают 0.7–1 г кормов растительного происхождения, комбикормов. 0,3–0,5 г муки животного происхождения с погрешностью не более 0.001 г. Вставив пробирку в колбу Кьельдаля до ее дна, высыпают навеску и вновь взвешивают пробирку. По разности между первым и вторым взвешиваниями определяют массу навески, взятую для анализа. Минерализацию осуществляют одним из двух способов.

Способ I. Добавляют в колбу Кьельдаля 2 г смешанного катализатора I или 8 г катализатора 2. После прибавления катализатора осторожно приливают 10—12 $см^3$ концентрированной серной кислоты в зависимости от массы навески;

Способ 2. Добавляют в колбу Кьельдаля 10 $см^3$ водного раствора перекиси водорода с массовой долей 30 % в качестве окислителя. После прекращения бурной реакции приливают такое же количест-

во концентрированной серной кислоты. Для ускорения сжигания рекомендуется использовать серную кислоту, содержащую селен. Содержимое колбы Кьельдаля тщательно перемешивают легкими круговыми движениями, обеспечивая полное смачивание навески. Колбу устанавливают на нагреватель так, чтобы ее ось была наклонена под углом 30–45° к вертикали, в горло колбы встряхивают маленькую стеклянную воронку или втулку для уменьшения улетучивания кислоты во время минерализации. Вначале колбу нагревают умеренно, чтобы предотвратить бурное пенообразование. При нагревании навеску время от времени помешивают вращательными движениями колбы. После исчезновения пены нагревание усиливают, пока жидкость не будет доведена до постоянного кипения. Нагрев считается нормальным, если пары кислоты конденсируются ближе к середине горла колбы Кьельдаля, избегая перегрева стенок колбы, не соприкасающихся с жидкостью. После того как жидкость обесцветится (допускается слегка зеленоватый оттенок), нагрев продолжают в течение 30 мин. После охлаждения минерализат количественно переносят в отгонную колбу, три раза ополаскивают колбу Кьельдаля 20–30 $см^3$ дистиллированной воды. Общий объем раствора в отгонной колбе должен составлять 200–250 $см^3$.

2. Отгонка аммиака в серную кислоту. В приемную колбу пипеткой наливают 50 $см^3$ раствора серной кислоты C (1/2 H_2SO_4) = 0,05 моль/$дм^3$. Колбу подставляют под холодильник так, чтобы его кончик был погружен в раствор серной кислоты на глубину не менее чем I см. Через холодильник пропускают холодную воду.

Отгонную колбу присоединяют к аппарату для отгонки аммиака и через капельную воронку осторожно приливают в колбу с минерализатом раствор гидроокиси натрия с массовой долей 33%. Воронку промывают 2–3 раза 10–15 $см^3$ дистиллированной воды, оставляя небольшое количество воды в качестве гидрозатвора. Допускается прибавлять раствор гидроокиси натрия до присоединения отгонной колбы к аппарату.

Объем приливаемой гидроокиси натрия зависит от объема серной кислоты, использованной для приготовления минерализата. На каждый кубический сантиметр серной кислоты, оставшейся после окончания процесса минерализации, следует добавлять не менее 3,5 $см^3$ раствора гидроокиси натрия массовой долей 33%. Допускается предварительная нейтрализация содержимого отгонной колбы раство-

ром гидроокиси натрия массовой долей 40%, в 4 раза превосходящий объем серной кислоты.

Отгонную колбу нагревают с помощью электронагревателя. Раствор в отгонной колбе нагревают так, чтобы обеспечить равномерное кипение. При нормальном кипении объем раствора в приемной колбе через 20–30 мин обычно составляет 150–200 см^3. Конец отгонки можно установить с помощью красной лакмусовой бумажки. Для этого приемную колбу отставляют от аппарата, предварительно обмыв конец холодильника дистиллированной водой, и подставляют лакмусовую бумажку под стекающие капли дистиллята. Если лакмус не синеет, отгон аммиака закончен. Если лакмус синеет, приемную колбу снова подставляют под холодильник и продолжают отгонку. После окончания отгонки приемную колбу опускают и конец холодильника обмывают дистиллированной водой в приемную колбу. Содержимое приемной колбы (избыток раствора серной кислоты C (1/2 H_2SO_4)) = 0,05 моль/дм^3) титруют раствором гидроокиси натрия C (NaOH) = 0,1 моль/дм^3 до перехода окраски в зеленую. Допускается проводить отгонку аммиака в борную кислоту.

3. Одновременно с проведением испытания проводят контрольный опыт на загрязнение воды и реактивов аммиаком, исключая взятие растительной навески. Объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование, должен быть не менее 49.5 см^3. В случае превышения установленных норм выявляют источники загрязнения реактивов аммиаком и устраняют их.

4. Массовую долю азота (X) в испытуемой пробе в процентах при проведении отгонки аммиака в серную кислоту вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_0 - V_1) \cdot K \cdot 0.0014 \cdot 100}{m}, \qquad (3.12)$$

где V_0 – объем раствора гидроокиси натрия C (NaOH) = 0,1 моль/дм^3, израсходованный на титрование раствора серной кислоты C (1/2 H_2SO_4) = 0,05 моль/дм^3 в контрольном опыте, см^3;

V_1 – объем раствора гидроокиси натрия C (NaOH) = 0,1 моль/дм^3, израсходованный на титрование серной кислоты в испытуемом растворе, см^3;

К – поправка к титру раствора гидроокиси натрия C (NaOH) = 0.1 моль/дм^3;

0,0014 – масса азота, эквивалентная массе серной кислоты, содержащейся в I см раствора C (1/2 H_2SO_4)= 0,05 моль/дм^3;

m – масса навески, г;

100 – коэффициент пересчета в проценты.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определении. Результаты вычисляют до третьего десятичного знака и округляют до второго десятичного знака.

7. Массовую долю азота в сухом веществе (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{X \cdot 100}{100 - W}, \qquad (3.13)$$

где X – массовая доля азота в испытуемой пробе, %;

W – массовая доля влаги в испытуемой пробе, %.

8. Массовую долю сырого протеина в испытуемой пробе (X_2) или в сухом веществе (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2(X_3) = 6{,}25 \cdot X(X_1), \qquad (3.14)$$

где 6,25 – коэффициент пересчета общего содержания азота на сырой протеин;

X – массовая доля азота в испытуемой пробе, %;

X_1 – массовая доля азота в сухом веществе, %.

9. Результаты анализа заносят в таблицу 3.9.

Таблица 3.9 – Результаты определения общего азота в растительном материале

№ образца	Навеска, г	Объем, см^3		Содержание азота, %	Содержание протеина, %
		щелочи израсходованный при титровании в контрольном опыте	щелочи израсходованный при титровании в испытуемом растворе		

10. Сделать вывод и разработать мероприятия по поддержанию уровня азотного питания растений с целью оптимизации в них ростовых процессов, повышения урожайности и качества продукции.

3.12 Определение содержания обменной энергии в зерне кормовой пшеницы (по ГОСТ Р 54078-2010)

1. Содержание обменной энергии (ОЭ) в МДж в 1 кг сухого вещества зерна кормовой пшеницы вычисляют по формулам:

а) для крупного рогатого скота:

$$ОЭ_{КРС} = 0{,}02085\ СП + 0{,}01715\ СЖ – 0{,}001865\ СК + 0{,}01265\ БЭВ, \quad (3.15)$$

где СП – содержание сырого протеина, г в 1 кг сухого вещества;
СЖ – содержание сырого жира, г в 1 кг сухого вещества;
БЭВ – содержание безазотистых экстрактивных веществ, г в 1 кг сухого вещества, вычисляют по формуле

$$БЭВ = 1000 – (СП + СК + СЖ + СЗ), \quad (3.16)$$

где СЗ – содержание сырой золы, г в 1 кг сухого вещества;

б) для овец:

$$ОЭ = 0{,}021098\ СП + 0{,}021532\ СЖ – 0{,}00159\ СК + 0{,}012906\ БЭВ; \quad (3.17)$$

в) для свиней:

$$ОЭ = 0{,}01693\ СП + 0{,}02802\ СЖ – 0{,}02181\ СК + 0{,}01694\ БЭВ; \quad (3.18)$$

г) для сельскохозяйственной птицы:

$$ОЭ = 0{,}0181\ СП + 0{,}030\ СЖ + 0{,}0139\ БЭВ. \quad (3.19)$$

Значение массовых долей содержания питательных веществ, определяемых в соответствующих национальных стандартах на методы контроля кормов в процентах, умножают на коэффициент 10 для перевода их в г/кг.

Результаты вычисляют до второго десятичного знака и округляют до первого десятичного знака.

2. Содержание обменной энергии в натуральном зерне кормовой пшеницы $ОЭ_Н$, МДж, вычисляют по формуле

$$ОЭ_Н + ОЭ_{СВ} \cdot МД_{СВ} / 100 \quad (3.20)$$

где $ОЭ_{СВ}$ – содержание обменной энергии в сухом веществе, МДж/кг;

$МД_{СВ}$ – массовая доля сухого вещества, %.

По физико–химическим показателям питательности зерно кормовой пшеницы подразделяют на три класса качества в соответствии с требованиями, указанными в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Физико-химические показатели питательности зерна кормовой пшеницы

Наименование показателя	Норма для класса		
	1-го	2-го	3-го
Содержание сухого вещества, г/кг, не менее	860		
Содержание обменной энергии МДж/кг сухого вещества, не менее:			
– для крупного рогатого скота и овец	13,0	12,5	12,0
– для свиней	15,0	14,5	14,0
– для птицы	14,0	13,5	13,0
Содержание в сухом веществе, г/кг:			
– сырого протеина, не менее	140,0	120,0	100,0
– сырой золы, не более	200,0	220,0	250,0
– сырой клетчатки, не более	25,0	35,0	40,0
Содержание сорной примеси, % не более	3,0	4,0	5,0
Содержание зерновой примеси, %, не более	5,0	10,0	15,0

3.13 Определение содержания нитратного азота в растениях

Нитраты являются неотъемлемой частью всех наземных и водных экосистем, поскольку процесс нитрификации, ведущий к образованию окисленных неорганических соединений азота, носит глобальный характер. Применение в больших дозах азотных удобрений приводит к поступлению неорганических соединений азота и возрастанию его содержания в растениях, что приводит не только к аккумуляции нитратов в растениях, но и способствует загрязнению водоемов и грунтовых вод остатками удобрений, увеличению территории загрязнения сельскохозяйственной продукции нитратами. Положительную оценку качества продукции можно делать в случае, если содержание нитратов не превышает ПДК (таблица 3.11).

Ионометрический метод определения нитратов позволяет проводить экспресс-анализ овощей, зеленых кормов, сена, силоса, сенажа,

витаминной муки, корнеплодов. Нитраты извлекают раствором алюмокалиевых квасцов с последующим измерением концентрации нитратов в растворе с помощью ионселективного электрода. Чувствительность метода – 6 мг/дм^3. Ошибка метода – 12% (Минеев, 2001).

Таблица 3.11 – Допустимое содержание (ПДК) нитрат-ионов в растительных образцах (мг на 1 кг сырой продукции)

Растительные образцы	Нитрат-ион
Корма	
Картофель	300
Свекла	800
Силос, сенаж	200
Комбикорма для свиней и птицы	200
Комбикорма для мелкого и крупного рогатого скота	500
Зеленые корма	200
Сено, солома	500
Зернофураж	300
Сельскохозяйственная продукция	
Картофель	250
Капуста белокочанная, ранняя (до 1 сентября)	900
Капуста белокочанная, поздняя	500
Морковь ранняя (до 1 сентября)	400
Морковь поздняя	250
Томаты	150
Огурцы	150
Тыква	200
Листовые овощи (салат, петрушка, укроп, кинза)	2000
Свекла столовая	1400
Лук репчатый	80
Лук перо	600
Дыни	90
Арбузы	60
Перец сладкий	200
Кабачки	400
Виноград столовых сортов	60
Яблоки	60

Цель работы – определить содержание нитратного азота в растительных образцах.

Оборудование, материалы и реактивы:

– весы лабораторные 2-го класса точности с пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с пределом взвешивания 500 г (ГОСТ 24104-80);
– колбы мерные на 50 и 100 см^3;
– скальпель;
– встряхиватель;
– терка;
– сито с диаметром отверстий 1 мм;
– фарфоровая ступка;
– алюмокалиевые квасцы, ГОСТ 4329, ч.д.а.;
– калий хлористый, х.ч., по ГОСТ 4234-77;
– калий азотнокислый, х.ч., по ГОСТ 4217-77;
– электрод сравнения хлоридсеребряный по ГОСТ 17797-72;
– электрод нитратный ионселективный по ГОСТ 6709-72;
– вода дистиллированная.

Ход работы

1. Подготовка к анализу.

1. 1%-ный раствор алюмокалиевых квасцов (экстрагирующий раствор). 10.0±0.01 г алюмокалиевых квасцов помещают в колбу на 1 дм^3, растворяют и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор можно хранить в банке с притертой пробкой не более 1 года. При появлении осадка или мути раствор заменяют новым.

2. Основной раствор концентрации 0,1 моль/л (раствор 1). 10,11 ± 0,001 г KNO_3 (ГОСТ 4217, «х.ч.»), высушенного при температуре 100-105°С до постоянной массы, растворяют в растворе алюмокалиевых квасцов в мерной колбе на 1 дм^3 и доводят до метки. Хранят в склянке с плотно притертой пробкой не более 1 года.

3. Растворы сравнения. Готовят из основного раствора KNO_3 в день проведения анализа, используя для разбавления 1%-й раствор алюмокалиевых квасцов.

Раствор с концентрацией $c(NO_3^-)$=0,01 моль/л ($PC_{NO_3^-}$=2) готовят десятикратным разбавлением основного раствора.

Раствор с концентрацией $c(NO_3^-)$=0,001 моль/л ($PC_{NO_3^-}$=3) готовят десятикратным разбавлением раствора, приготовленного по п. 1.

Раствор с концентрацией $c(NO_3^-)$=0,0001 моль/л ($PC_{NO_3^-}$=4) готовят десятикратным разбавлением раствора, приготовленного по п. 2.

Полученные растворы используют для градуировки иономера, проверки электродов и построения градуировочного графика. Калибровку прибора, а также подготовку электродов к измерениям - см. работу «Определение нитратов ионометрическим методом (по ГОСТ 26951)».

2. Проведение анализа.

1. Сухой растительный материал предварительно размалывают на лабораторной мельнице и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм.

2. Навеску материала массой 1±0,01 г помещают в колбу 100–200 см^3, приливают 50 см^3 1%-го раствора алюмокалиевых квасцов и взбалтывают на встряхивателе в течение 3 мин. В полученной суспензии определяют концентрацию нитрат-ионов. При анализе сырого материала образец предварительно измельчают до размера частиц не более 1 см. Навеску материала 10 г с точностью 0,1 г переносят в коническую колбу на 100–200 см^3 , добавляют 50 см^3 1%-го раствора алюмокалиевых квасцов. Если сырой материал содержит твердые ткани, то его растирают в ступке с прокаленным песком или с битым стеклом до однородной массы и переносят в коническую колбу на 100–200 см^3, разбавив 50 см^3 1%-го раствора алюмокалиевых квасцов.

