

## Валовый анализ почв

---

Валовым анализом называют комплекс определений, позволяющих установить валовой, или элементный, состав почв, т.е. получить представление об общем содержании в почве химических элементов.

Данные валового анализа дают возможность проследить изменения в содержании химических элементов по почвенному профилю (по сравнению с почвообразующей породой) и выявить направление почвообразовательного процесса, т.е. установить генезис почв. Кроме того, результаты анализа позволяют установить запасы тех или иных элементов в генетических горизонтах почвенного профиля.

Валовой анализ включает определение гигроскопической воды, потери при прокаливании, содержания органического углерода и азота, а также содержания элементов, входящих в состав минеральной части почв. Результаты определения  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  показывают количество окислов. В карбонатных почвах, кроме того, определяют  $\text{CO}_2$  карбонатов.

Результаты всех определений в валовом анализе представляют в процентном содержании окислов на сухую почву. Полученную величину пересчитывают затем на прокаленную почву. В некоторых случаях делают пересчет на бесперегнойную (безгумусовую) навеску. В карбонатных почвах результаты пересчитывают на бескарбонатную почву.

Определение гигроскопической воды, потери при прокаливании углерода и азота перегноя, а также  $\text{CO}_2$  карбонатов проводят из отдельных навесок.

В зависимости от целей и задач исследования валовой анализ может быть полным, т.е. состоять из определений всех

указанных выше окислов, или сокращенным. Большое число определений обуславливает длительность и трудоемкость валового анализа. Выполнение этого анализа требует максимального уплотнения рабочего времени, что достигается проведением нескольких аналитических операций одновременно, например во время выпаривания раствора для одного определения проводят фильтрование или титрование упругого раствора.

Валовой состав почв зависит от состава почвообразующей породы и направления почвообразовательного процесса. Указанный анализ в настоящее время часто дополняют анализом растений. Такой сопряженный элементарный анализ почв и растений имеет большое значение при изучении биологического круговорота веществ.

## 5.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Гигроскопической называют ту воду, которая поглощена почвой из воздуха и выделяется из нее в процессе высушивания при температуре 100–105 °С. Гигроскопическая вода находится в равновесии с парообразной водой атмосферы и характеризует влажность воздушно-сухой почвы [5].

Содержание гигроскопической воды в почве зависит от количества перегноя и глинистых частиц в ней и служит косвенным показателем ее механического состава. Чем больше удельная поверхность частиц почвы, т.е. чем больше в ней глинистых частиц, тем выше содержание гигроскопической воды. Органоминеральные коллоиды адсорбируют на поверхности своих частиц воду из воздуха, и потому присутствие коллоидов почвы увеличивает содержание гигроскопической воды.

Гигроскопическую воду определяют для характеристики почвы по содержанию этой воды, а также для пересчета результатов анализа воздушно-сухой почвы на "сухую" навеску.

При высушивании при температуре 100–105 °С почва теряет кроме гигроскопической воды адсорбированные газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и др.) и часть гидратной воды. Например, гипс  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  начинает выделять гидратную воду при температуре ниже 100 °С. Эта вода входит в величину потери в массе при высушивании, поэтому результаты определения гигроскопической воды в гипсоносных горизонтах оказываются несколько завышенными.

В заболоченных и болотных почвах количество гигроскопической воды может быть заниженным за счет окисления закисного железа и других недоокисленных соединений.

#### **ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

В предварительно высушенном [6] и взвешенном сушильном стаканчике с притертой пробкой на аналитических весах отвешивают 1–2 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм.

Стаканчики с почвой ставят открытыми в сушильный шкаф, нагретый до температуры 100–105 °С. При массовых определениях стаканчики с почвой ставят в шкаф в железных коробках, чтобы за один прием вынуть их по окончании высушивания.

Почву высушивают в сушильном шкафу при указанной температуре в течение 5 ч, все время следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 105 °С. В процессе сушки нельзя открывать шкаф и ставить в него новые стаканчики с почвой.

По окончании высушивания стаканчики вынимают из сушильного шкафа щипцами с каучуковыми наконечниками, закрывают крышками и ставят в эксикатор для охлаждения. По охлаждении в течение 20–30 мин (продолжительность охлаждения зависит от загруженности эксикатора) стаканчики взвешивают на аналитических весах закрытыми и по потере в массе вычисляют содержание гигроскопической воды в почве. Если необходимо проверить полноту удаления воды, стаканчики с почвой вновь помещают в сушильный шкаф на 30 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Если второе взвешивание покажет уменьшение массы, то почву еще раз высушивают 1,5–3 ч. Высушивание прекращают, когда масса равна или больше предыдущей за счет окисления органических веществ в процессе высушивания. Истинной массой в этом случае считают наименьшую предыдущую массу.

Высушивание до постоянной массы занимает много времени, и потому определение гигроскопической воды во многих случаях ограничивается нагреванием при температуре 100–105 °С в течение 5 часов.

Определение гигроскопической воды проводят в 2-кратной повторности и вычисляют среднее из этих определений.

Разница в массе до и после высушивания дает количество

гигроскопической воды во взятой навеске. Содержание гигроскопической воды в почве (в %) вычисляют по формуле

$$C_{г.в.} = a \cdot 100/g,$$

где  $a$  — потеря в массе;  $g$  — масса сухой, т.е. высушенной при 100–105 °С почвы.

*Пример.* Навеска воздушно-сухой почвы — 1,5167 г. Масса почвы после высушивания, т.е. сухой почвы, — 1,4890 г. Потеря в массе — 0,0277 г. Со-

держание гигроскопической воды равно  $\frac{0,0277 \times 100}{1,4890} = 1,86 \%$ .

## 5.2. ПЕРЕСЧЕТ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ВОЗДУШНО-СУХОЙ ПОЧВЫ НА ПОЧВУ, ВЫСУШЕННУЮ ПРИ 100–105 °С

Результаты химического анализа почв во многих случаях вычисляют по отношению к сухой почве, т.е. к почве, высушенной при 100–105 °С. Такую почву неправильно называют иногда "абсолютно" сухой, так как в ней содержится вода, выделяемая высушиванием при более высокой температуре.

Необходимость пересчета вызывается тем, что количество гигроскопической воды в разных почвах и даже в разных горизонтах одной почвы разное, и потому результаты, полученные для воздушно-сухой навески, несравнимы между собой. Надо исключить содержание гигроскопической воды, т.е. сделать пересчет на сухую почву.

Если результаты анализа вычислены на воздушно-сухую навеску, их пересчитывают на сухую почву, умножая полученные данные на коэффициент  $K = 100/(100 - H_2O)$  или же  $K = (100 + H_2O)/100$ , где  $H_2O$  — содержание гигроскопической воды в почве.

В том случае, когда в одной навеске определяют ряд элементов, например в валовом анализе минеральной части почв, удобнее сначала вычислить массу сухой почвы, взятой для сплавления, путем умножения воздушно-сухой навески на коэффициент  $\frac{100 - H_2O}{100}$ , а затем вычислять процентное содержание определяемых элементов непосредственно на сухую почву.

### 5.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Потерей при прокаливании (п.п.п.) называют убыль в массе при нагревании почвы до 900 °С. При прокаливании почва теряет воду, гумус, СО<sub>2</sub> карбонатов, адсорбированные газы и частично хлориды. Величиной потери пользуются для вычисления общего содержания минеральных веществ в почве, для вычисления содержания химически связанной воды и для пересчета содержания элементов минеральной части почвы на прокаленную навеску.

#### ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В доведенном до постоянной массы фарфоровом тигле на аналитических весах отвешивают 1,0000 г почвы, пропущенной через сито с отверстиями диаметром 0,25 мм.

Тигель с навеской почвы ставят в холодную муфельную печь. Нагревают печь до 900 °С и прокаливают почву при этой температуре в течение 1 ч, считая время с момента установления требуемой температуры.

Вынимают тигель из муфельной печи, ставят в эксикатор, закрывают крышкой и переносят эксикатор в весовую комнату. После 20–30 мин охлаждения тигель взвешивают без крышки.

Прокаленная почва гигроскопична и энергично поглощает водяные пары из воздуха. Поэтому сначала взвешивают тигель с прокаленной почвой с точностью до сотых долей грамма, а затем уточняют массу при взвешивании после повторного прокаливания.

Повторное прокаливание проводят 10–20 мин. Тигель для повторного прокаливания можно ставить в нагретую муфельную печь. При повторном взвешивании сначала на чашку весов кладут разновески, соответствующие массе, установленной при предыдущем взвешивании, и только после этого быстро ставят на весы тигель из эксикатора и устанавливают точную массу прокаленной почвы перемещением рейтера. При увеличении массы за окончательную массу принимают наименьшую.