3. Колбу встряхивают в течение 3 мин. В полученной суспензии определяют содержание нитратов. Измерение концентрации нитрат-иона проводится в единицах $PC_{NO_3^-}$ ($PC_{NO_3^-}$= – log ($C_{NO_3^-}$) по шкале иономера, предварительно отградуированной по растворам сравнения. Перед измерением нитратный ионселективный электрод тщательно ополаскивают дистиллированной водой и выдерживают в ней 10 мин.

4. Массовую долю нитратов в мг/кг продукции находят по величине pC_{NO3}^- с помощью вспомогательных таблиц – для анализа сухого материала, для анализа материала, содержащего 80–90% воды (огурцы, томаты, арбузы, дыни, капуста, лук на перо) и для анализа материала, содержащего 70–80% воды (картофель, морковь, столовая свекла, лук репчатый) (таблицы 3.12, 3.13, 3.14).

Таблица 3.12 – Перевод величин $PC_{NO_3^-}$ в массовую долю нитрата при анализе материала с содержанием воды 80–90%

$PC_{NO_3^-}$	Сотые доли $PC_{NO_3^-}$, массовая доля нитрата, мг/кг									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
9,5	9188	8979	8575	8375	8383	8189	8003	7821	7643	7469
1,7	7299	7133	6970	6812	6656	6505	6357	6212	6071	5933
1,8	5798	5666	5537	5411	5287	5267	5049	4935	4822	4712
1,9	6405	4500	4398	4298	4200	4104	4011	3920	3830	3743
2,0	3658	3575	3493	3414	3336	3260	3186	3113	3043	2973
2,1	2906	2840	2775	2712	2650	2590	2531	2474	2417	2362
2,2	2308	2256	2204	2154	2105	2057	2010	1964	1920	1876
2,3	1833	1792	1751	1711	1672	1634	1597	1560	1525	1490
2,4	1456	1423	1391	1359	1328	1298	1268	1239	1211	1184
2,5	1157	1130	1105	1080	1055	1031	1007	985	962	940
2,6	919	898	877	858	833	819	800	782	764	747
2,1	730	713	697	681	666	650	636	621	607	593
2,8	580	567	544	541	529	517	505	493	482	471
2,9	461	450	440	430	420	410	401	392	383	374
3,0	366	387	349	341	334	326	319	311	304	297
3,1	291	284	277	271	265	259	253	247	242	236
3,2	231	226	220	215	210	206	201	196	192	188
3,3	183	179	170	171	167	163	160	156	152	149
3,4	146	142	139	136	137	130	127	124	121	118
3,5	116	113	110	108	105	103	101	98,0	96,6	94
3,6	91,9	89,8	87,7	85,8	83,3	81,9	80,0	78,2	76,4	74,7
3,7	73	71	69,7	68,1	66,6	65,0	63,6	61,1	60,7	59,3
3,8	58	56,7	55,4	54,1	52,9	51,7	50,5	49,3	48,2	47,1
3,9	46,1	45,0	44,0	43,0	42,0	41,0	40,1	39,3	38,3	37,4
4,0	36,1	35,7	34,9	34,1	33,4	32,6	30,9	31,1	30,4	29,7

Таблица 3.13 – Перевод величин $PC_{NO_3^-}$ в массовую долю нитрата при анализе материала с содержанием воды 70–80%

$PC_{NO_3^-}$	Сотые доли $PC_{NO_3^-}$, массовая доля нитрата, мг/кг									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
1,6	9033	8827	8626	8430	8238	8003	7867	7688	7513	7342
1,7	7175	7012	6852	6696	6544	6357	6249	6107	5968	5832
1,8	5699	5570	5443	5319	5198	5079	4964	4851	4740	4633
1,9	4527	4424	4323	4225	4129	4035	3943	3853	3665	3680
2,0	3596	3514	3434	3356	3280	3205	3132	3061	2991	2923
2,1	2856	2791	2728	2666	2605	2546	2488	2431	2376	2322
2,2	2269	2217	2167	2117	2069	2022	1976	1931	1887	1844
2,3	1802	1761	1721	1682	1644	1606	1570	1534	1499	1465
2,4	1432	1399	1367	1366	1306	1276	1247	1218	1191	1164
2,5	1137	1111	1086	1061	1037	1013	990	968	946	924
2,6	903	883	863	843	824	805	787	769	751	734
2,7	717	701	685	670	654	639	625	611	597	583
2,8	570	557	544	532	520	508	495	485	474	463
2,9	453	442	432	422	413	403	394	385	377	368
3,0	360	351	343	336	328	320	313	306	299	292
3,1	286	279	273	267	261	255	249	243	238	232
3,2	227	222	217	212	207	202	198	193	189	184
3,3	180	176	172	168	164	161	157	153	150	146
3,4	143	140	137	134	131	128	125	122	119	116
3,5	114	111	109	106	104	101	99	97	95	92
3,6	90,3	88,7	86,3	84,3	82,4	80,5	78,7	76,9	75,1	74,4
3,7	71,7	70,1	68,5	67,0	65,4	63,9	62,5	61,1	59,7	58,3
3,8	57,0	55,7	54,4	53,2	52,0	50,8	49,6	48,5	47,4	46,3
3,9	43,3	44,2	43,2	42,2	41,3	40,3	39,4	38,5	37,7	36,8
4,0	36,0	35,1	34,3	33,6	32,8	32,0	31,3	30,6	29,9	29,2

Таблица 3.14 – Перевод величин $PC_{NO_3^-}$ в массовую долю нитрата при анализе сухого материала (соотношение массы пробы и объема экстрагирующего раствора – 1: 50)

$PC_{NO_3^-}$	Сотые доли $PC_{NO_3^-}$, Массовая доля нитрата, мг/кг									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
2,0	30900	30200	29510	28840	28180	27540	26920	26300	25700	25220
2,1	24550	23990	23440	22910	22390	21880	21380	20890	20420	19950
2,2	19500	19050	18620	18200	17780	17380	16980	16600	16220	15850
2,3	15490	15140	14790	14450	14130	13800	13490	13180	12880	12590
2,4	12300	12020	11750	11480	11220	10960	10720	10470	10230	10000
2,5	9772	9550	9333	9120	8913	8820	8511	8318	8128	7943
2,6	7762	7586	7413	7244	7079	6918	6761	6607	6457	6310
2,7	6166	6026	5888	5754	5623	5495	5370	5248	5129	5012
2,8	4898	4786	4677	4571	4467	4365	4266	4169	4074	3984
2,9	3980	3802	3715	3631	3548	3467	3388	3311	3236	3182
3,0	3090	3020	2951	2884	2818	2754	2692	2630	2570	2512
3,1	2455	2399	2344	2291	2239	2188	2138	2089	2042	1995
3,2	1950	1905	1862	1820	1778	1739	1698	1660	1622	1585
3,3	1549	1514	1479	1445	1413	1380	1349	1318	1288	1259
3,4	1230	1202	1175	1148	1122	1095	1072	1047	1023	1000
3,5	977	955	933	912	891	871	851	832	813	794
3,6	775	759	741	724	708	692	676	661	646	631
3,7	617	603	589	575	562	549	537	525	513	501
3,8	490	479	468	457	447	437	427	417	407	398
3,9	389	380	317	363	355	347	339	331	324	316
4,0	309									

5. Результаты анализа заносят в таблицу 3.15.

Таблица 3.15 – Результаты определения содержания нитратного азота в растительном материале

№ пробы	Место отбора	Показания прибора ($PC_{NO_3^-}$)	Значения, найденные по таблице, мг/кг

6. Сделать вывод и разработать мероприятия по снижению уровня нитратов в растениях при превышении их ПДК.

3.14 Определение содержания фосфора в растениях

Фосфор – необходимый и один из наиболее дефицитных для растения зольных элементов в почве, определяющих количество и качество урожая сельскохозяйственных культур. В вегетирующих растениях фосфор сосредоточивается в молодых частях растения. Больше его накапливается в зерне и меньше в соломе, у корнеплодов и клубнеплодов содержание фосфора в товарной части урожая больше, чем в ботве. При его недостатке в растениях нарушается обмен энергии и веществ, что тормозит развитие и задерживает созревание, вызывает снижение урожая и ухудшение качества продукции (Ягудин, 1987).

Фосфор входит в состав многочисленных органических соединений, а также обнаруживается в минеральной форме.

Используемый метод определения фосфора с применением аскорбиновой кислоты основан на образовании желтого цвета фосфорно-молибденового комплекса в кислой среде, который восстанавливается в присутствии катализатора сурьмы аскорбиновой кислотой. Окраска переходит в голубой цвет. Максимум развития голубой окраски достигается через 10 минут. Окраска устойчива в течение суток.

При использовании этого метода для определения фосфора в пробах, характеризующихся высоким содержанием кремния (солома злаковых культур), необходимо освобождать от него растворы золы фильтрованием.

Цель работы – определить содержание фосфора в растительном материале.

Оборудование, материалы и реактивы:

– фотоэлектроколориметр;
– весы лабораторные 2-го класса точности и 4-го класса точности по ГОСТ 24104-88;
– мерные колбы на 100 $см^3$ по ГОСТ 1770-74;
– пипетки объемом 5–10 $см^3$;
– цилиндр объемом 100 $см^3$ 2-го класса точности;
– аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765-78, х.ч. или ч.д.а.;
– кислота аскорбиновая;
– калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198-75, х.ч.;
– калий сурьмяновиннокислый, ч.;
– натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77, х.ч. или ч.д.а.;
– кислота серная по ГОСТ 4204-77 или ч.д.а., 5 н раствор H_2SO_4;
– кислота соляная по ГОСТ 3118-77, х.ч. или ч.д.а., раствор с массовой долей 10%;
– фенолфталеин, индикатор, раствор массовой концентрации 1 $г/дм^3$ в этиловом спирте (0,1%-ный раствор);
– спирт этиловый по ГОСТ 18300-87;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Ход работы

1. Подготовка к анализу.

Приготовление реактива А (см. работу № 1.11).

Приготовление реактива Б. 1,056 г аскорбиновой кислоты растворяют в 200 $см^3$ реактива А. Годен в течение 24 ч.

10%-ный раствор едкого натра. 10 г гидроксида натрия растворяют в 90 мл дистиллированной воды.

10%-ный раствор соляной кислоты: в мерную колбу на 1000 $см^3$ с 400-500 $см^3$ дистиллированной воды осторожно вливают 236,4 мл соляной кислоты, перемешивают и доводят дистиллированной водой до метки. Тщательно перемешивают.

Приготовление стандартного раствора однозамещенного фосфорнокислого калия с содержанием P_2O_5 0,01 $мг/см^3$. 0,1918 г высушенного KH_2PO_4, взвешенного с погрешностью не более 0,001 г, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе объемом 1 $дм^3$ и доводят объем раствора до метки (исходный образцовый раствор фосфата). Для приготовления рабочего стандартного раствора берут 100 $см^3$ исходного образцового раствора и разбавляют дистиллированной

водой в колбе объемом 1000 $см^3$, доводят до метки. В 1 $см^3$ рабочего раствора содержится 0,01 мг P_2O_5.

2. Выполнение анализа.

1. Из мерной колбы вместимостью 100 $см^3$ солянокислого раствора золы (приготовленного по работе 3.8) берут 5 или 10 $см^3$ раствора и помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. В колбу приливают около 20-30 $см^3$ дистиллированной воды, 3 капли фенолфталеина и нейтрализуют 10%-ной NaOH до слабо-розового окрашивания. Окраску затем снимают прибавлением 1-2 капель 10%-ной HCI. К нейтрализованному раствору добавляют 20 $см^3$ реактива Б, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Окрашенные растворы фотометрируют на фотоэлектроколориметре не раннее чем через 10 мин после прибавления реактива Б в кювете шириной 20 мм относительно раствора сравнения №1 при длине волны 710 нм или используя красный светофильтр.

2. Содержание фосфора в анализируемых пробах находят по калибровочной кривой. Для построения калибровочной кривой в серию пронумерованных мерных колб на 100 $см^3$ берут 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 7,0 $см^3$ стандартного раствора фосфата с содержанием P_2O_5 0,01 мг/$см^3$. В колбы добавляют по 20-30 $см^3$ дистиллированной воды и 20 $см^3$ реактива Б, затем доводят объем в колбах дистиллированной водой до метки и перемешивают. Через 10 мин просматривают оптическую плотность на фотоэлектроколориметре и вычерчивают график на миллиметровой бумаге. По оси абсцисс откладывают концентрации P_2O_5 в мг/100 мл, по оси ординат – соответствующие им показания прибора (таблица 3.16).

Таблица 3.16 – Приготовление образцовых растворов фосфата

Характеристика	Номер образцового раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем стандартного раствора фосфата с содержанием P_2O_5 0,01 мг/$см^3$, $см^3$	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
Концентрация P_2O_5 в образцовых растворах, мг/100 $см^3$	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07

3. Найденные по калибровочной кривой значения подставляют в формулу для расчета содержания фосфора в растительном материале

$$X = \frac{a \cdot V \cdot 100}{H \cdot V_1}, \qquad (3.21)$$

где X – количество P_2O_5, %;
a – количество фосфора в исследуемом растворе по градуировочной кривой, мг;
H – навеска растительного материала для озоления, г;
V – объем раствора, полученного после озоления, $см^3$;
V_1 – объем испытуемого раствора для окрашивания, $см^3$;
100 – коэффициент для выражения результатов в процентах.

3. Результаты анализа заносят в таблицу 3.17.

Таблица 3.17 – Результаты определения содержания фосфора в растительном материале (%)

№ пробы	Место отбора	a, мг	V, $см^3$	V_1, $см^3$	H, г	P_2O_5, %

4. Сделать вывод и разработать мероприятия по поддержанию уровня фосфорного питания растений с целью оптимизации в них ростовых процессов, повышения урожайности и качества продукции.

3.15 Определение содержания серы в растениях

Сера широко распространена в растительном мире. Поступив в растение в виде солей серной кислоты, она частично восстанавливается до S или SH. В таком виде сера может накапливаться в запасных органах, находится в виде белков или масел. При прорастании семян снова окисляется до SO_4^{2-} и в таком виде используется в синтезе новых веществ. Содержание серы обычно от 0,5 до 10 г на 1 кг сухого вещества. Более высоким содержанием серы отличаются листья и семена растений, значительно меньше ее в корнях и стеблях. Высоким содержанием серы отличаются крестоцветные, которые содержат серу в виде горчичного и чесночного масел. Растения с большим содержанием белка обычно содержат больше и серы, например, зернобобовые культуры.