Величину потери при прокаливании (в %) вычисляют по формуле

$$\text{п.п.п.} = \frac{a \times 100}{g} \times K - c,$$

где  $a$  — потеря в массе;  $g$  — навеска воздушно-сухой почвы,

$K$  — коэффициент пересчета на сухую навеску;  $c$  — гигроскопическая вода.

*Пример.* Навеска воздушно-сухой почвы — 1,0000 г. Масса прокаленного остатка — 0,9255 г. Потеря в массе составляет  $1,0000 - 0,9255 = 0,0745$  г. Содержание гигроскопической воды в почве равно 1,85 %. Величина потери при прокаливании будет равна  $\frac{0,0745 \times 100 \times 1,02}{1,000} - 1,85 = 5,75$  % п.п.п., где

1,02 — коэффициент пересчета на сухую почву.

В засоленных карбонатных почвах в величину п.п.п. вносят поправку на содержание хлора в водной вытяжке.

## 5.2. ВЫЧИСЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ

Поскольку при вычислении п.п.п. вычитают гигроскопическую воду, всю другую потерянную воду считают химически связанной. Химически связанной водой называют кристаллизационную и конструкционную воду. Кристаллизационная вода удаляется из почвы при нагревании до 300 °С; конституционная начинает выделяться при нагревании выше 300 °С и полностью удаляется из почвенных минералов при температуре 800–850 °С [6].

Содержание химически связанной воды используют для пересчета данных валового анализа на безводную почву. Максимальное содержание этой воды приурочено к горизонту накопления полуторных окислов, минимальное — к горизонту накопления кремнезема.

В бескарбонатных почвах содержание химически связанной воды вычисляют по разности между величиной потери и содержанием перегноя. Например, потеря при прокаливании бескарбонатной почвы составляет 13,33 %; содержание перегноя — 8,55 %. Содержание химически связанной воды равно  $13,33 \% - 8,55 \% = 4,78 \%$ .

В карбонатных почвах содержание химически связанной воды в гумусовых горизонтах находят по разности между величиной потери и содержанием гумуса, а также  $\text{CO}_2$  карбонатов. Например, в верхнем горизонте карбонатной почвы потеря при прокаливании составляет 4,69 %. Содержание гумуса в данном горизонте 1,43 %, содержание  $\text{CO}_2$  карбонатов 0,27 %. Содержание химически связанной воды равно  $4,69 \% - (1,43 \% + 0,27 \%) = 2,99 \%$ .

В безгумусных горизонтах содержание химически связанной воды равно разности между значениями потери и  $\text{CO}_2$  карбонатов. Например, в нижнем горизонте карбонатной почвы потеря при прокаливании равна 9,24 %. Содержание карбонатов в этой почве 6,05 %, гумус отсутствует. Содержание химически связанной воды в такой почве составляет  $9,24 \% - 6,05 \% = 3,19 \%$ .

## **5.5. ВЫЧИСЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕ**

Общее содержание минеральных веществ в почве определяют по разности, вычитая из 100 % общего содержания всех веществ в почве полученный результат анализа.

Общее содержание минеральных веществ называют также минеральным, или прокаленным, остатком.

## **5.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА**

Валовое содержание органического углерода в поверхностном горизонте почв колеблется от 0,11 до 5,99 %; вниз по почвенному профилю оно снижается.

Накопление органического углерода в почве в виде перегной или гумуса обусловлено деятельностью низших и высших растений. Поскольку органический углерод является важным фактором плодородия, определение содержания его в верхних корнеобитаемых горизонтах почвы проводят при всех почвенных исследованиях.

Точные результаты при определении органического углерода перегнойной почвы можно получить лишь сухим сжиганием его, учитывая количество выделившейся углекислоты. Первый метод сухого сжигания органического углерода почвы разработан Г.Г. Густавсоном. В настоящее время этот метод можно применять, используя более совершенные приборы (такие, как ГОУ-1).

Кроме сухого сжигания существуют способы мокрого сжигания органических веществ почвы — метод Тюрина и метод Кнопа — Сабанина. В основе этих методов лежит

окисление органических веществ хромовой кислотой. Полнота окисления их по методу Тюрина составляет 85–90 % от величины сухого сжигания. Тем не менее этот метод широко используют для анализа почв, благодаря его простоте и доступности.

Метод Кнопа – Сабанина менее удобен для массовых определений и поэтому почти не применяется в современных лабораториях.

Содержание органического углерода в почве обычно принято пересчитывать на содержание гумуса (перегноя), т.е. на общее содержание органических веществ в почве.

Пересчет углерода на гумус почвы производят, умножая процентное содержание углерода на коэффициент 1,724. Этот коэффициент предложен Э. Вольфом в 1864 г. на основании данных Шпренгеля и других авторов, установивших содержание углерода в гуминовой кислоте, равное в среднем 58 % С. Такое же содержание углерода было принято и для гумуса почвы в целом. Поэтому указанный коэффициент пересчета широко используется, и он приобрел международное значение.

Однако допущение, что содержание углерода полностью соответствует содержанию гумуса в почве, вызвало и до сих пор вызывает сомнения, так как гумус имеет сложный состав и неоднороден в различных почвах. Следовательно, вычисление содержания гумуса на основании одного и того же коэффициента является условным приемом.

Исследования показали, что содержание углерода в гумусе разных почв может колебаться от 45 до 55 %, и поэтому указанный коэффициент следует признать заниженным для большинства типов почв. Авторы работы [6] предлагают при пересчете углерода на гумус пользоваться коэффициентом, равным 2, что к тому же упрощает пересчет углерода на гумус.

## **5.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ПОЧВ**

Наибольшая часть массы почвы приходится на долю соединений кремния. Характерной особенностью этих соединений является их практическая нерастворимость в воде и кислотах. Для перевода таких соединений в раствор почву сплавляют с разными плавнями, указанными в табл. 5.1.



Таблица 5.1

## Наиболее употребительные плавни (по А.М. Дымову)

Плавни	Количество плавня по отношению к количеству сплавляемого материала (по массе)	Материалы тигля					
		Плати-на	Желе-зо	Ни-кель	Фар-фор	Кварц	Сереб-ро
Углекислый натрий безводный	6–8-кратное	+	+	+	–	–	–
Двууглекислый натрий	12–14-кратное	+	+	+	–	–	–
Смесь 1 части углекислого натрия безводного, 1 части углекислого калия безводного	6–8-кратное	+	+	+	–	–	–
Смесь 6 частей углекислого натрия безводного, 0,5 части азотнокислого калия*	8–10-кратное	+	+	+	–	–	–
Смесь 2 частей углекислого натрия безводного, 1 части окиси цинка**	8–10-кратное	–	–	–	+	+	–
Кислый сернокислый калий или натрий	12–14-кратное	+	–	–	+	+	–
Пироксернокислый калий $K_2S_2O_7$ или натрий $Na_2S_2O_7$	8–12-кратное	+	–	–	+	+	–

\*Щелочно-окислительный пламень для определения общей серы, хрома, ванадия, фосфора и мышьяка.

\*\*Щелочно-окислительный пламень для определения серы в сульфидных рудах.

Плюс означает, что сплавление можно производить, а минус — во избежание порчи тигля сплавление производить нельзя.

Сплавление почвы обычно производят с углекислым калием и натрием в платиновых тиглях. Прежде чем приступить к сплавлению, необходимо ознакомиться с правилами пользования платиновой посудой.

## ПРАВИЛА ПОЛЬЗОВАНИЯ ПЛАТИНОВОЙ ПОСУДОЙ

Платина незаменима для изготовления лабораторной посуды — тиглей для сплавления с плавнями и для прокаливания

осадков при особо точных работах, чашек для выпаривания водных и кислотных вытяжек в специальных целях, а также колб для разложения навески исследуемого вещества в токе  $\text{CO}_2$  при определении закисного железа.

Платина отличается высокой температурой плавления ( $1773^\circ\text{C}$ ), большой теплопроводностью, малой гигроскопичностью и значительной устойчивостью к действию многих сильнодействующих химических реактивов. Платиновая посуда быстро нагревается и быстро остывает, хорошо сохраняет массу и сравнительно мало изменяется в процессе прокаливания.

Чистая металлическая платина слишком мягка для изготовления из нее лабораторной посуды, поэтому тигли, чашки и колбы изготавливают из сплава платины с родием или иридием. Указанные металлы имеют более высокую температуру плавления, чем платина (родий  $1966^\circ\text{C}$ , иридий  $2440^\circ\text{C}$ ); небольшое добавление их в платину (0,3–0,5 %) делает ее более твердой и прочной. Вследствие значительной летучести иридия при высокой температуре потеря в массе при прокаливании выше  $1000^\circ\text{C}$  у тиглей из иридиевоплатинового сплава больше, чем у тиглей из чистой платины.