В растениях сера находится в минеральной и органической формах. Минеральная часть представлена $CaSO_4$ и солями серной кисло-

ты, а органическая сера входит в состав серосодержащих аминокислот: метионина, цистина и цистеина, ферредоксина, глутатиона, кофермента А и линолевой кислоты. Этот элемент присутствует в них в виде сульфгидрильных (S−H) и дисульфидных (−S−S−) группировок.

Определение серы в растениях основано на высвобождении её из органических соединений путем мокрого озоления вещества в азотной кислоте с примесью водорода и дальнейшим осаждением образовавшейся серной кислоты хлористым барием. Образовавшейся осадок сульфата бария выделяют из раствора фильтрованием, промывают спиртом и эфиром и учитывают весовым методом (Ягудин и др., 1987; Минеев, 2001).

Цель работы – определить содержание серы в растительных образцах.

Оборудование, материалы и реактивы:
– сушильный шкаф лабораторный;
– весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104-88;
– колбонагреватель;
– колбы Кьельдаля;
– кислота азотная концентрированная;
– перекись водорода по ГОСТ 10929-76, 30%;
– метиловый оранжевый, индикатор, раствор массовой концентрации 1 г/дм^3;
– барий хлористый 2–водный по ГОСТ 4108-72;
– стеклянный фильтр;
– эфир для промывки осадка;
– спирт этиловый по ГОСТ 18300-87.

Ход работы

1. Проведение анализа.

1. На аналитических весах берут навеску тонкоизмельченного растительного материала массой 1 г и переносят на дно колбы Кьельдаля. Колба Кьельдаля должна иметь шлиф для плотного соединения с обратным водяным холодильником. В колбу приливают 15 см^3 концентрированной азотной кислоты, соединяют с обратным холодильником и оставляют на 5-10 час для медленного взаимодействия кислоты с растительным веществом. После этого в холодильник впускают холодную воду и ведут озоление при слабом подогревании колбы Кьель-

даля. **Сильное кипение недопустимо:** может привести к выбросу озоленного вещества через холодильник, а также к выделению оксидов серы и улетучиванию их вместе с парами воды.

2. После окончания выделения бурых паров оксидов азота через холодильник в колбу Кьельдаля приливают концентрированный пероксид водорода (H_2O_2). Озоление заканчивают, когда раствор в колбе станет прозрачным и бесцветным.

3. В колбу Кьельдаля с раствором золы приливают 10-20 $см^3$ дистиллированной воды, и раствор фильтруют для удаления кремнеевой кислоты через плотный фильтр в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$. Колбу Кьельдаля многократно промывают дистиллированной водой небольшими порциями, каждый раз собирая промывные воды на фильтр. Осадок кремневой кислоты на фильтре еще несколько раз промывают дистиллированной водой. Фильтрат нейтрализуют щелочью по метилу оранжевому и доводят до метки дистиллированной водой; перемешивают. Фильтрат должен быть совершенно прозрачным.

4. Отбирают две порции фильтрата по 50 $см^3$ в химические стаканы и их содержимое упаривают до 2/3 первоначального объема. К раствору добавляют 2-3 капли индикатора метила оранжевого и порциями доливают концентрированную соляную кислоту до перехода окраски в красно-оранжевую, после этого добавляют еще 1 см3 концентрированной соляной кислоты.

5. Готовят осадитель. Для этого 2 г хлористого бария растворяют в 50 $см^3$ горячей дистиллированной воды. Испытуемый раствор нагревают до кипения и медленно, по каплям, вливают горячий раствор осадителя (20-25 $см^3$). При осаждении раствор непрерывно медленно перемешивают стеклянной палочкой. Стакан с осадком закрывают часовым стеклом и ставят для созревания осадка на ночь. Проверяют полноту осаждения: добавляют 2-3 капли осадителя, если фильтрат остается прозрачным, приступают к фильтрации.

6. Раствор фильтруют через стеклянный фильтр или тигель Гуча, доведенные до постоянного веса. Осадок многократно промывают небольшими порциями (10 $см^3$) спирта и эфира. Фильтруют с водоструйным насосом. Осадок осушают воздухом для удаления запаха эфира. Тигли или стеклянные фильтры с осадками помещают в вакуум–эксикатор или сушильный шкаф и при t= 105^oC доводят до постоянного веса

7. Результаты анализа вычисляют в % по формуле

$$S(\%) = \frac{(a-b)\cdot V \cdot 100 \cdot 0{,}137}{H \cdot V_1 \cdot 1000}, \qquad (3.22)$$

где S – содержание серы, %;

a – вес тигля с осадком $BaSO_4$; г;

b – вес тигля, г;

V – общий объем фильтрата, $см^3$;

V_1 – объем раствора, взятый в стакан, $см^3$;

H – навеска растительного материала, взятого для озоления, г;

0,137 – коэффициент пересчета $BaSO_4$ на серу, можно использовать другой коэффициент 0,410 для перевода на SO_4^{2-}.

7. Результаты анализа заносят в таблицу 3.18.

Таблица 3.18 – Результаты определения содержания серы в растительном материале (%)

№ пробы	Место отбора	a, г	b, г	V, $см^3$	V_1, $см^3$	H, г	S,%

8. Сделать вывод и разработать мероприятии по поддержанию уровня серы в растительном материале.

3.16 Определение содержания кальция в растениях (по ГОСТ 26570)

Кальций – необходимый элемент для нормального роста надземных органов и корней растения. Он усиливает фотосинтез и передвижение углеводов, оказывает влияние на превращение азотистых соединений, и под его воздействием в клетках устанавливается благоприятное кислотно-щелочное равновесие.

Растения потребляют значительные количества кальция. Вынос с урожаем составляет 40-350 кг/га CaO, поэтому его определение в растениях позволяет выяснить темпы и размеры поглощения, роль кальция на отдельных этапах онтогенеза растений, провести правильный расчет зонального питания сельскохозяйственных животных.

Сущность метода заключается в образовании в щелочной среде малодиссоцированного комплексного соединения кальция с динатрие-

вой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) и определении эквивалентной точки при титровании с использованием металлиндикаторов. Минерализацию проб проводят способом мокрого или сухого озоления.

Цель работы – определить содержание кальция в пробах растений.

Оборудование, материалы и реактивы:

– измельчитель проб растений;
– мельница лабораторная;
– сито с отверстиями диаметром 1 мм.
– ножницы;
– ступка фарфоровая с пестиком;
– весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по гост 24104.
– колбонагреватель;
– колбы Кьельдаля вместимостью 50–100 см;
– колбы конические с широким горлом вместимостью 100 и 250 $см^3$ по ГОСТ 25336;
– колбы мерные на 100 $см^3$ по ГОСТ 1770;
– цилиндр мерный на 100 $см^3$ по ГОСТ 1770;
– пипетки на 2, 5, 10 $см^3$ по ГОСТ 29228;
– бюретки на 5$см^3$ по ГОСТ 29252;
– воронки стеклянные диаметром 36–56 мм по ГОСТ 25336;
– стакан фарфоровый вместимостью 1000 $см^3$ по ГОСТ 9147;
– кислота серная но ГОСТ 4204, х.ч., ч.д.а.;
– селен;
– перекись водорода по ГОСТ 10929, х.ч., ч.д.а. ;
– хромоген черный;
– хром темно-синий кислотный
– эриохром сине-черный Р(R);
– трилон Б по ГОСТ 10652. х.ч., ч.д.а. или стандарт-титр трилона Б, раствор концентрации 0.01 моль/$дм^3$ (0.02 н);
– калия гидроокись по ГОСТ 24363, х.ч., ч.д.а.;
– аммоний хлористый по ГОСТ 3773, х.ч.. ч.д.а.;
– кальцеин (флуорексон);
– натрий лимоннокислый трехзамещенный, 5,5-водный по ГОСТ 22280. ч.л.а.;

– гидроксиламин гидрохлорид по ГОСТ 5456. ч.д.а. ;
– триэтаноламин гидрохлорид;
– триэтаноламин;
– кальций хлористый по ГОСТ 4234, х.ч., ч.д.а.;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
– соляная кислота по ГОСТ 3118, х.ч., ч.д.а., концентрированная и разбавленная дистиллированной водой в два раза (1 + 1).

Ход работы

1. Подготовка к анализу.

1. Подготовка проб (согласно работе 3.11).

2. Приготовление растворов и реактивов. Проверка качества воды: к 100 $см^3$ дистиллированной воды приливают 1 $см^3$ аммиачного буферного раствора и 5–6 капель индикатора хромогена черного. Голубая с сиреневым оттенком окраска раствора указывает на чистоту воды.

Приготовление селенсодержашей серной кислоты. К 1000 $см^3$ концентрированной серной кислоты добавляют 5 г селена и нагревают в колбе из термостойкого стекла до полного обесцвечивания раствора.

Приготовление индикаторов. 1 г индикатора кальцеина (флуорексона) или эриохрома сине-черного, или хрома темно-синего кислотного смешивают со 100 г хлористого калия и растирают в ступке до однородного состояния. Хранят в сухом месте и в темной посуде с притертой пробкой.

Приготовление раствора триэтаноламина гидрохлорида с массовой долей 25%. 22.3 $см^3$ триэтаноламина гидрохлорида растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и доводят объем до 100 $см^3$. Раствор триэтаноламина готовят путем разбавления его дистиллированной водой в четыре раза (1+3).

Приготовление раствора углекислого кальция концентрации кальция 0.01 моль/$дм^3$. 1,001 г углекислого кальция, высушенного при температуре 105–110^oC до постоянной массы, растворяют в 20 $см^3$ разбавленной (1+1) соляной кислоты в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

Приготовление раствора гидроокиси калия с массовой долей 20%. 200 г гидроокиси калия растворяют в 800 $см^3$ дистиллированной воды. Вначале растворение проводят небольшими порциями при перемешивании в 300 $см^3$ дистиллированной воды в фарфоровом стака-

не. После растворения щелочи и остывания раствора приливают оставшееся количество воды, перемешивают. Работу проводят в вытяжном шкафу.

Приготовление буферного раствора. 20 г хлористого аммония смешивают со 100 $см^3$ 25%-ного водного раствора аммиака, после чего объем раствора доводят дистиллированной водой до 1000 $см^3$, перемешивают.

Приготовление раствора трилона Б концентрации 0.01 моль/$дм^3$. Раствор трилона Б готовят из стандарт-титра путем разбавления полученного 0,1 н раствора дистиллированной водой в пять раз (1+4). При отсутствии стандарт-титра навеску массой 3,722 г растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ и доводят объем до метки дистиллированной водой. Если раствор мутный, его фильтруют. Раствор хранят в полиэтиленовых или стеклянных сосудах в темном месте в течение 6 мес.

Проверка молярной концентрации раствора трилона Б.

В 5 $см^3$ раствора углекислого кальция добавляют 50 $см^3$ дистиллированной воды, 5 $см^3$ раствора гидроокиси калия, около 30 мг (на кончике скальпеля) одного из индикаторов. Перемешивают. Титруют раствором трилона Б до изменения окраски. Титрование проводят дважды. За результат принимать среднее арифметическое двух определений.

Концентрацию C трилона Б, моль/$дм^3$, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{C_1 \cdot V_1}{V}, \qquad (3.23)$$

где C_1 – концентрация раствора углекислого кальция, моль/$дм^3$;

V_1 – объем раствора углекислого кальция, взятый для титрования, $см^3$;

V – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, $см^3$.

2. Проведение анализа.

Определение кальция в пробах, подготовленных способом мокрого озоления.

1. В колбу для сжигания отвешивают 0,2–0,3 г исследуемой пробы, добавляют 2 $см^3$ перекиси водорода и через 1,5–2 мин 3 $см^3$ селенсодержашей серной кислоты и слегка встряхивают. Затем колбы

нагревают при температуре 340–380°С до полного обесцвечивания растворов. Если через 30 мин в колбах не происходит обесцвечивания растворов, их охлаждают до 60–80°С, добавляют 1 см^3 перекиси водорода и снова озоляют в течение 30 мин. После обесцвечивания растворы охлаждают, количественно переносят в мерные колбы, доводят объем дистиллированной водой до метки 100 см^3 и тщательно перемешивают. Одновременно проводят контрольный опыт через все стадии анализа, кроме взятия навески анализируемого материала.

2. В коническую колбу вместимостью 250 см^3 вносят в зависимости от содержания кальция от 5 до 50 см^3 исследуемого раствора. Объем раствора доводят дистиллированной водой до 100 см^3. Затем в указанном порядке добавляют на кончике скальпеля (ножа) (около 30 мг) лимоннокислый натрий, гидроксиламин и 10 см^3 20%-ного раствора гидроокиси калия (pH исследуемого раствора должен быть не ниже 12,5–13,5), а также около 30 мг одного из индикаторов. После добавления каждого реагента раствор перемешивают. Титруют не позднее чем через 10 мин раствором трилона Б концентрации 0,01 моль/дм^3 в присутствии "свидетеля" до перехода окраски от красно-розовой в голубую при использовании эриохрома сине-черного Р(R), желто-зеленой в розовую при использовании кальцеина, фиолетовой в синюю при использовании хрома кислотного темно-синего.

В качестве "свидетеля" используют 100 см^3 дистиллированной воды, в которую добавляют в тех же количествах вышеуказанные реактивы и несколько капель трилона Б.

Допускается замена сухих солей лимоннокислого натрия и гидроксиламина гидрохлорида на триэтаноламин, который вносят в количестве 3 см^3.

Параллельно проводят титрование контрольного опыта.

3. Обработка результатов.

1. Массовую долю кальция в исследуемой пробе X_1, %, рассчитывают по формуле

$$X_1 = \frac{V_2 \cdot (V_4 - V_3) \cdot C \cdot 0{,}040 \cdot 100}{V_5 \cdot m}, \qquad (3.24)$$

где V_2 – исходный объем исследуемого раствора, см^3;

V_3 – объем раствора трилона Б, израсходованный на титро-

вание контрольного опыта, см^3;

V_4 – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование исследуемого раствора, см^3;

С – концентрация раствор трилона Б;

0,040 – масса кальция, соответствующая 1 см^3 раствора трилона Б с молярной концентрации эквивалента 1 моль/дм^3, г;

V_5 – объем исследуемого раствора, взятый для титрования, см^3;

m – масса навески, г;

100 – коэффициент пересчета в проценты.

2. Массовую долю кальция в сухом веществе X_2, %, рассчитывают по формуле

$$X_2 = \frac{X_1 \cdot 100}{100 - W}, \qquad (3.25)$$

где X_2 – массовая доля кальция в исследуемой пробе, %

W – массовая доля воды в исследуемой пробе.

За окончательный результат испытания принимают среднеарифметическое двух параллельных определений.

Результаты рассчитывают до третьего десятичного знака и округляют до второго десятичного знака.

3. Результаты анализа заносят в таблицу 3.19.

Таблица 3.19 – Результаты определения содержания кальция в растительном материале (%)

№ пробы	Место отбора	V_2, см^3	V_3, см^3	V_4, см^3	V_5, см^3	m,г	CaO,%

4. Сделать вывод и разработать мероприятия по оптимизации кальциевого питания растений для нормального роста надземных органов и корней растения.

3.17 Определение содержания кремния в растениях

Кремний содержится во всех растениях. Особенно много его в клеточных стенках. При отсутствии в питательной среде кремния нарушается ультраструктура клеточных органелл. Растения, накапливающие кремний, имеют прочные стебли. Недостаток кремния может задерживать рост злаков (кукурузы, овса, ячменя и др.) и двудольных растений (огурца, томата, табака и др.). Исключение кремния во время

репродуктивной стадии вызывает уменьшение количества семян, при этом уменьшается число зрелых семян. При определении кремния в растительных образцах используют фотометрический метод (Шеуджен, 2008).

Цель работы – определить содержание кремния в растительных образцах.

Оборудование, материалы и реактивы:
– фотоэлектроколориметр;
– кюветы с толщиной поглощающего слоя 1см;
– аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765-78, х.ч. или ч.д.а.;
– кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч. или ч.д.а.;
– калий хромовокислый;
– калия гидроокись;
– натрий углекислый;
– дистиллированная вода.

Ход работы

1. Проведение анализа.

1. Приготовить 5%-ный раствор молибдата аммония. 50 г аммония молибденовокислого помещают в мерную колбу на 1 л и растворяют в 950 мл дистиллированной воды.

2. Навеску золы (ее получают сжиганием при 500-600°)весом не более 0,05 г сплавляют в платиновых чашках с пятикратным количеством тонкорастертого углекислого натрия (соды) в муфеле при температуре 1000-1100°. Сплавление длится одну-две минуты. Чтобы сплав легче отставал от дна, сразу же после сплавления каждую платиновую чашку опускают, погружая на треть высоты в фарфоровую чашку с холодной дистиллированной водой. Сплав заливают 3-5 мл горячей веды. Через 15-20 мин растворенные силикаты переносят в мерную колбу на 100 мл. Раствор подкисляют 3 мл 5 н H_2SO_4, доводят до метки и оставляют на несколько часов (обычно на ночь) до полного оседания твердых частичек на дно.

3. В мерную колбу на 50 мл берут 5 мл испытуемого раствора, добавляют 2,5 мл 5% молибдата аммония (раствор приобретает желтую окраску) и точно чыерез 10 мин. просматривают на спектрофотометре при длине волны 400 нм. Максимальная оптическая плотность растворов КМК (кремнемо-либденовая кислота) и молибдата аммония

находится при 350 нм. При 380 нм светопоглощение молибдата аммония по сравнению с КМК значительно уменьшается, а при 400 нм практически равно нулю.

4. Построение калибровочной кривой. В качестве стандарта можно применять раствор силиката натрия. Однако этот раствор очень неустойчив при хранении, что требует частой и трудоемкой стандартизации его гравиметрическим методом. Поэтому как имитирующий раствор можно использовать раствор хромата калия, окраска которого устойчива в течение двух лет. Раствор хромата калия готовят так: 3 г дважды перекристаллизованного K_2CrO_4 растворяют в 1 л 0,05-нормального раствора КОН. Экспериментально установлено, что оптическая плотность 1 мл такого раствора в 50 мл воды соответствует оптической плотности раствора КМК, содержащего 365 мкг кремния. Для построения калибровочного графика отбирают от 0,3 до 2,4 мл (с интервалом 0,3 мл) исходного раствора в мерные колбы емкостью 50 мл и доводят водой до метки, а затем измеряют оптические плотности при 400 нм.

5. Содержание кремния (%) определяется по формуле

$$Si = (a \cdot 20 \cdot c) / (b \cdot 10^6) \qquad (3.26)$$

где a – содержание кремния в аликвотной части раствора, установленное по калибровочной кривой;

b – навеска золы;

с – процент золы;

10^6 – перевод в граммы.

Для перевода содержания кремния (элемента) в окись кремния количество его умножают на коэффициент 2,14.

Точность метода ±2-5 %. Конечный результат зависит в большой степени от точности взятия навески золы.

6. Результаты анализа заносят в таблицу 3.20.

Таблица 3.20 – Результаты определения содержания кремния в растительном материале (%)

№ пробы	Место отбора	*a*, мл	*b*, мг	*Si*, %

7. Сделать вывод и разработать мероприятия по повышению устойчивости растений к полеганию вследствие накопления в их стеблях кремния.

ЛИТЕРАТУРА

Белюченко И.С. Введение в экологический мониторинг. – Краснодар, 2011. – 297 с.

Белюченко И.С., Гукалов В.Н., Мамась Н.Н., Мельник О.А., Петух Ю.Ю., Попок Л.Б., Ткаченко Л.Н., Терещенко Е.В. Методическое пособие для проведения полевых и лабораторных занятий по экологическому мониторингу. – Краснодар: КубГАУ, 2010. – 49 с.

Белюченко И.С., Гукалов В.Н., Мельник О.А., Перебора Е.А., Петух Ю.Ю., Попок Л.Б., Скрипка Л.Ф., Терещенко Е.В., Ткаченко Л.Н. Методическое пособие для проведения полевых и лабораторных занятий по общей экологии и экологическому мониторингу (методы описания растительности и физико-химического анализа растений) – Краснодар: КубГАУ, 2010. – 54 с.

Белюченко И.С., Мельник О.А., Петух Ю.Ю., Попок Л.Б., Терещенко Е.В., Ткаченко Л.Н. Методическое пособие по статистической обработке данных экологического мониторинга. – Краснодар: КубГАУ, 2010. – 60 с.

Белюченко И.С., Попок Л.Б. Практикум по экологии. – Краснодар, 2010. – 293 с.

Минеев В.Г. Практикум по агрохимии. – М.: Изд-во Московского ун–та, 2001. – 688 с.

Практикум по агрохимии / Б.А. Ягодин, И.П. Дерюгин, Ю.П. Жуков и др.; Под ред. Б.А. Ягодина. – М.:Агропромиздат,. 1987 – 512 с.

Федорова А.И., Никольская А.Н. Практикум по экологии и охране окружающей среды: Учеб. пособие для студентов. – М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2001. − 288 с.

Шеуджен А.Х. Кремний и методы его определения. – Майкоп: Изд-во МГТИ, 2008. – 41 с.

ГОСТ 13496.2-91 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Метод определения сырой клетчатки.

ГОСТ 13496.4 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Метод определения азота и сырого протеина.

ГОСТ 13496.15 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Метод определения сырого жира.

ГОСТ 26226 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Метод определения сырой зола.

ГОСТ 26570-95 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Метод определения кальция.

ГОСТ Р 54078-2010 Пшеница кормовая. Технические условия.

4. ОТХОДЫ БЫТА, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО И ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Среди основных экологических проблем современности важнейшее место занимает проблема отходов, которые в настоящее время образуются в огромных количествах и при размещении в окружающей среде являются источником ее загрязнения, ухудшают санитарно-эпидемиологические нормы и эстетические качества природы.

Традиционно считалось, что основными нарушителями природного равновесия являются промышленность и транспорт, а возможное вредное влияние сельского хозяйства на окружающую среду недооценивалось. Однако еще в 60-х годах на первое место по загрязнению выдвинулось сельское хозяйство. Это связано с двумя обстоятельствами. Первое – это строительство животноводческих ферм и комплексов, отсутствие какой-либо очистки образующихся навозосодержащих отходов и их утилизации; второе – нарушение норм и правил применения минеральных удобрений и ядохимикатов, которые вместе с дождевыми потоками и подземными водами попадают в реки и озера, нанося серьезный ущерб бассейнам крупных рек, их рыбным запасам и растительности. Поэтому в сфере общественного производства серьезным источником загрязнения окружающей среды, наряду с промышленностью и транспортом, становится и сельское хозяйство

Одним из возможных путей решения данной проблемы является утилизация отходов, т.е. возвращение их в материальный круговорот, что имеет важное экологическое, экономическое и энергосберегающее значение. Изучение использования нетрадиционных удобрений, разработка оптимальных технологий их применения, учет эффективности переработки отходов и ряд других вопросов, сопряженных с их утилизаций в сельскохозяйственном производстве, должны сопровождаться комплексными исследованиями, которые позволят оценить влияние удобрений на продуктивность фитоценоза, качество и безопасность растениеводческой продукции, агрохимические и биологические свойства почвы и т.д. (Белюченко, 2011; Белюченко, Попок, 2010)

Анализ сельскохозяйственных отходов

Сельскохозяйственные отходы представляют собой органические удобрения (навоз, навозная жижа, птичий помет, различные компосты, зеленое удобрение). Знание содержания азота, фосфора, калия, кальция и других элементов, а также структурных характеристик важно при внесении органики в почву для питания растений.

Значение анализа. Навоз – наиболее распространенное органическое удобрение, имеющее исключительно большое значение в сельском хозяйстве. Однако содержание в нем азота, фосфора и калия колеблется в зависимости от получения, хранения, применения. Для правильной оценки качества навоза большое значение имеет химический анализ его на содержание главнейших питательных веществ. Рациональные способы хранения и приемы применения навоза предусматривают максимальное снижение потерь из него азота. Поэтому при анализе навоза определению содержания в нем азота как общего, так и аммиачного принадлежит важная роль.

4.1 Определение массовой доли влаги и сухого остатка в органическом удобрении

Метод основан на определении потери массы пробы органического удобрения при высушивании до постоянной массы по ГОСТ 26713−85.

В твердых органических удобрениях (подстилочный навоз, компосты) и полужидком бесподстилочном навозе определяют массовую долю влаги; в жидком бесподстилочном навозе и стоках определяют массовую долю сухого остатка.

Цель работы – определить массовую долю влаги в подстилочном навозе и массовую долю сухого остатка в жидком бесподстилочном навозе.

Отбор проб. Пробу жидкого органического удобрения объемом не менее 1 $дм^3$ перемешивают с помощью лабораторной мешалки и отбирают из трех слоев порциями по 150–200 $см^3$ при общем объеме каждой пробы 500–600 $см^3$ удобрения для определения массовой доли

сухого остатка. Пробу твердого органического удобрения массой не менее 1 кг тщательно перемешивают, измельчают механически и распределяют на ровной поверхности слоем толщиной не более 1 см. Из пяти точек отбирают навески массой 15–20 г для определения массовой доли влаги. Взвешивания производят с погрешностью не более 0,1г.

Оборудование и материалы:

– шкаф сушильный электрический по ГОСТ 13474-79;

– весы лабораторные 4-го класса точности по ГОСТ 24104–80;

– чаши выпаривательные фарфоровые для определения массовой доли влаги и для определения сухого остатка по ГОСТ 9147–80;

– бюксы алюминиевые с крышками высотой 40 мм и диаметром 50 мм;

– стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336−82.

Ход работы

1. Определение массовой доли влаги. Навеску удобрения помещают в фарфоровую чашу или бюксу и ставят в сушильный шкаф, предварительно нагретый до температуры 105–110°С и высушивают в течение 5 ч. Чашу или бюксу с навеской вынимают из сушильного шкафа, охлаждают на воздухе в течение 30 мин и взвешивают. Каждое последующее взвешивание проводят после высушивания в течение 30 мин и охлаждения чаши с навеской на воздухе в течение 30 мин. Анализ считается законченным, если разность результатов двух последующих взвешиваний не превышает 0,1 г.

2. Определение массовой доли сухого остатка. Навеску органического удобрения помещают в фарфоровую чашу в предварительно нагретый сушильный шкаф и высушивают при температуре 105–110°С до постоянной массы. Первое взвешивание проводят – через 5 ч, повторное через 30 мин. Каждый раз перед взвешиванием чашу с навеской охлаждают на воздухе в течение 30мин. Анализ считается законченным, если разность результатов двух последующих взвешиваний не превышает 0,1 г.

Обработка результатов:

1. Массовую долю сухого остатка (Х) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100\ \%, \qquad (4.1)$$

где m_1– масса чаши с сухим остатком, г;
m_2– масса пустой чаши, г;
m – масса навески, г.

2. Массовую долю влаги (X_1) в процентах вычисляют по формуле 4.2 или 4.3

$$X = \frac{m_3 - m_4}{m} \cdot 100\ \%, \qquad (4.2)$$

где m_3– масса чаши или бюкса до высушивания, г;
m_4 – масса чаши или бюкса с навеской после высушивания, г;
m – масса навески, г.

$$X_1 = 100 - X, \qquad (4.3)$$

где X – массовая доля сухого остатка.

3. Предел возможных значений погрешности определения массовой доли влаги при доверительной вероятности Р=0,95 составляет, %:

±0,3 – при массовой доле влаги до 30%;
±0,8 – от 30 до 70%;
±0,9 – от 70 до 92%;
±0,3 – свыше 92%.

4. Результаты анализа записывают в таблицу 4.1.

Таблица 4.1 – Форма записи результатов анализа

Сухой остаток					Массовая доля влаги				
Место отбора	m, г	m_1, г	m_2, г	X, %	Место отбора	m, г	m_3, г	m_4, г	X_1, %

4. Сделать выводы и разработать проект поддержания водообеспеченности почв.

4.2 Определение золы в органическом удобрении

Метод основан на определении потери массы пробы органического удобрения после прокаливания при температуре 800°С по ГОСТ 26714−86.

Цель работы – определение золы в пробах навоза.

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

Оборудование и материалы:
– печь муфельная;
– весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104−80;
– эксикатор по ГОСТ 25336−82;
– тигли фарфоровые по ГОСТ 9147−80;
– щипцы тигельные.

Ход работы

1. Навески сухого органического удобрения помещают в фарфоровые тигли и ставят в холодную муфельную печь, постепенно доводят температуру печи до 800°С. Прокаливают при этой температуре в течение 2 ч.

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

3. Каждое последующее взвешивание проводят после озоления в течение 1 ч и охлаждения в течение 30 мин. Анализ считается законченным, если расхождение между результатами двух последующих взвешиваний не превышает 0,01 г.

4. Массовую долю золы (Х) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100\ \%, \qquad (4.4)$$

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

5. Предел возможных значений погрешности определения массовой доли золы при доверительной вероятности P=0,95 составляет, %:

±0,3 – при массовой доле золы от 5 до 12%;
±0,4 – от 12 до 20%;
±0,8 – свыше 20%.

5. Результаты анализа записывают в таблицу 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты определения золы

Массовая доля золы				
Место отбора	m, г	m_1, г	m_2, г	X , %

6. Сделать вывод и разработать проект повышения зольных элементов.

4.3 Определение общего азота в органическом удобрении

Метод основан на минерализации анализируемого удобрения при нагревании с концентрированной серной кислотой в присутствии перекиси водорода, смешанного катализатора, с последующей отгонкой аммиака в раствор борной кислоты и титровании серной кислотой (по ГОСТ 26715−86).

Цель работы – определить содержание общего азота в образцах органических удобрений.

Отбор проб. Сухой остаток навески органического удобрения после определения массовой доли влаги тщательно перемешивают и отбирают не менее чем из пяти точек навеску массой 1,0±0,001 г.