Платиновую посуду по окончании работы хранят в сейфе (несгораемом шкафу) и выдают для пользования лишь под расписку. Каждый работающий с изделиями из платины несет ответственность за их сохранность и поэтому должен знать и строго выполнять следующие правила пользования платиновой посудой.

1. Платиновой посудой можно пользоваться для сплавления только с такими плавнями, как  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а также  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

2. Нельзя пользоваться платиновой посудой для сплавления с  $\text{KOH}$  и  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , поскольку эти вещества разрушают платину<sup>1</sup>. Не допускается прокаливание в платиновых тиглях в присутствии восстановителей (углерода фильтра) осадков, содержащих  $\text{P}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sn}$  и пр<sup>2</sup>.

3. Не разрешается употреблять платиновую посуду для сплавления или обработки какими-либо реактивами неизвестного состава.

---

<sup>1</sup> Сплавление с едкими щелочами и перекисью натрия производят в серебряных, никелевых или железных тиглях. Серебряные тигли и чашки нельзя нагревать выше  $90^\circ\text{C}$ , так как серебро легко плавится. Изделия из никеля при нагревании выше  $500^\circ\text{C}$  быстро изнашиваются.

<sup>2</sup> Фосфор и сера образуют хрупкую фосфористую и сернистую платину, а легкоплавкие металлы дают с платиной сплав.

4. Кислоты  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  помещают в платиновую посуду по отдельности. При взаимодействии этих кислот образуется растворимая платинохлористоводородная кислота  $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{H}_2\text{O}$ .

5. Платина растворяется в присутствии свободных галогенов, например  $\text{Cl}_2$ . Поэтому нельзя прокаливать или подвергать обработке в платиновом тигле вещества, выделяющие  $\text{Cl}_2$  или  $\text{Br}_2$ , т.е. нельзя обрабатывать в платиновом тигле нитраты соляной кислотой, а хлориды — азотной кислотой и растворять в  $\text{HCl}$  плав с большим содержанием марганца.

5. Нагревать и прокаливать платиновую посуду следует по возможности в печах с электрическим обогревом (в тигельных или муфельных печах). При пользовании газовыми горелками прокаливание платиновой посуды должно производиться только в бесцветном окислительном пламени.

Необходимо специально подобрать газовую горелку с таким пламенем, чтобы оно имело четко выраженный голубой внутренний конус восстановительных газов. Этот конус не должен соприкасаться с платиной. Вершина конуса восстановительных газов от дна платинового тигля должна быть на расстоянии не менее 1 см.

При нагревании в восстановительном пламени раскаленная платина соединяется с углеродом неокисленных газов и образуется хрупкая углеродистая платина (карбид платины), в результате чего в тигле получают мелкие отверстия и трещины, и он становится непригодным для сплавления. Поэтому необходимо внимательно следить, чтобы платиновый тигель или чашка при прокаливании находились только в бесцветной окислительной части пламени.

При нагревании на газовой горелке необходимо также следить, чтобы не весь тигель был охвачен пламенем. При температуре красного каления и выше платина становится легкопроницаемой для газов, особенно водорода, и внутри тигля создаются восстановительные условия.

Накаливаясь добела должна только та часть тигля, которая занята расплавленной массой. Лишь при этом условии внутри тигля будут созданы необходимые окислительные условия.

При сильном накале всего тигля внутри него будут идти восстановительные процессы, и часть железа расплава восстановится до закисной формы. Закисное железо дает темный налет на внутренних стенках тигля при извлечении из него плава.

В раскаленном состоянии платина легко сплавляется с металлическим железом, поэтому необходимо следить, чтобы

накаленный платиновый тигель не соприкасался с железной проволокой фарфорового треугольника. По этой же причине нельзя брать раскаленный тигель железными щипцами<sup>1</sup>. Щипцы должны иметь платиновые наконечники или же должны быть хорошо никелированы.

Чрезмерно сильное и длительное накапливание ведет к излишней потере платины. Масса платинового тигля среднего размера при прокаливании в течение 1 ч уменьшается примерно на 0,1 мг. Поверхность платиновых тиглей при длительном прокаливании теряет блеск, становится матовой и серой вследствие перекристаллизации поверхностного слоя.

При извлечении плава следует аккуратно обращаться с тиглем. Недопустимо даже слабое сдавливание тигля с целью удаления из него застывшей массы<sup>2</sup>. Платиновую посуду чаще всего очищают, обрабатывая ее горячим 10 %-ным раствором HCl, не содержащим азотной кислоты. Для этого платиновую чашку и тигель помещают в химический стакан и наливают в него столько 10 %-ного раствора HCl, чтобы он покрыл тигель (чашку) полностью. Стакан ставят на сетку в вытяжном шкафу, доводят раствор до кипения и кипятят несколько минут.

Кислоту сливают в другой стакан, обмывают тигель несколько раз водопроводной водой, а затем 2–3 раза дистиллированной: дно и наружные стенки тигля вытирают сухим чистым полотенцем, ставят на фарфоровый треугольник и нагревают на горелке 2–3 мин, чтобы окончательно высушить его.

Если тигель после обработки соляной кислотой окажется недостаточно чистым, прибегают к действию плавней: бисульфата  $\text{KHSO}_4$  или пиросульфата калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , или пиросульфата калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , безводной соды или смеси соды с бурой (тетраборатом натрия).

Очистку платиновой посуды путем плавления бисульфата или пиросульфата обязательно следует проводить в вытяжном шкафу, так как в процессе разложения этих солей выделяется большое количество белых удушливых паров.

Когда выделение белых паров окончится, расплавленную массу выливают из тигля на сухую керамическую плитку или

---

<sup>1</sup> При температуре ниже красного каления сплава платины с железом не образуется, и тигель, охлажденный до температуры, можно брать железными щипцами, но лучше пользоваться чистыми никелированными щипцами.

<sup>2</sup> Следует помнить, что всякая деформация ведет к быстрому износу и порче платиновых тиглей.

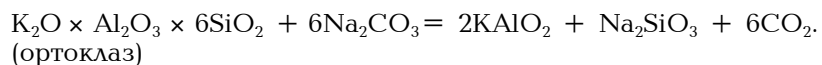
в сухую фарфовую чашку. Ни в коем случае нельзя выливать расплавленную массу в водопроводную раковину или в мокрую чашку.

Охлаждают тигель, остаток солей в нем растворяют горячим 10 %-ным раствором HCl, смывают кислоту водопроводной водой, обмывают тигель 1–2 раза дистиллированной водой, вытирают снаружи чистым полотенцем и слегка прокаливают, чтобы его высушить. После этого тигель используют для очередной аналитической работы или возвращают тому лицу, от которого он был получен.

**Примечание.** Температура плавления других металлов значительно ниже, чем платины. Так, например, температура плавления железа 1535, никеля – 1455, чугуна – 1150, меди – 1083, золота – 1063, серебра – 960, алюминия – 658, цинка – 419, свинца – 327, олова – 232 °С.

#### **5.7.1. РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЧВЫ СПЛАВЛЕНИЕМ С УГЛЕКИСЛЫМ КАЛИЕМ И НАТРИЕМ**

Разложение почвы углекислым калием и натрием основано на образовании щелочных солей кремниевой кислоты и других растворимых соединений:



Наиболее удобным плавнем считается безводная сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Она имеет сравнительно низкую температуру плавления. Кроме того, соли натрия меньше адсорбируются осадками, чем соли калия.

В качестве плавня часто используют также смесь безводных углекислых солей калия и натрия. В лабораторных условиях эту смесь готовят в весовом отношении 1:1. Смесь, выпускаемая в продажу под названием калий-натрий углекислый  $\text{KNaCO}_3$  содержит 47,5 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 52,5 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Присутствие  $\text{K}_2\text{CO}_3$  смеси обуславливает большую гигроскопичность плавня. Поэтому необходимо следить, чтобы банки с плавнем не оставались открытыми, так как влажную соль невозможно хорошо смешать с почвой, вследствие чего разложение почвы будет неполным.

Смесь углекислых солей калия и натрия плавится при температуре 712 °С, что значительно ниже температуры плавления каждой соли в отдельности:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  плавится при 850 °С,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  – при 896 °С.

Отдельные минералы, в состав которых входит кремний, плавятся при очень высокой температуре: кварц — при 1700, мусковит — 1280, анортит — 1250, ортоклаз — 1215 °С. Горные породы, состоящие из нескольких минералов, плавятся при более низкой температуре, а смесь горных пород и почвы с плавнем плавятся при еще более низкой температуре.