Допускается проводить определение массовой доли общего азота в пробе удобрения с исходной влажностью. Масса навески должна быть 20±0,1 г.

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

Оборудование, материалы и реактивы:

– весы лабораторные 2-го и 4-го классов точности по ГОСТ 24104−80;
– колбонагреватель;
– установка для определения азота в органических соединениях по Кьельдалю;
– колбы Кьельдаля вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 25336−82;
– бюретки вместимостью 50 $см^3$ по ГОСТ 20292−74;
– пипетки вместимостью 5 $см^3$ по ГОСТ 20292−74;
– цилиндры вместимостью 50, 250 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770−74;
– воронки диаметром 25 или 36 мм по ГОСТ 25336−82;
– кружка фарфоровая вместимостью 1500 $см^3$ по ГОСТ9147−80;
– колбы плоскодонные термостойкие, вместимостью 2 $дм^3$ по ГОСТ 25336−82;
– кислота серная концентрированная по ГОСТ 4204−77 и раствор молярной концентрации 0,05 моль/$дм^3$, приготовленный по ГОСТ 25794.1−83; допускается использование стандарт-титра;
– кислота борная по ГОСТ 9656−75, раствор с массовой долей 4%;
– натрий гидроокись по ГОСТ 4328−77, раствор с массовой долей 40%;
– перекись водорода по ГОСТ 10929−76, раствор с массовой долей 30%;
– медь сернокислая по ГОСТ 4165-78;
– селен металлический, порошок;
– индикатор смешанный кислотно-основной, pH 5,4, приготовленный по ГОСТ 4919.1−77;
– калий сернокислый по ГОСТ 4145−74;
– фильтры бумажные по ГОСТ 12026−76;
– бумага индикаторная универсальная.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Приготовление смешанного катализатора. 100,0 сернокислой меди и 3,0 г. металлического селена смешивают и тщательно растирают в фарфоровой ступке.

2. Кислота борная, раствор с массовой долей 4%. 40,0 г борной кислоты растворяют при нагревании в 200 $см^3$ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1$дм^3$. Нагревают при перемешива-

нии до растворения борной кислоты. После охлаждения раствор доводят до метки дистиллированной водой.

3. Натрий гидроокись, раствор с массовой долей 40%. 400,0 ± 0,1 г гидроокиси натрия помещают в сухой фарфоровый стакан или термостойкую колбу объемом 1 дм^3. Добавляют 600 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивают содержимое, которое при этом **сильно разогревается.**

4. Смешанный индикатор. Смешанный индикатор получают путем растворения 0,099 г бромкрезолового зеленого и 0,066 г метилового красного в 100 мл этилового спирта.

2. Проведение анализа:

1. Сухую навеску анализируемого удобрения помещают в колбу Кьельдаля, добавляют 20 см^3 концентрированной серной кислоты и 0,5 г смешанного катализатора.

2. Содержимое колбы тщательно перемешивают легкими круговыми движениями, обеспечивая полное смачивание навески, и оставляют на 12–15 ч.

3. Затем колбу помещают в вытяжной шкаф на колбонагреватель таким образом, чтобы ее ось была наклонена под углом 35° к вертикали. В отверстие колбы помещают воронку и осторожно нагревают до тех пор, пока содержимое колбы не перестанет пениться. Потом нагрев усиливают, доводя смесь в колбе до слабого кипения. Кипячение продолжают до полного обесцвечивания раствора.

4. После обесцвечивания раствор в колбе кипятят еще в течение 15–20 мин, а затем колбу снимают с колбонагревателя и охлаждают.

5. После охлаждения полученный минерализат из колбы Кьельдаля количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, предварительно налив в нее 25–30 см^3 воды. При этом происходит разогревание содержимого колбы. После охлаждения объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

6. В реакционную колбу установки для отгонки аммиака помещают 35–50 см^3 анализируемого раствора, полученного по п. 5. В приемник помещают 30–40 см^3 раствора борной кислоты с массовой долей 4% и прибавляют 3–5 капель смешанного индикатора. Приемник подставляют под холодильник так, чтобы барботер был полностью погружен в раствор борной кислоты.

7. В реакционную колбу через воронку прибора осторожно добавляют 25–30 см^3 раствора гидрата окиси натрия с массовой долей 40%. Воронку ополаскивают дистиллированной водой с таким расчетом, чтобы объем жидкости в реакционной колбе составил 100–150 см^3, закрывают кран воронки, начинают нагрев реакционной колбы и доводят раствор до кипения. Нагрев регулируют так, чтобы кипение было спокойным. Отгонку ведут до тех пор, пока не перегонится 2/3 объема жидкости. Полноту отгона можно проверить по индикаторной бумаге (pH 6–7).

8. После окончания отгонки приемник отсоединяют, барботер обмывают дистиллированной водой, собирая промывные воды в приемник, и содержимое приемника титруют раствором серной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/дм^3 до перехода зеленой окраски в малиновую.

9. Одновременно проводят контрольный опыт через все стадии анализа в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого удобрения для внесения поправки в результат анализа с целью учета содержания примесей аммония в реактивах.

10. Массовую долю общего азота (X_1) в процентах в сухом удобрении вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{0{,}0014 \cdot (V_1 - V_0) \cdot 250 \cdot 100}{V_2 \cdot m} + X_{(ам)}, \qquad (4.5)$$

где 0,0014 – масса азота, соответствующая 1см^3 раствора серной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/дм^3, израсходованной на титрование анализируемого раствора, г;

V_1 – объем раствора серной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/дм^3, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см^3;

V_0 – объем раствора серной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/дм^3, израсходованный на титрование в контрольном опыте, см^3 ;

250 – объем исходного раствора, см^3;

V_2 – объем анализируемого раствора, взятый для отгонки, см^3;

m – масса навески, г.

$X_{(ам)}$ – массовая доля аммонийного азота, %, на сухой продукт, определенная по ГОСТ 26716–86.

Предел возможных значений погрешности определения массовой доли общего азота при доверительной вероятности Р=0,95 составляет, %:

±0,1 – при массовой доле общего азота до 1%,

±0,2 – от 1 до 3%,

±0,3 – более 3%.

11. Результаты анализа записывают в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты определения общего азота

№ п/п	V_1, см^3	V_0, см^3	V_2, см^3	m, г	X_1, %

12. Сделать вывод и разработать проект по снижению потерь азота из органического удобрения.

4.4 Определение аммонийного азота фотометрическим методом в органическом удобрении

Содержание аммонийного азота в навозе – важный показатель его качества, так как действие навоза как источника азота в первый год почти исключительно зависит от содержания в нем аммиачного азота. Кроме того, количество аммонийного азота в навозе свидетельствует об условиях его хранения.

Метод основан на извлечении аммонийного азота из пробы органического удобрения раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/дм^3 с последующим измерением оптической плотности окрашенного индофенольного соединения в фильтрате, образующегося в щелочной среде при взаимодействии аммиака с гипохлоритом и салицилатом натрия (ГОСТ 26716–86).

Цель работы – определить содержание аммонийного азота в пробах органических удобрений.

Отбор проб. Массовую долю аммонийного азота определяют в пробе органического удобрения с исходной влажностью.

После тщательного перемешивания из пробы отбирают не менее чем из 5 точек навеску массой 10±0,1г.

Оборудование, материалы и реактивы:

– весы лабораторные 4-го класса точности по ГОСТ 24104–80;
– фотоэлектроколориметр;
– колбонагреватель;
– встряхиватель;
– кислота серная, концентрированная по ГОСТ 4204-7;
– кислота соляная по ГОСТ 3118−77, раствор молярной концентрации 0,05 и 1 моль/дм^3;
– натрий серноватокислый водный (тиосульфат натрия) по ГОСТ 244–76, раствор молярной концентрации 0,1 моль/дм^3, приготовленный по ГОСТ 25794.1-83;
– натрия гидроокись по ГОСТ 4328–77;
– натрий салициловокислый по ГОСТ 17628–72;
– калий–натрий виннокислый (сегнетова соль) по ГОСТ 5845–79;
– натрий нитропруссидный;
– натрий углекислый по ГОСТ 83–79;
– трилон Б по ГОСТ 10652–73;
– известь хлорная по ГОСТ 1692–58;
– калий иодистый по ГОСТ 4232–74;
– аммоний хлористый по ГОСТ 3773-72;
– пипетки по ГОСТ 20292–74;
– колбы мерные вместимостью 100, 500, 1000 и 2000 см^3 по ГОСТ 1770−74;
– колбы плоскодонные по ГОСТ 25336−82;
– стаканы вместимостью 100, 500 см^3 и 1 дм^3 по ГОСТ 25336−82;
– цилиндры вместимостью 50, 250, 1000 и 2000 см^3 по ГОСТ 1770–74;
– бюретки вместимостью 25см^3 по ГОСТ 20292–74.
– фильтры бумажные по ГОСТ 12026−76.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Приготовление раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/дм^3. 4,1 см^3 концентрированной соляной кислоты разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доводят объем раствора до метки.

2. Приготовление запасного окрашивающего раствора. 56,7 г салициловокислого натрия, 16,7 г виннокислого калия-натрия и 26,7 г гидроокиси натрия, взвешенных с погрешностью не более 0,1 г, помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в 700 $см^3$ дистиллированной воды и кипятят в течение 20 мин для удаления аммиака. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, добавляют 0,4 г нитропруссидного натрия, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, и после полного растворения навески доводят дистиллированной водой объем раствора до метки. Раствор хранят в холодильнике в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой не более 2 мес.

3. Приготовление рабочего окрашивающего раствора. К 250 $см^3$ запасного окрашивающего раствора приливают 2100 $см^3$ дистиллированной воды, затем добавляют 4,7 г трилона Б. Раствор готовят в день проведения анализа.

4. Приготовление раствора серноватистокислого натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) концентрации 0,1 моль/$дм^3$ (0,1 Н). Готовят по СТ СЭВ 3675-82 или из стандарт-титра.

5. Приготовление запасного раствора гипохлорита натрия. 150 г хлорной извести перемешивают в стакане вместимостью 1 $дм^3$ с 250 $см^3$ дистиллированной воды. В другом стакане вместимостью 500 $см^3$ растворяют 100 г углекислого натрия в 250 $см^3$ дистиллированной воды. Затем оба раствора сливают в колбу или стакан вместимостью 1 $дм^3$ при постоянном перемешивании раствора. Полученную суспензию оставляют на 1–2 суток для отстаивания, затем прозрачную надосадочную жидкость сливают через фильтр.

В полученном фильтрате определяют массовую долю хлора. Для этого 1 $см^3$ фильтрата переносят пипеткой в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 40–50 $см^3$ дистиллированной воды, 2,0 г йодистого калия и 10 $см^3$ раствора соляной кислоты молярной концентрации 1 моль/$дм^3$.

Образовавшийся йод оттитровывают раствором тиосульфата натрия молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$ до исчезновения вишневой окраски раствора.

1 $см^3$ раствора тиосульфата натрия молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$ соответствует 3,55 мг хлора.

Массовую долю активного хлора (X) в процентах в запасном растворе гипохлорита натрия вычисляют по формуле

$$X = 0{,}00355 \cdot V \cdot 100, \qquad (4.6)$$

где 0,00355 – количество хлора, соответствующее 1 см^3 раствора серноватистокислого натрия концентрации 0,1 моль/дм^3, г;

V – объем раствора серноватистокислого натрия концентрации 0,1 моль/дм^3, израсходованный на титрование, см^3;

100 –коэффициент пересчета в проценты.

Массовая доля активного хлора в полученном растворе должна быть не менее 6,0%.

Реактив хранят в склянке из темного стекла в холодильнике, периодически проверяя массовую долю хлора в растворе.

6. Приготовление рабочего раствора гипохлорита натрия. Запасной раствор гипохлорита натрия, приготовленный по п. 5, разбавляют дистиллированной водой до массовой концентрации свободного хлора 0,12 г в 100 см^3.

7. Приготовление образцового раствора хлористого аммония: 1,910 г хлористого аммония, предварительно высушенного до постоянной массы при температуре 100-105°С, растворяют в дистиллированной воде в медной колбе вместимостью 1 дм^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. В 1 см^3 полученного раствора содержится 0,5 мг азота. Раствор хранят в холодильнике не более 3 мес.

8. Приготовление растворов сравнения. В мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают указанные в таблице 4.4 объемы образцового раствора хлористого аммония. Затем в каждую колбу добавляют по 50 см^3 дистиллированной воды, по 8 см^3 концентрированной серной кислоты и содержимое колб перемешивают. После охлаждения объемы растворов доводят дистиллированной водой до метки и снова перемешивают. Растворы сравнения хранят в холодильнике не более 3 мес. Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа. Окрашивание растворов сравнения проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

Таблица 4.4 – Приготовление растворов сравнения

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем образцового раствора, $см^3$	0	1	2	4	6	8	10	12	14
Массовая доля азота, % на продукт исходной влажности	0	0,025	0,050	0,100	0,150	0,200	0,250	0,300	0,350

2. Проведение анализа:

1. Навеску удобрения (10 г) помещают в колбу вместимостью 500 $см^3$ и приливают 200 $см^3$ раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/$дм^3$.

2. Колбу встряхивают в течение 30 минут. Допускается настаивание полученного раствора в течение 12–15 ч.

3. Полученный раствор взбалтывают и отфильтровывают через сухой складчатый фильтр в колбу вместимостью 500 $см^3$.

4. Содержимое на фильтре промывают 2–3 порциями (по 30–50 $см^3$ каждая) раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/$дм^3$.

5. Объем полученного в колбе фильтрата доводят до метки той же кислотой.

6. В химические стаканы или конические колбы вместимостью 100 $см^3$ или бытовые банки помещают по 0,5 $см^3$ полученного фильтрата и растворов сравнения и добавляют по 50 $см^3$ рабочего окрашивающего раствора. Все растворы перемешивают, прибавляют по 2,5 $см^3$ рабочего раствора гипохлорита натрия, снова перемешивают и оставляют на 1 ч при комнатной температуре для полного развития окраски.

7. Оптическую плотность растворов измеряют относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 655 нм, используя кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм.

8. Одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого удобрения, для внесения поправки в результат анализа с целью учета содержания примесей аммония в реактивах.

9. Массовую долю аммонийного азота X_1 (%) на продукт с исходной влажностью определяют по заранее приготовленному градуировочному графику и по формуле

$$X_1=X_2-X_3, \quad (4.7)$$

где X_2 – массовая доля аммонийного азота в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, % на продукт с исходной влажностью;

X_3 – массовая доля аммонийного азота в контрольном опыте, найденная по градуировочному графику,%.

10. Произвести перерасчет результатов массовой доли аммонийного азота на сухой продукт, умножив на коэффициент К, равный:

$$K = \frac{100}{100 - X}, \quad (4.8)$$

где X – массовая доля влаги, %

11. Результаты анализа заносят в таблицу 4.5.