Способность плавня снижать температуру плавления силикатов используют для разложения почвы.

#### **ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

Почву, растертую в пудру в халцедоновой, агатовой или яшмовой ступке, отвешивают на аналитических весах в количестве 0,5–1 г в чистом предварительно взвешенном платиновом тигле. Платиновый тигель очищают одним из способов, указанных выше, после чего тигель нагревают на газовой горелке 1–2 мин, охлаждают в эксикаторе 8–10 мин и взвешивают на аналитических весах без крышки. Для сплавления указанных навесок почвы рекомендуем пользоваться платиновыми тиглями № 8 емкостью 30 мл.

На технических весах отвешивают на глянцевої бумаге 5 г растертой безводной х.д. соды или смеси углекислых солей калия и натрия. Плавень в количестве 5 г берут в случае глинистых почв. При сплавлении песчаных почв количество плавня можно снизить до 4 г. Для окисления закисного железа при сплавлении болотных и заболоченных почв в плавень добавляют примерно 0,3 г азотнокислого калия или натрия.

Одновременно такую же навеску плавня берут для контрольного опыта на чистоту реактивов, показания которого вычитают из результатов определения каждого элемента.

Часть плавня (примерно 1 г) оставляют для покрытия смеси, а остальную массу тщательно смешивают с навеской почвы следующим образом. Небольшие порции плавня переносят стеклянной лопаточкой или маленьким платиновым шпателем в платиновый тигель с навеской почвы и каждую новую порцию плавня хорошо перемешивают с ней. Когда весь плавень, предназначенный для смешивания, будет использован, вытирают лопаточку плавнем, оставленным для покрытия, и покрывают им смесь в тигле, равномерно распределяя его по поверхности смеси и почвы с углесолями. Смесь почвы с плавнем должна занимать не больше половины объема тигля. Для лучшего прогревания уплотняют содержимое тигля постукиванием по чистой поверхности стола. Тигель закры-

вают платиновой крышкой и помещают в холодную муфельную печь, на дно которой кладут асбест, чтобы не загрязнить муфель расплавленной массой в случае ее выброса из тигля. Загруженный тигель можно поместить в слабонагретую, но не накалившую печь, иначе смесь будет выброшена из тигля парами воды и газами вследствие их бурового выделения. Поэтому начальная стадия сплавления является самым ответственным моментом.

Включают муфель в электросеть и нагревают смесь до полного плавления, на что требуется не менее 1,5–2 ч с момента начала нагрева муфельной печи. При постепенном повышении температуры происходит выделение паров воды и  $\text{CO}_2$ , поглощенных почвой и образующихся при сжигании ее органических веществ.

Плавление начинается около 800 °С, заканчивается при 1000 °С. Сплавляемая масса вспучивается, и при заполнении тигля больше чем наполовину его объема она может перелиться через край тигля.

Под конец плавления выделение пузырьков  $\text{CO}_2$  прекращается и жидкая масса на дне тигля переливается слабыми струйками. Если температура печи недостаточна для плавления, его заканчивают (или проводят полностью) на паяльной горелке. По окончании плавления раскаленный тигель вынимают из печи длинными щипцами с платиновыми наконечниками и ставят на чистый лист асбеста около муфеля. Закрывают тигель крышкой и оставляют на 5–6 мин для охлаждения. Затем тигель снова ставят в печь, но держат в ней не больше 1 мин, чтобы расплавить застывшую массу только у стенок тигля. Такое кратковременное нагревание и охлаждение повторяют еще два раза, после чего приступают к извлечению плава из тигля.

Извлекают плав следующим образом. Вытирают полотенцем дно и наружные стенки тигля и ставят его в чистую фарфоровую чашку диаметром 120 мм. Обмывают крышку над тиглем горячей дистиллированной водой так, чтобы покрыть ею плав небольшим слоем. После 2–3-минутного стояния отделяют плав от стенок круговым движением стеклянного пестика. Наклоняют тигель над чашкой и осторожно выливают в нее по пестику содержимое тигля. Если плав не выпадает из тигля, его снова обрабатывают водой и отделяют от стенок пестиком, затрачивая на всю эту операцию примерно 20 мл дистиллированной воды. Приливать в тигель много воды нет смысла, так как потребуются больше времени на выпаривание.

Быстрого охлаждения плава в тигле можно достичь другим способом: заполняют две большие фарфоровые чашки на 3/4 их объема холодной водой, берут раскаленный тигель с расплавленной массой за край щипцами с платиновыми наконечниками, подводя щипцы под крышку тигля, и делают несколько круговых движений, чтобы распределить жидкую массу по стенкам тигля.

Не выпуская тигель из рук и крепко держа его щипцами, осторожно погружают его в холодную воду не больше, чем на 2/3 высоты. После охлаждения в одной чашке (около 1–2 мин) таким же образом погружают его в другую чашку с холодной водой, где держат, не выпуская из рук, 3–4 мин, после чего ставят тигель в чистую фарфоровую чашку, куда должен быть помещен плав, и, как только он охладится, обрабатывают его водой, как описано выше.

Для исследования используют следующие реактивы:

безводный х.ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или смесь углекислого калия и натрия, растертых до пудры. Хранят в закрытой банке.

#### **ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ПЛАВА ВОДОЙ И РАЗЛОЖЕНИЕ КАРБОНАТОВ КИСЛОТой**

После охлаждения плав обрабатывают водой, чтобы перевести в раствор избыток углекислого калия и натрия, а также растворимые соединения, которые образовались в результате плавления. Часто при выщелачивании плава внутренняя поверхность тигля выше плава покрывается темно-коричневым налетом. Темный налет на внутренних стенках тигля обычно образуется при плавлении почв, богатых закисным железом. Такой налет может получиться также при восстановлении окисного железа при плавлении, в случае излишне высокой температуры без доступа воздуха или если плав слишком долго держали в муфельной печи.

Если такой налет имеется на стенках тигля, следует после выщелачивания плава прокипятить тигель в  $\text{HCl}$ , разбавленной 1:1, и присоединить этот кислый раствор к плаву в чашке, прикрыв чашку стеклом во избежание потерь плава от разбрызгивания.

При обработке плава водой происходит разложение натриевой соли метакремниевой кислоты с выделением белого геля кремниевой кислоты по уравнению  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaOH}$ .

При выщелачивании плава воду в тигель приливают небольшими порциями, чтобы раствор в чашке занимал не



больше половины ее объема, так как малый объем жидкости ускорит последующий процесс выпаривания. Остатки плава на стенках тигля отделяют стеклянным пестиком и присоединяют к раствору в фарфоровой чашке.

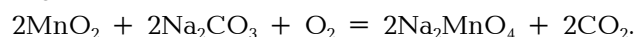
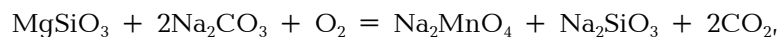
После того как плава полностью перенесен в фарфоровую чашку, приступают к разложению карбонатов соляной кислотой. Поскольку при взаимодействии углекислых солей с кислотой происходит бурное выделение  $\text{CO}_2$ , сопровождаемое разбрызгиванием раствора, эту операцию необходимо проводить в чашке, закрытой стеклом.

Чашку закрывают покровным стеклом выпуклой стороной внутри чашки и, слегка приподнимая стекло с одной стороны, осторожно приливают по стенке чашки 20 мл  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), в результате чего в чашке получается разбавленная примерно 1:1 соляная кислота, наиболее полно разлагающая плава.

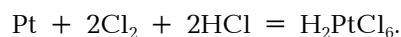
Размешивая раствор под стеклом пестиком, следят за изменением окраски содержимого чашки: по мере перехода карбонатов в хлориды раствор становится желтым от хлорида железа, что служит показателем его кислой реакции.

Чтобы освободить тигель от плава, его обмывают несколько раз разбавленным 1:1 раствором соляной кислоты, который сливают в ту же чашку. Следует, однако, иметь в виду, что нельзя приливать  $\text{HCl}$  в платиновый тигель в том случае, если плава сильно окрашен в зеленый цвет.

Зеленая окраска плава обусловлена содержанием в нем манганатов, т.е. солей марганцовистой кислоты, образующейся при окислении двух- и четырехвалентного марганца по уравнению



При взаимодействии манганатов с соляной кислотой выделяется свободный хлор, который растворяет платину вследствие образования растворимой платинохлористоводородной кислоты:



Поэтому растворять остатки интенсивно зеленого плава в платиновом тигле следует не соляной, а азотной кислотой. Азотной кислотой обмывают платиновый тигель также и в том случае, когда в плавень добавляют селитру.