Таблица 4.5 – Форма записи результатов определения аммонийного азота

Место отбора	Оптическая плотность	X_2,%	X_3,%	X_1,%
	1			
	2			

12. Предел возможных значений определения массовой доли аммонийного азота при доверительной вероятности Р=0,95 составляет, %:

±0,03 – при массовой доле аммонийного азота до 0,1%,

±0,06 – от 0,1 до 0,4%.

12. Сделать выводы и разработать проект снижения потерь аммонийного азота.

4.5 Определение общего фосфора в органическом удобрении

Коэффициент использования растениями фосфорной кислоты из навоза почти вдвое выше, чем из минеральных фосфорных удобрений. Это обуславливает высокую ценность навоза как источника фосфора в земледелии и необходимость рационального его применения. В зависимости от вида животного, характера кормления, особенности подстилки и других условий получения навоза содержание в нем фосфора

подвержено заметных колебаниям. Для учета фактического количества этого вещества, вносимого в почву с той или иной нормой навозного удобрения, необходимо его определение.

Метод основан на минерализации сухого органического удобрения при нагревании с концентрированной серной кислотой в присутствии перекиси водорода или смешанного катализатора с последующим определением оптической плотности окрашенного фосфорно-молибденового комплекса, восстановленного до молибденовой сини (по ГОСТ 26717−86).

Цель работы – определить содержание общего фосфора в пробах органического удобрения.

Отбор проб. Для определения массовой доли общего фосфора используют сухой остаток навески после определения массовой доли влаги. Если определение массовой доли общего фосфора проводят через 12 ч и более после определения массовой доли влаги, остаток навески подсушивают в сушильном шкафу при температуре 100–105°С в течение 1 ч. Из сухого остатка, после его тщательного перемешивания, отбирают навеску массой 1,0±0,001 г.

Оборудование, материалы и реактивы:

– весы лабораторные по ГОСТ 24104−80;
– фотоэлектроколориметр;
– колбонагреватель;
– кольбы Кьельдаля вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 25336–82;
– колбы мерные вместимостью 250, 500 и 1000 см^3 по ГОСТ 1770−74;
– колбы конические вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 25336–82;
– стаканы химические вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 25336–82;
– цилиндры вместимостью 50, 100 и 200 см^3 по ГОСТ 1770–74;
– бюретки вместимостью 25 см^3, 2-го класса точности по ГОСТ 20292−74;
– пипетки вместимостью 2,5 см^3 по ГОСТ 20292−74;
– кислота серная по ГОСТ 4204−77, раствор молярной концентрации 2,5 моль/дм^3;
– перекись водорода по ГОСТ 10929−76, раствор с массовой долей 30%;
– аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765-78;

– калий сурьмяновокислый;
– кислота аскорбиновая;
– калия фосфат однозамещенный по ГОСТ 4198-75;
– медь сернокислая по ГОСТ 4165-78;
– селен металлический, порошок.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Приготовление раствора серной кислоты молярной концентрации 2,5 моль/дм^3. 600-700 см^3 дистиллированной воды помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и приливают 140 см^3 концентрированной серной кислоты. После охлаждения содержимого колбы объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

2. Приготовление реактива А. 12,0 молибденовокислого аммония помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и приливают дистиллированную воду до метки.

0,29 г сурьмяновокислого калия помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и приливают дистиллированную воду до метки. После перемешивания и растворения реактивов оба раствора сливают в мерную колбу вместимостью 2000 см^3 и добавляют 1 дм^3 раствора серной кислоты молярной концентрации 2,5 моль/дм^3. После тщательного перемешивания раствора и его охлаждения объем доводят до метки дистиллированной водой. Реактив хранят в склянке темного стекла в холодильнике не более 3 мес.

3. Приготовление реактива Б. 0,53 г аскорбиновой кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и приливают 100 см^3 реактива А. После растворения аскорбиновой кислоты объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Раствор готовят и используют в день анализа.

4. Приготовление смешанного катализатора (готовят по работе 4.3).

5. Приготовление образцового раствора однозамещенного фосфорнокислого калия. 1,916 г предварительно высушенного до постоянной массы при температуре 105-110 ^{o}С однозамещенного фосфорнокислого калия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Полученный раствор тщательно перемешивают. В 1 см^3 полученного раствора содержится 1 мг P_2O_5 и 0,66 мг K_2O. Раствор используют для приготовления растворов сравнения.

6. Приготовление растворов сравнения. В мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ помещают указанные в таблице 4.6. объемы образцового раствора, приготовленные по п. 4. В каждую колбу доливают до половины объема дистиллированную воду, добавляют 3 $см^3$ концентрированной серной кислоты. После охлаждения объем раствора в колбах доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Растворы сравнения хранят в холодильнике не более 3 мес. Используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа. Окрашивание растворов сравнения проводят аналогично окрашиванию анализируемых растворов и одновременно с ними. По результатам определения оптической плотности окрашенных растворов сравнения в день проведения анализа строят градуировочный график, отмечая по оси абсцисс массовую долю общего фосфора в % на сухой продукт, а по оси ординат – соответствующие им значения оптической плотности.

Таблица 4.6 – Приготовление растворов сравнения

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объем образцового раствора, $см^3$	0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4	3,2	4,0	5,0
Массовая доля P_2O_5, % на сухой продукт	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80	1,00	1,25

Каждая точка градуировочного графика должна представлять собой среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Градуировочный график должен представлять собой прямую линию.

2. Проведение анализа:

1. Навеску анализируемого удобрения помещают в колбу Кьельдаля, добавляют 20 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 0,5 г смешанного катализатора.

2. Содержимое колбы тщательно перемешивают легкими круговыми движениями, обеспечивая полное смачивание навески, и оставляют на 12–15 ч.

3. Затем колбу помещают в вытяжной шкаф на колбонагреватель таким образом, чтобы ее ось была наклонена под углом 35° к вертикали. В отверстие колбы помещают воронку и осторожно нагревают до тех пор, пока содержимое колбы не перестанет пениться.

4. Потом нагрев усиливают, доводя смесь в колбе до слабого кипения. Кипячение продолжают до полного обесцвечивания раствора.

5. После обесцвечивания раствор в колбе кипятят еще в течение 15–20 мин, а затем колбу снимают с колбонагревателя и охлаждают.

6. После охлаждения полученный минерализат из колбы Кьельдаля количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, предварительно налив в нее 25–30 $см^3$ воды. При этом происходит разогревание содержимого колбы. После охлаждения объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

7. В химические стаканы или конические колбы вместимостью 100 $см^3$ помещают по 2 $см^3$ анализируемого раствора и растворов сравнения, добавляют по 50 $см^3$ реактива Б, перемешивают и оставляют растворы на 30 минут при комнатной температуре для полного развития окраски. Оптическую плотность растворов измеряют относительно раствора сравнения № 1 на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром или на спектрофотометре при длине волны 710 нм, используя кюветы с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм.

8. Одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого продукта для внесения поправки в результат анализа, с целью учета содержания примесей фосфора в реактивах.

9. Массовую долю общего фосфора (X, %) в сухом удобрении определяют по заранее приготовленному градуировочному графику и вычисляют по формуле

$$X=X_1-X_2, \qquad (4.9)$$

где X_1 – массовая доля общего фосфора в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, % на сухой продукт;

X_2 – массовая доля общего фосфора в контрольном опыте, найденная по градуировочному графику, %.

Предел возможных значений погрешности определения массовой доли общего фосфора при доверительной вероятности P=0,95 составляет ,%:

±0,05 – при массовой доле общего фосфора от 0,2 до 1%;

±0,1 – при массовой доле общего фосфора от 1 до 2%;

±0,2 – при массовой доле общего фосфора от 2 до 5%;

±0,3 – при массовой доле общего фосфора свыше 5%.

10. Результаты анализа заносят в таблицу 4.7.

Таблица 4.7– Результаты определения содержания фосфора

Место отбора	Оптическая плотность	X_1,%	X_2,%	X_1,%
	1			
	2			

11. Сделать выводы и разработать проект повышения содержания фосфора в субстрате.

Анализ промышленных отходов на примере фосфогипса

4.6 Определение массовой доли сульфатов кальция ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) в фосфогипсе

Фосфогипс – твердый отход производства серной кислоты и минеральных удобрений; тонкий порошок, содержащий 70–75% $CaSO_4$ и 2–3% P_2O_5. Сущность метода заключается в комплексонометрическом определении кальция при прямом титровании раствором трилона Б в присутствии индикатора флуорексона при pH=13 смешанного индикатора (смесь кальцеина и тимолфталеина в соотношении 1:1) (по ТУ - 113–08–48–94). Метод применим при содержании кальция от 3 до 100%.

Цель работы – определить массовую долю сульфата кальция в пробе фосфогипса.

Оборудование, материалы и реактивы:

– электроплитка;
– весы лабораторные аналитические 2-го класса точности (с погрешностью взвешивания до четвертого десятичного знака) по ГОСТ 24104-88;
– колба мерная вместимостью 250 см^3 по ГОСТ 1770;
– пипетка вместимостью 5, 15 см^3 по ГОСТ 20292;
– стакан химический 250 см^3 по ГОСТ 25336;
– цилиндр мерный 50 см^3 по ГОСТ 1770;
– колба коническая 250 см^3 по ГОСТ 25336;

– чашка фарфоровая по ГОСТ 9147;
– ступка фарфоровая с пестиком;
– фильтр обеззоленный «белая лента»;
– универсальная индикаторная бумага;
– кислота соляная по ГОСТ 3118, ч.д.а., разбавленная по объему 1:1;
– кислота азотная по ГОСТ 4461, ч.д.а., плотностью не менее 1,4 г/см^3;
– аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор с массовой долей аммиака 25%;
– калия гидроокись по ГОСТ 24363, ч.д.а., раствор с массовой долей 20% и раствор концентрации *с* (КОН) = 1 моль/дм^3;
– хлорид ионы по ГОСТ 10398
– стандартный раствор трилона Б (0,02 М) по ТУ 6−09−2540−72, приготовленный из фиксанала;
– натрий хлористый по ГОСТ 4233, ч.д.а.;
– флуорексон (индикатор), который готовят, растирая его в ступке с хлористым натрием или калием в соотношении 1:100.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Кислота соляная, разбавленная по объему 1:1. 100 мл концентрированной соляной кислоты разбавить 100 мл дистиллированной воды.

2. Калия гидроокись, раствор с концентрацией 2 моль/дм^3. 112 г гидроокиси калия растворить в мерной колбе на 1 л дистиллированной водой.

3. Приготовление раствора раствор трилона Б (0,02 моль/дм^3). 7,445 г трилона Б взвешивают, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доводят до метки, перемешивают и фильтруют, если раствор мутный. Титр раствора трилона Б устанавливают по раствору хлорида цинка. Приготовление раствора хлорида цинка: 1,3 г металлического цинка, очищенного от окисной плёнки, взвешивают, результат взвешивания записывают с точностью до четвёртого десятичного знака, помещают в стакан вместимостью 250 см^3, накрывают воронкой и осторожно, небольшими порциями приливают 20 см^3 соляной кислоты и подогревают раствор. После полного растворения цинка раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

2. Проведение анализа:

1. Навеску 1,5 г фосфогипса, взвешенного с погрешностью до четвертого знака, помещают в стакан вместимостью 250 см^3, доливают 50 см^3 разбавленного раствора соляной кислоты 1:1, стакан накрывают фарфоровой чашкой и кипятят в течение 30 минут.

2. Затем раствор с нерастворимым остатком переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3. Раствор охлаждают, доводят водой объем до метки, перемешивают и фильтруют в коническую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата через фильтр «белая лента» (раствор).

3. В коническую колбу вместимостью 250 см^3 отбирают 10 см^3 фильтрата, добавляют 50 см^3 воды, 10–15 см^3 гидроокиси калия. Значение pH среды (pH=13) проверяют по универсальной индикаторной бумаге. На кончике шпателя вносят флуорексон и титруют стандартным раствором трилона Б (0,02 М), применяя черный фон, до исчезновения желто-зеленой флуоресценции.

4. Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого раствора.

5. Массовую долю основного вещества $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в сыром фосфогипсе в % вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0{,}00344 \cdot K \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 10}, \qquad (4.10)$$

где V_1 – объем раствора 0,02 М трилона Б, израсходованный на титрование анализируемой пробы, см^3;

V_2 – объем раствора 0,05 М трилона Б, израсходованный на титрование контрольной пробы, см^3;

0,00344 – масса $CaSO_4$, соответствующая точно 1 см^3 0,02М раствора трилона Б, г;

250 – объем мерной колбы, см^3;

m – масса навески, г;

10 – аликвота, см^3

K – поправочный коэффициент к раствору трилона Б концентрации 0,02 моль/дм^3.

Массовую долю основного вещества ($CaSO_4 \cdot 2 H_2O$) в пересчете на сухой дигидрат (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = X_1 \cdot \frac{100}{100 - X_5}, \qquad (4.11)$$

где X_5 – массовая доля гигроскопической воды, %, определяемая по работе 4.8.

За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений, допускаемое абсолютное расхождение между которыми не превышает 0,5%. Абсолютная суммарная погрешность результатов анализа ±0,5%.

2. Результаты анализа записывают в таблицу 4.8.

Таблица 4.8 – Форма записи результатов анализа

Место отбора	V_1, см^3	V_2, см^3	K	m, г	X_1, %	X_2, %	X_5, %

3. Сделать выводы и разработать проект гипсования солонцовых почв с использованием фосфогипса.

4.7 Определение массовой доли общей воды в фосфогипсе

Гравитационный метод определения массовой доли общей воды основан на удалении воды из образца путём его высушивания в сушильном шкафу при температуре 170–185°С.

Цель работы – определить массовую долю общей воды в пробе фосфогипса.

Оборудование и материалы:
– весы лабораторные по ГОСТ 24104-88;
– шкаф сушильный;
– электропечь с диапазоном температур от 400 до 450°С;
– тигель фарфоровый;
– эксикатор по ГОСТ 25336;

Ход работы

1. Из усредненной пробы фосфогипса отбирают около 5 г сырого фосфогипса и взвешивают с погрешностью до четвертого десятичного знака в фарфоровом тигле, предварительно высушенном до постоянной массы, помещают в сушильный шкаф и сушат при

температуре 175±3°С до постоянной массы. После охлаждения в эксикаторе до 20°С тигель взвешивают с погрешностью до четвертого десятичного знака.

2. Массовую долю общей воды в сыром фосфогипсе (X_3) в % вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m}, \qquad (4.12)$$

где m – масса навески фосфогипса до высушивания, г;

m_1 – масса навески фосфогипса после высушивания, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не превышает 0,6% Абсолютная суммарная погрешность результатов анализа ± 0,2% при Р = 0,95.

3. Результаты анализа записывают в таблицу 4.9.

Таблица 4.9 – Форма записи результатов анализа

Место отбора	m	m_1	X_3

4. Сделать выводы и разработать проект удержания влаги и повышения водопрочных агрегатов почвы.