Если разложение плава идет медленно, рекомендуется поставить чашку под стеклом на водяную баню и тем ускорить процесс растворения. Время от времени комочки плава следует раздавливать стеклянным пестиком, который с этого момента должен все время оставаться в чашке. Так как при раздавливании комочков плава выделяется  $\text{CO}_2$ , чашка все время должна быть прикрыта стеклом для устранения потерь от разбрызгивания.

Изменение окраски раствора и прекращение выделения пузырьков газа служат признаком полного разложения углекислых солей. После этого снимают покрывное стекло, обмывают его над чашкой дистиллированной водой и выпаривают раствор на водяной бане открытым.

#### РЕАКТИВЫ

1.  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,90 \text{ г/см}^3$ ), х.ч., проверенная на отсутствие железа. Испытание на содержание железа проводят следующим образом: берут 1–2 мл  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), разбавляют 5 мл дистиллированной воды и прибавляют 1 мл 10 %-ного раствора роданида аммония или калия. Красная или розовая окраска раствора свидетельствует о присутствии в кислоте железа.

В случае загрязнения кислоты железом ее очищают перегонкой. Прибор для перегонки соляной кислоты должен изготавливаться с пришлифованной стеклянной пробкой. При нагревании концентрированной соляной кислоты сначала отгоняется  $\text{HCl}$  с небольшим количеством воды, а при  $110^\circ\text{C}$  перегоняется смесь, в которой преобладает вода. Так как концентрированная  $\text{HCl}$  при перегонке сильно "дымит", предпочитают перегонять разбавленную  $\text{HCl}$ , приливая к концентрированной кислоте равный объем дистиллированной воды.

Разбавленную соляную кислоту можно перегонять в колбе с корковой (но не каучуковой!) пробкой, но и в этом случае лучше пользоваться прибором на шлифах. Колба должна быть из термостойкого стекла. Для равномерного кипения в нее бросают стеклянные капилляры, запаянные с одного конца. Колбу наполняют кислотой не больше, чем на  $2/3$  ее объема. По мере отгонки в колбу приливают новые порции кислоты, следя за тем, чтобы в колбе не оставалось слишком мало жидкости. Для связывания серной кислоты, которая может быть в соляной, к перегоняемой кислоте прибавляют х.ч.  $\text{NaCl}$  в количестве 0,5 г/л.

Концентрация HCl в полученной перегонкой кислоте не превышает 20,23 %. Содержание HCl определяют по ее плотности, пользуясь табл. прил. 2.2. Приблизительное содержание СНl в растворе можно вычислить, умножая два первых десятичных знака значения плотности на 2. Например, плотность HCl равна 1,10; содержание соляной кислоты в этом растворе равно  $10 \times 2 = 20$  %.

2. Разбавленная HCl 1:1, приготовленная из проверенной на отсутствие железа концентрированной HCl. Эта разбавленная кислота содержит 20 % HCl.

#### **5.7.2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ**

Распределение SiO<sub>2</sub> по профилю почв различно для каждого почвенного типа и характеризует почвообразовательный процесс. Большое содержание кремнезема в почвах объясняется широким распространением в природе соединений кремния, который входит в состав простых и сложных силикатов, вторичных почвенных минералов и глин. Кремний накапливается в почве в виде кварца и аморфной кремнекислоты, содержащей переменное количество адсорбированной воды, а также в виде вторичных почвенных минералов. Накопление кремнезема связано с процессом выветривания горных пород и минералов и, кроме того, с жизнедеятельностью высших и низших растений.

Большие количества кремния определяют весовым методом (СНl-желатинным или солянокислым). Малые количества кремния определяют колориметрическим методом, который широко используется при определении содержания SiO<sub>2</sub> в осадке гидроокисей железа и алюминия.

#### **НСl-ЖЕЛАТИННЫЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ**

При взаимодействии силиката натрия с соляной кислотой происходит выделение в раствор свободной метакремниевой кислоты ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SiO}_3$ ), которая переходит в раствор в виде золя, состоящего из отрицательно заряженных мицелл кремниевой кислоты [6].

Поскольку в двойном электрическом слое этой мицеллы в качестве противоионов находятся H<sup>+</sup>-ионы, прибавление соляной кислоты нарушает ионное равновесие и вызывает коагуляцию коллоидных частиц с образованием геля кремниевой кислоты SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O, который выпадает на дно чашки в виде белого студенистого осадка. Коагуляция будет полнее в при-

сутствии раствора желатины, состоящего из положительно заряженных коллоидных частиц этого вещества в условиях сильнокислой среды.

Желатина имеет кислые (карбоксильные) и основные (амино) группы и потому является амфотерным коллоидом. В кислой среде она приобретает положительный заряд. При взаимодействии положительно заряженных гидрофильных частиц желатины с отрицательно заряженными гидрофильными частицами кремниевой кислоты происходит нейтрализация зарядов, что ведет к коагуляции и полному выделению геля кремниевой кислоты из раствора.

#### ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Солянокислый раствор плава выпаривают в фарфоровой чашке на кипящей водяной бане до состояния влажных солей.

Приливают 25–30 НСl ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), проверенной на отсутствие  $\text{Fe}^{3+}$ , смачивая ею соли и края чашки. Тщательно размешивают содержимое чашки стеклянным пестиком, прикрывают чашку стеклом и ставят на горячую (но не кипящую!) водяную баню минут на десять, чтобы подогреть раствор до температуры 60–70 °С.

Вливают в раствор из пипетки по каплям 5 мл свежеприготовленного 1 %-ного раствора желатины, тщательно размешивая пестиком энергичным круговым движением каждую прибавленную каплю этого раствора.

Снова ставят чашку под стеклом на горячую баню на 5–10 мин для полного взаимодействия желатина с кремниевой кислотой. Затем приливают в чашку 25–30 мл горячей дистиллированной воды (т.е. количество, равное по объему внесенной для осаждения НСl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>), чтобы снизить кислотность раствора перед фильтрованием.

Хорошо перемешивают содержимое чашки, чтобы растворить соли полностью, дают постоять на бане 5–8 мин для осаждения геля и декантируют раствор через фильтр с белой лентой, пользуясь быстрофильтрующей воронкой.

При навеске 1,000 г почвы осадок  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  отделяют от раствора, используя фильтр диаметром 11 см. При меньшей навеске осадок отфильтровывают через фильтр диаметром 9 см.

Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 200–250 мл. Осадок переносят на фильтр 2–3-кратным обмыванием чашки 1 %-ным раствором НСl.

По исследованиям Е.Н. Егоровой (1959), растворимость осадка кремниевой кислоты при промывании горячей водой и соляной кислотой разной концентрации выражается такими величинами (мг на 300 мл фильтрата):

Горячая дистиллированная вода	9,40—8,35
HCl, разбавленная 1:99	3,10—2,70
HCl, " 5:95	7,40—6,65
HCl, " 10:90	8,30—9,10

Чашку тщательно очищают от частиц кремниевой кислоты кусочками беззольного фильтра, присоединяя их к осадку, находящемуся в воронке.

Промывают осадок кремниевой кислоты на фильтре 5—6 раз 1 %-ным раствором HCl, после чего производят первую пробу на присутствие в стекающем с воронки фильтрате иона трехвалентного железа.

Пробу на  $\text{Fe}^{3+}$  выполняют следующим образом: подставляют под воронку пробирку и собирают  $\approx 2$  мл фильтрата. Приливают 2—3 капли 10 %-ного раствора роданида (калия, натрия или аммония) и перемешивают содержимое пробирки круговым движением. В кислом растворе в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$  получается красная окраска от образовавшегося роданида  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$  и других железороданидных комплексов.

Капельную пробу на роданид железа выполняют так: собирают несколько капель стекающего с воронки фильтрата в фарфоровую чашечку и прибавляют каплю раствора роданида. Реакция  $\text{Fe}^{3+}$  с роданидом настолько чувствительна, что даже весьма малые количества окисного железа (0,0001 мг/мл, т.е.  $10^{-7}$  г/мл) окрашивают раствор в слабо-слабо-розовый цвет.

Отсутствие окраски при условии кислой среды и избытка роданида показывает, что железо, а следовательно, и другие примеси удалены из осадка.

Промытый от примесей осадок промывают 2—3 раза горячей водой, чтобы удалить HCl, подсушивают на воздухе, помещают в доведенный до постоянной массы тигель, ставят в холодную муфельную печь в вытяжном шкафу<sup>1</sup> и прокаливают при 1000—1200 °С до постоянной массы (табл. 5.2).