4.8 Определение массовой доли кристаллизационной и гигроскопической воды в фосфогипсе

Цель работы – определение кристаллизационной и гигроскопической воды в пробе фосфогипса.

Обработка результатов:

1. Массовую долю кристаллизационной воды (X_4) в процентах вычисляют по формуле

$$X_4 = X_1 \cdot 0{,}21, \qquad (4.13)$$

где X_1 – массовая доля $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в сыром фосфогипсе, %, определяемая по работе № 4.6.

0,21 – доля воды ($2H_2O$) в $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

2. Массовую долю гигроскопической (сверхкристализационной) воды (X_5) в процентах вычисляют по формуле

$$X_5=X_3–X_4, \qquad (4.14)$$

где X_3 – массовая доля общей воды, %, определяемая по работе № 4.7.

X_4 – массовая доля кристаллизационной воды, %.

4.9 Определение массовой доли водорастворимых соединений фтора (в пересчете на фтор)

Сущность метода заключается в прямом потенциометрическом измерении концентрации ионов фтора с помощью фторселективного электрода.

Цель работы – определить массовую долю водорастворимых фторидов в пробе фосфогипса.

Оборудование, материалы и реактивы:

– иономер универсальный;
– буферный раствор;
– натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор с массовой долей 8 и 40%;
– натрий хлористый по ГОСТ 4233, ч.д.а.;
– фенолфталеин, спиртовый раствор 1 %;
– натрий фтористый по ГОСТ 4463, ч.д.а.;
– фильтры бумажные «белая лента»;
– дистиллированная вода по ГОСТ 6709;
– ионоселективный фторидный электрод;
– электрод сравнения хлорсеребряный по ГОСТ 17792-82.

Ход работы

1. Подготовка к анализу:

1. Фосфогипс (10–15 г) взвешивают, результат взвешивания записывают с точностью до четвертого знака, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, в которую предварительно наливают 150 см^3 воды. Содержимое колбы встряхивают 30 минут, доводят водой до

метки, тщательно перемешивают и фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», отбрасывая первые порции фильтрата.

2. Приготовления буферного раствора (pH=6). 60 г хлористого натри взвешивают, результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака, растворяют в 600 $см^3$ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$. После полного растворения добавляют 50 $см^3$ уксусной кислоты, 21 г лимонной кислоты, 45 г гидроокиси натрия, взвешенных с точностью до второго десятичного знака, доводят до метки и перемешивают. После охлаждения раствора проверяют его показатель активности водородных ионов и, при необходимости, прибавляют уксусной кислоты или гидроокиси натрия с массовой долей 40%.

3. Приготовление раствора сравнения

Растворы сравнения, исходный раствор фтористого натрия концентрацией C (NaF) = 1 х 10^{-2} моль/$дм^3$ готовят следующим образом: 0,21 г фтористого натрия взвешивают. Результат взвешивания записывают с точностью до четвёртого десятичного знака, помещают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и растворяют в 200 $см^3$ буферного раствора, доливают водой до метки и перемешивают. Растворы сравнения объёмом 500 $см^3$ готовят разбавлением исходного раствора в соответствии с таблицей 4.10.

Таблица – 4.10. Приготовление раствора сравнения

Молярная концентрация раствора сравнения, моль/$дм^3$	Молярная концентрация исходного раствора, моль/$дм^3$	Объем исходного раствора, $см^3$	Объем буферного раствора, $см^3$
1 х 10^{-3}	1 х 10^{-2}	50	225
1 х 10^{-4}	1 х 10^{-2}	10	245
1 х 10^{-4}	1 х 10^{-2}	20	240
1 х 10^{-5}	1 х 10^{-3}	20	240

3. Приготовление градуировочного графика. Для построения градуировочного графика в 4 стакана емкостью 50 $см^3$ наливают по 20-30 $см^3$ приготовленных стандартных растворов. Стакан ставят на магнитную мешалку, погружают в раствор электроды и через 1-2 мин измеряют ЭДС (мВ). По данным значениям ЭДС строят график, откладывая по оси абсцисс молярные концентрации в растворах сравнения

фтора в моль/дм^3, а по оси ординат – соответствующие им значения потенциала в милливольтах. Калибровочный график строят одновременно с проведением анализа.

2. Проведение анализа:

1. Фильтрат объемом 10–20 см^3 переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, прибавляют несколько капель фенолфталеина, нейтрализуют раствором гидроокиси натрия с массовой долей 8% до перехода окраски из красной в розовую, прибавляют 25 см^3 буферного раствора, доводят водой до метки и перемешивают.

2. Содержимое колбы переливают в сухой стакан вместимостью 50 см^3. Стакан ставят на магнитную мешалку, опускают электроды и измеряют величину потенциала.

3. Массовую долю водорастворимых фтористых соединений в пересчете на фтор (X_6) в процентах вычисляют по формуле

$$X_6 = \cdot\frac{m_5 \cdot 250 \cdot 19 \cdot 50 \cdot 100}{V_3 \cdot m_6 \cdot 1000}, \qquad (4.15)$$

где m_5 – молярная концентрация фтора в пробе, найденная по градуировочному графику, моль/дм^3;

19 – молярная масса эквивалента фтора, г;

m_6 – масса навески фосфогипса, г;

V_3 – объем аликвотной доли фильтрата, взятого для анализа, см^3.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое абсолютное расхождение между которыми не превышает 0,008%. Абсолютная суммарная погрешность результатов анализа ±0,004% при доверительной вероятности Р=0,96.

4. Результат анализа записывают в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Результатов определения содержания фторидов

Место отбора	m_5, моль/дм^3	m_6, г	V_3, см^3	X_6, %

5. Сделать выводы и разработать мероприятия, направленные на поддержание оптимальных значений фторидов в почве.

Определение концентрации нефтепродуктов в почве

При попадании нефти и нефтепродуктов в почву часто происходят глубокие изменения химических, физических, микробиологических свойств почвы, а иногда и существенная перестройка всего почвенного профиля. Из-за отсутствия установленных предельно допустимых концентраций (ПДК) при загрязнении почв нефтью и нефтепродуктами оценка загрязнения проводится путем сравнения с фоном. Загрязнением почв нефтью и нефтепродуктами принято считать увеличение концентрации этих веществ до уровня, при котором: нарушается экологическое равновесие в почвенной системе, происходит изменение морфологических и физико-химических характеристик почвенных горизонтов, изменяются водно-физические свойства почв, снижается продуктивная способность земель. Потенциальными источниками загрязнения являются нефтепромыслы, буровые площадки, нефте- и газопроводы, нефтехранилища, наземный транспорт.

4.10 Определение массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии

Методика предназначена для измерения массовой доли нефтепродуктов в минеральных (пески, супеси, суглинки, глины), органогенных (торф, лесная подстилка), органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии на анализаторах нефтепродуктов при их содержании от 50 до 100000 мг/кг.

Метод заключается в экстракции нефтепродуктов из почв и донных отложений четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений других классов и количественном определении нефтепродуктов (НП) по интенсивности поглощения в ИК-области спектра (ПНДФ 16.1:2.222-98).

Цель работы – определить содержание нефтепродуктов в пробе почвы.

Оборудование, материалы и реактивы:

– концентратомер нефтепродуктов КН-2м;
– весы аналитические, типа ВЛР-200 по ГОСТ 2410;
– ГСО раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде;
– колбы мерные по ГОСТ 1770;
– встряхиватель;
– алюминия оксид, ч.д.а;
– углерод четыреххлористый, ч.д.а. по ГОСТ 20288;
– цилиндры мерные на 25, 50 см^3 по ГОСТ 1770-74;
– печь муфельная.
– шкаф сушильный по ГОСТ 13474;
– колбы конические плоскодонные на 100 см3 по ГОСТ 25336;
– воронки диаметром 30 мм по ГОСТ 25336.

Ход работы

1. Подготовка к выполнению измерений

1. Образцы почвы высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Затем рассыпают на бумаге или кальке и пинцетом удаляют механические включения (неразложившиеся корни, растительные остатки, камни и др.), измельчают и протирают через сито с диаметром ячеи 0,5 мм.

2. Из образца отбирают пробу почвы массой 100 ± 1 г, которую высушивают на воздухе до постоянного веса. Пробу квартуют и отбирают для анализа две параллельные навески. Масса навески в зависимости от содержания нефтепродуктов в пробе приведена в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Масса навески почвы

Диапазоны содержания НП, мг/кг	Масса навески, г
Ниже 500	5
500–2000	1
Свыше 2000	0,5

3. Проводят проверку спектральной чистоты четыреххлористого углерода на ИК-анализаторе, выставив нулевое показание по пустой кювете. Затем заливают в кювету четыреххлористый углерод. Если показания превышают 10 мг/дм^3, то его очищают перегонкой или пропускают через регенератор.

4. Для приготовления градуировочных растворов используется стандартный образец состава раствора нефтепродуктов на основе

трехкомпонентной смеси (ТКС) в четыреххлористом углероде или масло турбинное (МТ) в четыреххлористом углероде.

Раствор МТ с содержанием 1000 мг/дм^3. Навеску масла турбинного массой 0,25 г, взвешенную в стаканчике, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, обмывают стаканчик 4-5 раз порциями по 5 см^3 четыреххлористого углерода, доливают четыреххлористый углерод до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой. Раствор устойчив в течение 6 месяцев.

Раствор МТ с содержанием 100 мг/дм^3. Пипеткой вместимостью 25 см^3 отбирают аликвоту раствора с концентрацией 1000 мг/дм^3, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают.

Раствор ТКС с содержанием 100 мг/дм^3. В мерную колбу вместимостью 500 см^3 пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают аликвоту стандартного образца состава раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде с концентрацией 50 мг/см^3, доливают четыреххлористый углерод до метки и перемешивют.

Раствор ТКС или МТ с содержанием 5 мг/дм^3. Пипеткой с делениями вместимостью 10 см^3 отбирают 5 см^3 раствора с концентрацией 100 мг/см^3, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают в колбу четыреххлористый углерод до метки и перемешивают.

Раствор ТКС или МТ с содержанием 10 мг/дм^3. Пипеткой вместимостью 10 см^3 отбирают аликвоту раствора с концентрацией 100 мг/дм^3, помещают в мерную колбу вместимостью 100 дм^3, доливают четыреххлористый углерод до метки и перемешивают.

Раствор ТКС или МТ с содержанием 25 мг/дм^3. Пипеткой вместимостью 25 см^3 отбирают аликвоту раствора с концентрацией 100 мг/дм^3, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают в колбу четыреххлористый углерод до метки и перемешивают.

Раствор ТКС или МТ с содержанием 50 мг/дм^3. Пипеткой вместимостью 25 см^3 отбирают аликвоту раствора с концентрацией 100 мг/дм^3, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают в колбу четыреххлористый углерод до метки и перемешивают.

Раствор ТКС или МТ с содержанием 75 мг/дм^3. Пипеткой вместимостью 25 см^3 отбирают три аликвоты раствора с концентрацией 100 мг/дм^3, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки и перемешивают.

5. Установление и контроль градуировочной характеристики. Градуировку прибора проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Контроль стабильности градуировочной зависимости проводят по одному или двум градуировочным растворам, близким по содержанию к измеряемым, не реже 1 раза в месяц и обязательно при смене основных реактивов. Градуировка признается стабильной, если измеренное значение концентрации раствора отличается от рассчитанного не более чем на 2%. В противном случае градуировку прибора необходимо повторить.

6. Подготовка хроматографической колонки. В нижнюю часть колонки помещают слой стеклянного волокна толщиной 2-3 мм, засыпают около 1 г оксида алюминия и сверху покрывают другим слоем стекловолокна толщиной 5 мм. Оксид алюминия в колонке используют однократно. Перед засыпкой в колонку Al_2O_3 прокаливают в муфельной печи при 500-600°С в течение 4-часов, после чего к прокаленному оксиду добавляют дистиллированную воду в количестве 3 масс.% и каждые полчаса тщательно перемешивают в течение 5 часов. Активированный таким способом оксид алюминия пригоден к использованию в течение 1 месяца при хранении в эксикаторе или колбе с притертой пробкой.

2. Проведение анализа:

1. Навеску исследуемой пробы помещают в колбу емкостью 100 $см^3$ с притертой стеклянной пробкой. Пробу почвы в колбе заливают 10 $см^3$ четыреххлористого углерода и интенсивно встряхивают в аппарате для встряхивания проб в течение 1 часа.

2. Полученный экстракт фильтруют через бумажный фильтр «белая лента» и сливают в бюкс с притертой крышкой. Экстракцию с последующим фильтрованием повторяют еще 2 раза с новыми порциями четыреххлористого углерода по 10 $см^3$ в каждой. Все экстракты объединяют в мерный цилиндр емкостью 50 $см^3$ и фиксируют суммарный объем V.

3. На приборе ориентировочно оценивают содержание нефтепродуктов. Показания прибора не должны быть более 90 $мг/дм^3$. В случае превышения показания пипеткой отбирают аликвоту экстракта объемом 5 $см^3$, помещают ее в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ и доливают до метки четыреххлористым углеродом. Если показания прибора снова превышают 90 $мг/дм^3$, процедуру разбавления повторяют.

4. В подготовленную хроматографическую колонку наливают 10 см^3 четыреххлористого углерода для смачивания сорбента. После того, как четырёххлористый углерод впитается в сорбент, пипеткой емкостью 5 см^3 отбирают аликвоту разбавленного экстракта и медленно выливают в колонку. Необходимо следить, чтобы уровень жидкости не опускался ниже верхнего края слоя оксида алюминия.

5. После прохождения пробы в колонку вливают дополнительно 5 см^3 четыреххлористого углерода. Элюат собирают в цилиндр вместимостью 25 см^3, причем первые 10 см^3 элюата отбрасывают.

6. Измеряют объем полученного элюата. Элюат заливают в кювету и устанавливают в прибор. Фиксируют показания прибора ($C_{изм}$), соответствующие содержанию нефтепродуктов в элюате (в мг/дм^3).

7. Результат определения содержания нефтепродуктов в почве $X_{изм}$ (мг/кг) рассчитывают по формуле

$$X_{изм} = \cdot \frac{C_{изм} \cdot X \cdot V_2 \cdot V_{элюат}}{M \cdot V_1 \cdot V_{ал}}, \qquad (4.16)$$

где: $C_{изм}$ – показания прибора, мг/дм^3;
M – масса навески образца для анализа, кг;
V – суммарный объем экстракта, дм^3;
V_1 – объем экстракта, взятый для разбавления, дм^3;
V_2 – объем экстракта, полученный после разбавления, дм^3;
$V_{ал}$ – объем аликвоты экстракта, введенной в хроматографическую колонку, дм^3;
$V_{элюат}$ – объем элюата, полученного после пропускания экстракта через колонку, дм^3.