Содержание кремния (в %) в виде кремнезема  $\text{SiO}_2$  вычисляют по формуле

$$\frac{a \times 100}{r} = \% \text{ SiO}_2,$$

<sup>1</sup> При отсутствии муфельной печи в вытяжном шкафу озоление фильтра проводят под тягой на газовой горелке или электроплитке, после чего тигель с осадком помещают в муфельную печь.

Таблица 5.2

## Температура и продолжительность прокаливания некоторых осадков

Осадок	Температура прокаливания, °С	Продолжительность прокаливания, мин		Свойства прокаленного осадка
		первого	повторного	
SiO <sub>2</sub>	1000–1200	60–90	30–40	Гигроскопичен
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000–1200	40–60	30–40	"
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900–1100	30–40	20–30	"
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	850–900	30–40	15–20	Не гигроскопичен
Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	850–900	25–30	15–20	"
BaSO <sub>4</sub>	700–750	25–30	15–20	"

где  $a$  — масса прокаленного осадка кремнезема;  $г$  — навеска почвы, взятая для сплавления, в пересчете на высушенную при 100–105 °С.

*Пример.* Для сплавления с углекислыми солями калия и натрия взято 1,0623 г воздушно-сухой почвы. Содержание гигроскопической воды в этой почве равно 3,05 %. При таком количестве воды сухая навеска, т.е. навеска почвы, высушенная при 100–105 °С, будет равна 1,0308 г. Прокаленный осадок SiO<sub>2</sub> весит 0,7964 г (за вычетом показаний контрольного опыта). Следовательно, в данной почве содержится  $\frac{0,7964 \times 100}{1,0308} = 77,26 \text{ \% SiO}_2$ .

Если требуется проверить прокаленный осадок SiO<sub>2</sub> на содержание примесей, осадок прокаливают в платиновом тигле.

## РЕАКТИВЫ

1. HCl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, не содержащая железа. Испытание на примесь железа описано на с. 111.

2. 1 %-ный раствор желатины. К 100 мл дистиллированной воды, нагретой до 70 °С, прибавляют 1 г мелконарезанной желатины. Ставят на водяную баню и держат на ней до тех пор, пока желатина не растворится полностью. Время от времени раствор перемешивают легким взбалтыванием. Температура не должна подниматься выше 70 °С, так как иначе желатина теряет свое коагулирующее действие. Раствор желатины пригоден для работы в течение 2–3 дней, но лучше пользоваться свежеприготовленным раствором. Если раствор загустеет, колбочку с ним опускают в воду, нагретую до 70 °С.

Для проверки раствора желатины на содержание кальция помещают 10 мл этого раствора в коническую колбу емкостью 250 мл, разбавляют дистиллированной водой до 10 мл или

больше и проводят определение кальция по флуорексону. Титрование проводят 0,01М раствором комплексона III. Поправку на CaO желатины вычисляют по формуле

$\text{CaO} = \text{мл комплексона III } T_{\text{CaO}}$ .

3. 1 %-ный раствор HCl. Берут 22,6 мл HCl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, проверенной на отсутствие железа, и разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

4. 10 %-ный раствор роданида. Отвешивают 10 г KSCN или NH<sub>4</sub>SCN и растворяют примерно в 50 мл дистиллированной воды, а затем доводят раствор до объема 100 мл. Хранят в темной склянке.

#### СОЛЯНОКИСЛЫЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Перед выделением кремниевой кислоты из раствора производят полимеризацию ее выпариванием кислого раствора досуха и последующую коагуляцию отрицательно заряженных коллоидных частиц этой кислоты проводят положительно заряженными H-ионами соляной кислоты.

Поскольку за один прием выделить из раствора кремнекислоту полностью не удастся, фильтрат после первого выделения SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O вторично выпаривают досуха и повторяют осаждение. Осадки после первого и второго осаждения кремниевой кислоты помещают в один тигель и проводят прокалывание при высокой температуре. По содержанию двуокиси кремния в прокаленном осадке вычисляют содержание кремнезема в почве.

Двукратное выделение кремнекислоты с выпариванием раствора досуха делает метод весьма трудоемким. Поэтому солянокислый метод определения кремнезема следует рассматривать как контрольный и использовать лишь в особых случаях. При массовых определениях содержания кремниевой кислоты в почве рекомендуется пользоваться HCl-желатинным методом.

При всех способах выделения кремниевой кислоты из раствора часть ее проходит в фильтрах и осаждается вместе с полуторными окислами. Поэтому лишь проверка прокаленного осадка SiO<sub>2</sub> на очистку и проверка осадка полуторных окислов на примесь кремнекислоты позволяют получить точные данные по содержанию кремнезема в почве.

#### ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Солянокислый раствор, полученный при разложении плава соляной кислотой, выпаривают в фарфоровой чашке на кипящей водяной бане досуха. Осадок растирают стеклянным пестиком, смачивают каплями  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) из капельницы для летучих жидкостей и выпаривают. Такую обработку повторяют еще 2 раза, чтобы обезводить гель кремниевой кислоты до такой степени, когда теряется ее способность перейти в золь, а следовательно, пройти через фильтр в фильтрат, собранный в мерной колбе.

В процессе выпаривания раствора необходимо следить, чтобы баня не оставалась без воды, так как высушивание сухого остатка на безводной бане ведет к образованию малорастворимых основных солей железа, магния и других катионов, загрязняющих осадок кремниевой кислоты. Влажный остаток в чашке окрашен хлоридом железа в оранжевый цвет. По мере высушивания окраска его изменяется в желтую, характерную для малогидратных форм этой соли. Высушивание занимает 4–6 час. Для ускорения высушивания остаток солей следует периодически растирать и перемешивать стеклянным пестиком.

#### ПЕРВОЕ ОСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

К высушенному остатку приливают 10 мл  $\text{HCl}$  пл. 1,19, оставляют стоять 3–5 мин, чтобы соли пропитались кислотой, после чего приливают 100 мл горячей дистиллированной воды, перемешивают, закрывают стеклом (чтобы не было испарения раствора), ставят на водяную баню и держат на ней 10–20 мин для полного растворения солей.

Затем раствор фильтруют через фильтр с белой лентой диаметром 9–11 см, пользуясь быстрофильтрующей воронкой. Фильтрат собирают в химический стакан емкостью 300 мл. Осадок в чашке промывают 2–3 раза горячим 1 %-ным раствором  $\text{HCl}$ . Промывая осадок декантацией, его постепенно переносят на фильтр.

Промывание на фильтре продолжают до отсутствия реакции на железо. Первую пробу на  $\text{Fe}^{3+}$  следует делать не раньше 5–6 промываний. Пробу  $\text{Fe}^{3+}$  присоединять к фильтрату нельзя, иначе  $\text{SCN}$  окрасит весь фильтрат. Пробу удобно проводить на капельной пластинке или в маленькой фарфоровой чашке (можно в тигле), чтобы не потерять много фильтрата. При промывании края фильтра необходимо



полностью отмыть от адсорбированных солей. После того как железо отмыто, осадок 2 раза промывают горячей дистиллированной водой, чтобы удалить соляную кислоту, тщательно промывая края фильтра.

После перенесения осадка на фильтр на стенках и на дне чашки остается тонкий белый порошок двуокиси кремния. Тщательно собирать этот осадок при первом выделении кремнекислоты нет необходимости, так как фильтрат и промывные воды будут повторно выпариваться в этой же чашке.

Фильтрат по мере накопления выливают в освободившуюся чашку и снова выпаривают на водяной бане досуха для второго осаждения кремниевой кислоты. При большом содержании  $\text{SiO}_2$  (97–99 %) выделение кремниевой кислоты повторяют 3 раза. Сухой остаток обрабатывают 2–3 раза  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) с последующим высушиванием его до отсутствия запаха  $\text{HCl}$ .

#### ВТОРОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

После указанной обработки приливают к сухому остатку 5 мл  $\text{HCl}$  плотностью  $1,19 \text{ г/см}^3$  и 50 мл горячей дистиллированной воды. Закрывают чашку стеклом и ставят на горячую баню на 5–10 мин для полного растворения солей, после чего раствор фильтруют через фильтр с белой лентой диаметром 7 см. Фильтрат при втором выделении кремнекислоты собирают в мерную колбу емкостью 200–250 мл.

Белый порошок гидрата двуокиси кремния на стенках и на дне чашки тщательно собирают кусочками беззольного фильтра при помощи стеклянной палочки с каучуковым наконечником и присоединяют к осадку на фильтре.