Определяют среднее арифметическое двух определений:

$$\overline{X} = \frac{X_{изм.1} + X_{изм.2}}{2} \qquad (4.17)$$

За результат измерения принимают:

$$C_x = \overline{x}, \text{ мг/кг} \qquad (4.18)$$

При расчете значения C_x округляют до того же разряда, что и значение погрешности измерения. Результат представляют в виде:

$$C_x \pm \Delta \ (P = 0{,}95), \qquad (4.19)$$

где $\Delta = 0{,}01\ \delta \times C$,
δ – относительная погрешность в соответствии с таблицей 4.13.

Таблица 4. 13 – Характеристика погрешности результатов анализа

Диапазоны измеряемых содержаний нефтепродуктов, мг/кг	Наименование характеристик погрешности	
	Наибольшее возможное значение СКО случайно составляющей погрешности $\sigma(\delta_o)$,%	Границы интервала относительной погрешности (δ),%, (P = 0,95)
Минеральные, органоминеральные почвы, иловые донные отложения		
50-100000	10	25
Органогенные почвы (торф)		
50-150	15	35
Св. 150-100000	10	25

8. Результаты опыта заносят в таблицу 4.14.

Таблица 4.14 – Форма записи результатов анализа

Место отбора	$X_{изм.1}$, мг/кг	$X_{изм.2}$, мг/кг	X, мг/кг	$C_x \pm \Delta$, мг/кг

9. Сделать выводы и разработать проект снижения количества нефтепродуктов в субстрате.

Экореконструкция свалок и хранилищ отходов

4.11 Рекультивация свалок

Экореконструкция свалок и хранилищ отходов должна рассматриваться как часть системы экологизации ресурсного цикла, сокращения объема отходов и включения всех отходов во вторичный ресурсный цикл как исходного сырья. Важнейшее направление в области экореконструкции свалок – это создание индустрии сбора, переработки и вторичного использования всех отходов в целях исключения их сброса. Другим направлением является экореконструкция старых свалок и создание новых экологичных (биопозитивных) свалок и хранилищ (рисунок) (Гринин, Новиков, 2002; Сметанин, 2003).

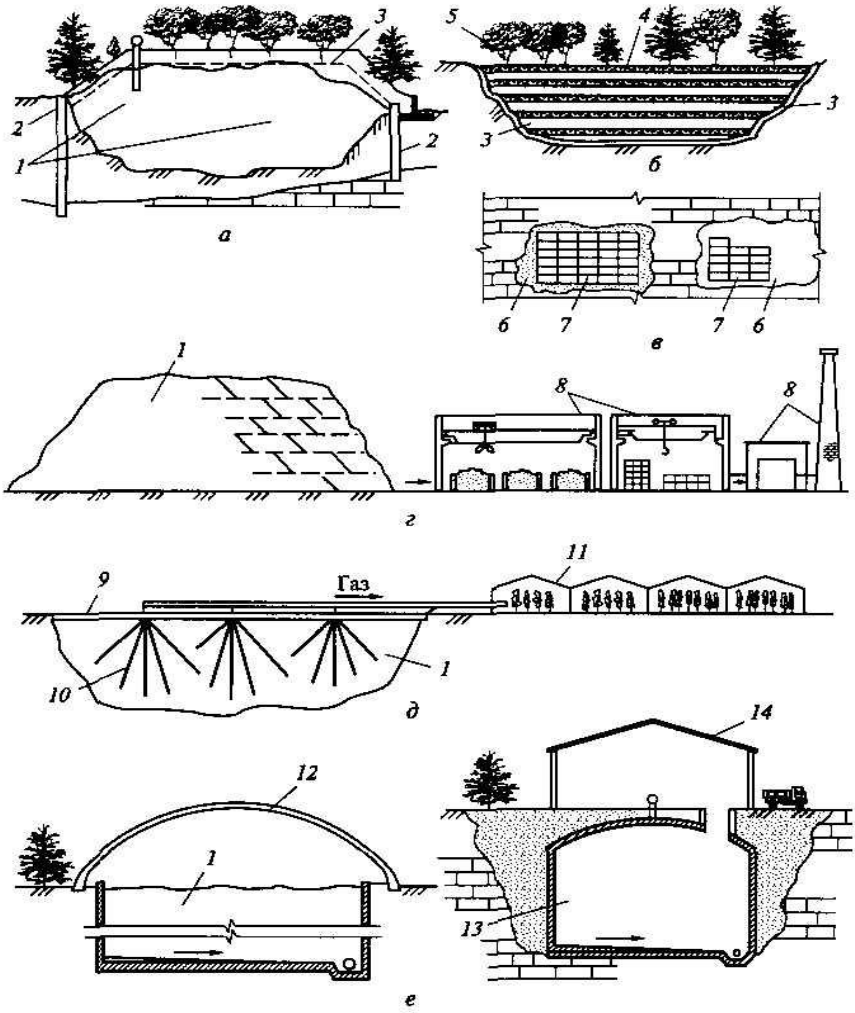

Рисунок - Биопозитивные свалки:

а – с полной рекультивацией; *б* – в открытой полости; *в* – *в* закрытой полости; *г* – с переработкой содержимого; *д* – используемая для получения биогаза; *е* – закрытые; 1 – отходы; *2* – стены в грунте; *3* – перемежающиеся слои отходов и грунта; *4* – почва; 5 – зеленые насаждения; *6* – твердеющий раствор; 7 – пакетированные отходы; *8* – завод по переработке содержимого; *9* – герметичное покрытие; *10* – трубы для отбора биогаза; 11 – теплица; *12* – оболочка; *13* – подземный резервуар; *14* – здание над резервуаром

Свалки и захоронения – наиболее сложные объекты для экологичной реконструкции и мелиорации. Особая трудность реконструкции старых свалок связана с необходимостью их поиска, определения размеров, состава, состояния.

Направления экореконструкции свалок могут быть следующими:

– инженерно-геологические изыскания для оценки состояния, объема, степени опасности содержимого старых свалок; разработка мероприятий по их санации (санация может включать меры по оздоровлению свалок как без переработки, так и с переработкой содержимого);

– разработка и осуществление проектов санации старых свалок in situ (на месте) с исключением поступления загрязнений в грунт и воздух (постановка завес в грунте вокруг свалки, изоляция свалки снизу и сверху, устройство скважин в теле свалки для поступления воздуха и ускорения процесса разложения, устройство дренажа для сбора и очистки стоков);

– переработка содержимого старых свалок, детоксикация опасных отходов (термическая, химическая и др.); разделение материалов и их утилизация (металл, пластик, стекло); получение биогаза, обваловка свалки растительным грунтом и высаживание кустарников и деревьев;

– разделение на действующих свалках выбрасываемых отходов на утилизируемые (отдельно – металлы, стекло, пластик, дерево, строительные отходы, шлаки, пригодные для вермикультуры неопасные биоотходы) и на неутилизируемые (токсичные отходы, не поддающиеся детоксикации при современном уровне технологий и др.);

– устройство гидроизоляции и дренажа вокруг свалок для исключения загрязнения грунтовых вод; получение биогаза и гумуса при разложении биоотходов; устройство перемещаемой по рельсам передвижной кровли над свалкой для исключения попадания атмосферных осадков в свалку; дезодорация выделений.

К свалкам в полной мере применим *принцип миниатюризации*. Он может заключаться в отказе от устройства гигантских свалок, предварительной дифференциации отходов и поступлении каждого из них в меньшем объеме на переработку, домашнем прессовании неутилизируемой части отходов и поступлении их на захоронение в небольших тюках, устройстве небольших предприятий по переработке и утилизации рециклируемых отходов.

Территории, брошенные после загрязнения или после открытой добычи минералов, представляют собой *стихийные свалки*; они неэстетичны, являются источниками дополнительных загрязнений. Застройка таких территорий - эффективный путь их использования. Экологичная реконструкция свалок исключительна по своей ценности, так как она позволяет не только ликвидировать места концентрации загрязнителей, но и получить в итоге природный ландшафт, вернуть природе часть территории, улучшить городскую среду.

Организация работ по ликвидации свалок включает три этапа.

Этап 1. Инженерно-экологические изыскания. Этот комплекс включает топографические работы с целью получения геоподосновы территории масштаба 1:500, геоморфологическое описание территории, буровые работы для оценки мощности свалочных отложений, отбора образцов на лабораторные анализы (включая подстилающую породу) с последующим определением физико-механических свойств грунтов, содержания тяжелых металлов и бактериального загрязнения (в лабораторных условиях); радиационное обследование местности. Производится также морфологический анализ свалочных отложений с оценкой процентного содержания каждого вида отходов – бытового (с указанием содержания органики) и производственного.

Этап 2. Составляется рабочий проект рекультивации свалки. При проектировании обязательно учитывается назначение освобождающейся территории, так как это определяет объем рекультивационных работ. При использовании территории под рекреационную зону предусматривается минимальный объем работ, предполагающий удаление только опасных в радиационном, бактериальном, химическом и газовом отношении грунтов с последующей планировкой территории, ее перекрытие "чистыми" почвогрунтами и посадкой растительности.

Этап 3. Собственно рекультивация. Перед началом работ проводятся противоэпидемиологические мероприятия; обязательными являются радиометрические измерения свалочных отложений для возможного выявления захороненных источников радиации. Наиболее быстрым и экономичным методом биологической рекультивации нарушенных площадей является фитомелиорация. Наиболее оптимальным вариантом рекультивации свалки является совместная посадка деревьев (одно дерево на 100 м^2), кустарников (одна особь на 25 м^2) и посев трав (сплошной посев или посадка частями дерна с размещением 1–1,5 м^2).

На первых этапах формирования первичных сукцессий при слабой конкуренции развитие растений не испытывает биотического давления. В дальнейшем с уплотнением травостоев усиливается конкуренция, и приживание молодых растений сильно сдерживается биотическим (конкуренцией) и абиотическим (чаще антропогенным) давлением (уровень химического загрязнения субстрата). Для фитомелиорации рекомендуются виды растений, представленные в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Виды растений, рекомендуемые для фитомелиорации

Деревья	Робиния псевдоакация (*Robinia pseudoacacia* L.)
	Софора японская (*Sophora japonica* L.)
	Тополь канадский (*Populus deltoides* Marsh.)
	Тополь черный (*Populus nigra* L.)
	Черемуха нагалебка (*Padus mahaleb* (L.) Borkh.)
	Шелковица белая и ее формы (*Morus alba* L.)
Кустарники	Карагана древовидная (*Caragana arborencens* Lam.)
	Бирючина обыкновенная (*Ligustrum vulgare* L.)
	Вишня обыкновенная (*Cerasus vulgaris* Mill.)
	Дереза берберов (*Lycium barbarum* L.)
	Дерен кроваво-красный (*Cornus sanguinea* L.)
	Испанский дрок (*Spartium junceum* L.)
	Лох узколистный (*Elaeagnus angustifolia* L.)
	Миндаль низкий (*Amygdalus nana* L.)
	Роза собачья (*Rosa canina* L.)
	Скумпия (*Cotinus coggygria* Scop.)
	Слива колючая (терн) (*Prunus spinosa* L.)
	Смородина золотистая (*Ribes aureum* Pursch)
	Тамарикс ветвистый (*Tamarix ramosissima* Ledeb.)
	Тамарикс четырехтычинковый (*T.tetrandra* Pall ex Bieb.)
	Чингиль серебристый (*Halimodendrum halodendron* (Pall.)Vass.)

При фитомелиорации для закрепления склонов и предотвращения эрозии и ускорения почвообразовательных процессов одновременно с посадкой на отвалах древесных и кустарниковых форм растений следует рекомендовать посев таких травянистых видов, как бобовые (*Melilotus officinalis* (L.) Desr., *Medicago romanica* Prod., *Lotus corniculatus* L.) и злаковые (*Agropyron pectiniforme* Roem. et Schult; *Calamagrostis epigeios* (L.) Roth, *Elytrigia repens* (L.) Nevski), а также сложноцветные (*Cichorium intybus* L.) и гречишные (*Polygonum aviculare* L.).

Задание.

1. Выполнить геоморфологическое описание территории.

2. Определить мощность свалочных отложений и объем свалочного субстрата ($м^2$, т).

3. Отобрать пробы свалочного субстрата и оценить морфологический состав.

4. Разработать план рекультивации свалки.

6. Представить основные технологии задернения свалки.

7. Начертить план-схему рекультивации свалки

ЛИТЕРАТУРА

Белюченко И.С. Введение в экологический мониторинг. – Краснодар, 2011. – 297 с.

Белюченко И.С., Гукалов В.Н., Мамась Н.Н., Мельник О.А., Перебора Е.А., Петух Ю.Ю., Попок Л.Б., Терещенко Е.В., Ткаченко Л.Н, Методическое пособие по экологии (отходы быта, промышленных и сельскохозяйственных производств). – Краснодар: КубГАУ, 2010. – 39 с.

Белюченко И.С., Гукалов В.Н., Мамась Н.Н., Мельник О.А., Петух Ю.Ю., Попок Л.Б., Ткаченко Л.Н., Терещенко Е.В. Методическое пособие для проведения полевых и лабораторных занятий по экологическому мониторингу. – Краснодар: КубГАУ, 2010. – 49 с.

Белюченко И.С., Попок Л.Б. Практикум по экологии. Краснодар, 2010. – 293 с.

Гринин А.С., Новиков В.Н. Промышленные и бытовые отходы: Хранение, утилизация, переработка. – М: ФАИР – ПРЕСС, 2002. – 336 с.

Сметанин В.И. Защита окружающей среды от отходов производства и потребления.− М. Колос, 2003. – 230 с.

ГОСТ 26712-85 Удобрения органические: общие требования к методам анализа.

ГОСТ 26713-85 Удобрения органические: методы определения влаги и сухого остатка.

ГОСТ 26714-85 Удобрения органические: метод определения золы.

ГОСТ 26715-85 Удобрения органические: метод определения общего азота.

ГОСТ 26716-85 Удобрения органические: метод определения аммонийного азота.

ГОСТ 26717-85 Удобрения органические: метод определения общего фосфора.

ПНД Ф 16.1:2.22-98 Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии.

ТУ 113-08-418-94 Фосфогипс для сельского хозяйства.

Учебное издание

Белюченко Иван Степанович
Смагин Андрей Валентинович
Волошина Галина Викторовна
Гукалов Владимир Николаевич
Мельник Ольга Александровна
Никифоренко Юлия Юрьевна
Терещенко Екатерина Владимировна
Ткаченко Людмила Николаевна
Садовникова Надежда Борисовна
Славгородская Дарья Алексеевна

Основы экологического мониторинга

Практическое пособие для бакалавров

Под общей редакцией:
профессора Кубанского ГАУ И. С. Белюченко,
профессора МГУ А. В. Смагина

Подписано в печать 11.07.2012 г.
2012 г., Бумага офсетная.
Формат 60х84 1/16. Усл. п.л. 11,0. Тираж 500 экз. Заказ –

Отпечатано с оригинал-макета, подготовленного электронным способом на кафедре общей биологии и экологии Кубанского госагроуниверситета, ГУК, 634.
Издано в типографии Кубанского госагроуниверситета
350044, Краснодар, ул. Калинина, 13.