Осадок промывают горячим 1 %-ным раствором  $\text{HCl}$  до отрицательной реакции на железо с роданидом, а затем горячей дистиллированной водой (2–3 раза), чтобы удалить  $\text{HCl}$ . Если фильтрат окажется мутным, его выливают в химический стакан, нагревают до кипения и фильтруют в ту же мерную колбу через плотный (синяя лента) беззольный фильтр диаметром 7 см. Если фильтрат после нагревания остается мутным, его выпаривают досуха в фарфоровой чашке на водяной бане и повторяют осаждение кремниевой кислоты.

Фильтраты с осадками от первого и второго выделения кремниевой кислоты помещают в один доведенный до постоянной массы тигель, помещают в холодную муфельную печь в вытяжном шкафу и прокалывают при температуре 1000–1200 °С до постоянной массы.

Прокаленный осадок  $\text{SiO}_2$  должен быть чисто белого цвета. Желтая окраска осадка может быть вызвана присутствием окиси титана или железа. Осадок легко абсорбирует воду из воздуха. При повторном взвешивании рекомендуется сначала класть на чашку весов гирьки, соответствующие весу тигля с осадком, и только после этого вынимать тигель из эксикатора и взвешивать.

#### РЕАКТИВЫ

1.  $\text{HCl}$  плотностью  $1,19 \text{ г/см}^3$ . Кислота должна быть проверена на отсутствие железа.
2. 1 %-ный раствор  $\text{HCl}$ .
3. 10 %-ный раствор роданида.

#### ПРОВЕРКА ПРОКАЛЕННОГО ОСАДКА $\text{SiO}_2$ НА СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ

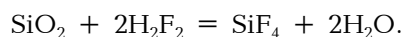
Гель кремниевой кислоты вследствие своей большой поверхности обладает значительной адсорбционной способностью и потому всегда в большей или меньшей степени загрязнен примесями алюминия, железа и титана, поскольку хлориды их легко гидролизуются и дают малодиссоциированные основные соли, которые при прокаливании переходят в окислы и загрязняют осадок  $\text{SiO}_2$ . Поэтому масса осадка двуокиси кремния несколько преувеличена, и при особо точных анализах полагается внести поправку на содержание примесей.

Примеси определяют следующим образом. Прокаленный в платиновом тигле и взвешенный осадок  $\text{SiO}_2$  смачивают из пипетки несколькими каплями дистиллированной воды, осторожно приливая их по стенкам тигля, чтобы не распылить осадок. После этого смачивают осадок пятью-шестью каплями  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и приливают 5–10 мл (в зависимости от величины осадка) фтористоводородной кислоты.

Все операции с фтористоводородной кислотой проводят в вытяжном шкафу при хорошей тяге в резиновых перчатках и защитных очках!

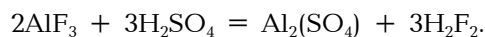
Ставят тигель на слегка нагретую электроплитку, прикрыв платиновой крышкой, а когда содержимое тигля растворится и станет прозрачным, крышку снимают и кладут в фарфоровую чашку, покрытую сплавом церезина и воска. Осторожно выпаривают содержимое тигля, не доводя жидкость до кипения, для удаления  $\text{H}_2\text{F}_2$ . В процессе взаимодействия двуокиси

кремния с  $\text{H}_2\text{F}_2$  образуется летучий четырехфтористый кремний:



Поскольку фтористоводородная кислота кипит при низкой температуре и, следовательно, в какой-то мере теряется при нагревании, при большом осадке кремниевой кислоты иногда приходится вторично добавлять  $\text{H}_2\text{F}_2$  в тигель, чтобы полностью удалить кремний. При малом осадке, наоборот, рекомендуется приливать  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в несколько большем количестве, чтобы обеспечить перевод всех примесей в сульфаты.

Когда  $\text{SiF}_4$  и  $\text{H}_2\text{F}_2$  удалены полностью и в тигле осталась лишь серная кислота, нагревание постепенно увеличивают, следя за тем, чтобы не было разбрызгивания жидкости, и выпаривают раствор до прекращения выделения густых белых паров  $\text{SO}_3$ . Нагревание при высокой температуре способствует превращению фторидов алюминия железа и титана в сульфаты:



После удаления  $\text{H}_2\text{SO}_4$  тигель с остатком прокаливают при  $900-1000^\circ\text{C}$  в течение 5–10 мин (на паяльной горелке), охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянной массы. При прокаливании сульфаты переходят в окислы, в виде которых они будут взвешены:



По разности масс тигля до и после обработки осадка двуокиси кремния  $\text{H}_2\text{F}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  узнают массу чистой  $\text{SiO}_2$ . К полученной массе  $\text{SiO}_2$  в дальнейшем следует прибавить массу двуокиси кремния, выделенной из осадка полторных окислов.

Взвешенный остаток, полученный при проверке, сплавляют с 1 г пиросульфата калия или безводной соды. Выщелачивают плав водой, ополаскивая тигель  $\text{HCl}$  (1:1), и присоединяют раствор к фильтрату от кремниевой кислоты.

#### РЕАКТИВЫ

1. Фтористоводородная кислота  $\text{H}_2\text{F}_2$  — 40 %-ный раствор ч.д.а., проверенная на содержание примесей: 30 мл  $\text{H}_2\text{F}_2$ , несколько капель  $\text{H}_2\text{F}_2$  и несколько капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$  помещают в

платиновой тигель, выпаривают со всеми предосторожностями, указанными выше, и взвешивают. Масса нелетучего остатка не должна превышать 1 мг. Хранят в полиэтиленовых бутылках.

2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) х.ч., проверенная на отсутствие железа.

#### АНАЛИЗ ФИЛЬТРАТА ОТ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

В фильтрате от кремниевой кислоты обычно определяют железо, алюминий, титан, марганец, кальций, магний, серу и фосфор.

На рис. 5.1 представлена схема анализа фильтрата в случае определения кальция и магния комплексометрическим методом.

Определению этих катионов так же, как и определению серы весовым методом, мешают полуторные окислы. Поэтому полуторные окислы необходимо выделить из раствора одним из указанных ниже способов. При оксалатном методе определения кальция в фильтрате после осаждения  $\text{Ca}^{2+}$  определяют магний фосфатным методом.

При комплексометрическом определении кальция и магния фильтрат от полуторных окислов собирают в мерную колбу и в одной аликвотной части этого фильтрата определяют кальций и магний, а в другой — серу, если выделение полуторных окислов проведено аммиачным методом. При выделении  $\text{R}(\text{OH})_3$  уротропином в фильтрате можно определить только кальций и магний. Для серы надо взять другую аликвотную часть и выделить из нее полуторные окислы аммиачным методом. Все остальные элементы определяют из аликвотных частей фильтрата от  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Следовательно, все определения в фильтрате от кремниевой кислоты можно разделить на две группы.

I. Определения из отдельных аликвотных частей раствора с использованием специфических реакций: определение  $\text{R}_2\text{O}_3$ , железа, алюминия, марганца, титана и фосфора.

II. Последовательное определение элементов из одной аликвотной части фильтрата: а)  $\text{R}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Mg}^*$ , б)  $\text{R}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_3$ .

Определения в аликвотных частях раствора имеют то преимущество, что их можно проводить в любой последователь-

---

\* При маскировке полуторных окислов триэтанололамином эта схема отпадает.

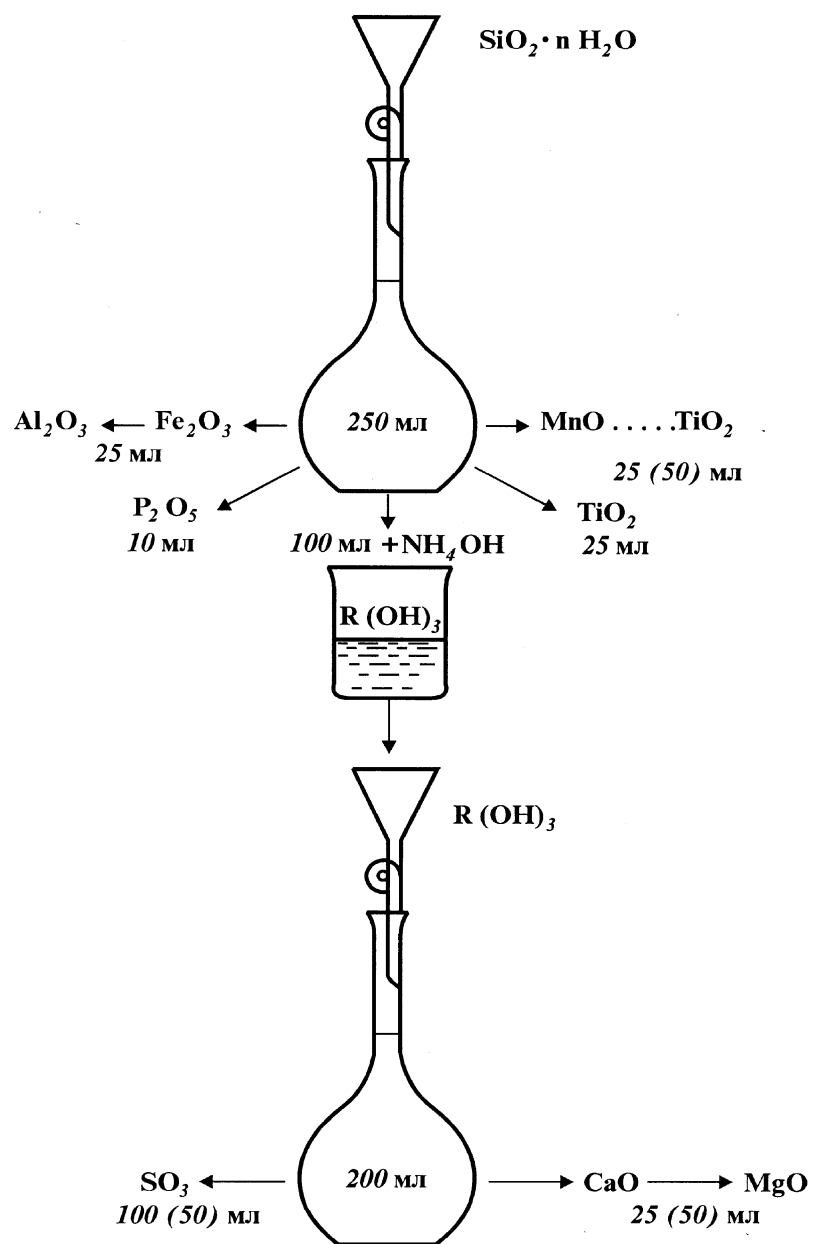


Рис. 5.1. Схема анализа фильтрата от кремниевой кислоты

ности. Обычно предпочитают вести анализ фильтрата от кремниевой кислоты в той последовательности, как указано в руководстве, одновременно готовя раствор для какого-нибудь другого определения, например, для определения марганца путем выпаривания на бане аликвотной части, как это требуется по соответствующей методике.

Во всех случаях необходимо соблюдать обязательное правило: прежде чем брать раствор пипеткой из мерной колбы, следует перемешать его круговым движением колбы, чтобы раствор был однородным по концентрации.

В схеме анализа определяют титан из той аликвотной части, где был определен марганец, или же из отдельной аликвотной части фильтрата от кремниевой кислоты.

Возможен и другой вариант определения титана: прокаленный и взвешенный осадок полуторных окислов переводят в раствор сплавлением в платиновом тигле с  $K_2S_2O_7$  или с кислым серноокислым калием и в полученном растворе определяют титан. В этом растворе можно определить также железо и алюминий.

### 5.7.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

Полуторные окислы  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  по количественному содержанию в почве занимают второе место после  $SiO_2$ , поскольку алюмосиликаты, ферросиликаты и алюмоферрисиликаты значительно распространены в земной коре.

Определение суммы полуторных окислов  $P_2O_3$  позволяет установить распределение их по почвенному профилю и выявить (в соответствии с другими показателями) направление почвообразовательного процесса, а также получить данные по содержанию алюминия, если содержание его находят по разности.

Полуторные окислы можно выделить из раствора тремя методами: аммиачным, ацетатным и уротропиновым. Аммиачный метод применяют в бескарбонатных почвах, т.е. когда содержание  $P_2O_3$  больше содержания кальция и магния. В карбонатных почвах, а также в марганцово-железистых образованиях с содержанием  $MnO$  выше 1 % выделение железа и алюминия из раствора проводят ацетатным методом. Уротропином выделяют  $P_2O_3$ , если предполагается определить в фильтрате только кальций и магний, и это определение проводят комплексонометрическим методом.

Аммиачный метод удобен в том отношении, что в фильт-

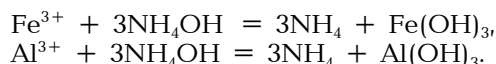
рате в этом случае можно определить не только кальций и магний, но и серу.

Так как при осаждении полоторных окислов аммиаком из раствора выделяются Ti, P, Cr, V, Sn, Zr, Be, In и другие элементы, выражение "сумма полоторных окислов" или "осадок полоторных окислов" следует считать условным. Лучше называть этот осадок смешанным осадком окислов.

В этом случае, когда содержание алюминия находят по разности, количественный учет массы прокаленного осадка  $R_2O_3$  обязателен. Если же алюминий и железо определяют комплексонометрическим или колориметрическим методом,  $R(OH)_3$  выделяют из раствора лишь с целью отделения этих гидроокисей от кальция, магния и серы. В этом случае свежееосажденный и промытый осадок гидроокисей растворяют на фильтре в горячей 5 %-ной серной кислоте, собирая раствор в мерную колбу. По охлаждении доводят раствор до метки, перемешивают и берут аликвотные части на определение титана, железа, алюминия и фосфора, если эти элементы не определялись непосредственно из аликвотных частей фильтрата, полученного при выделении кремниевой кислоты из раствора.

#### АММИАЧНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММЫ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

Ионы  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  осаждаются раствором аммиака в виде гидроокисей железа и алюминия:



В осадок выпадает также фосфорная кислота в виде  $AlPO_4$  и  $FePO_4$ .

При нейтрализации фильтрата от кремниевой кислоты (рис. 5.2) раствором аммиака сначала выделяется гидроокись титана (pH 1–1,5), затем гидроокись железа (pH 2–5) и, наконец, гидроокись алюминия (pH 4,5–6,5).

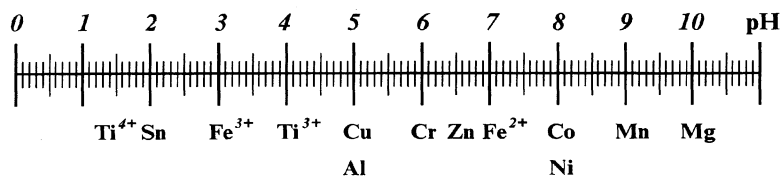


Рис. 5.2. pH раствора при осаждении различных гидроокисей

#### ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Перемешивают содержимое мерной колбы (фильтрат от кремниевой кислоты), берут пипеткой аликвотную часть в 100 мл и помещают в химический стакан. Объем аликвотной части зависит от содержания кальция и магния в растворе, поскольку их определяют в фильтрате от полуторных окислов. Нагревают раствор почти до кипения (до первого пузырька!), снимают с огня и нейтрализуют горячий раствор гидроокисью аммония, приливая по каплям 25 %-ный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ , тщательно размешивая стеклянной палочкой каждую прибавленную каплю. Когда раствор помутнеет, т.е. часть кислоты будет нейтрализована, прибавляют две капли индикатора метилового красного и продолжают нейтрализацию более разбавленным (10 %-ным) раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ , чтобы не вводить в раствор большого избытка аммиака.

Все время тщательно размешивают каждую вновь прибавленную каплю раствора аммиака, чтобы не было местного перенасыщения аммиаком и не создавалось ложного представления о полной нейтрализации раствора. Нейтрализацию прекращают в тот момент, когда индикатор изменит свою окраску на желтую. Если бурая окраска гидроокиси железа мешает наблюдению за изменением окраски, дают раствору немного отстояться и проверяют окраску индикатора по верхней прозрачной части раствора.

При нейтрализации кислого раствора окраска его из желтой (от хлорида железа) переходит в коричневую вследствие образования коллоидного раствора гидроокиси железа. Затем раствор мутнеет от геля  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и становится бурым при больших количествах железа. Более или менее бурый цвет осадка зависит от соотношения гидроокисей железа и алюминия, поскольку осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  белого цвета.

Окраска индикатора метилового красного изменяется в интервале рН 4,4–6,2. Этот интервал близок к значению рН при полном выделении из раствора гидроокиси железа и алюминия.

Прибавляют еще 2–3 капли 10 %-ного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и проверяют по запаху присутствие небольшого избытка аммиака. Запах должен быть очень слабым, так как при большом избытке гидроокиси аммония алюминий переходит в раствор. При высоком содержании железа раствор быстро становится бурым и маскирует окраску индикатора. В этом случае, как указано, дают осадку осесть на дно и судят о рН раствора по окраске жидкости над осадком.



В том случае, когда прилито слишком много аммиака и наблюдается опалесценция от гидроокиси алюминия, следует прибавить по каплям концентрированную  $\text{HCl}$ , чтобы растворить весь осадок, и повторить заново осаждение 10 %-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

По окончании осаждения гидроокисей раствор с осадком нагревают до кипения, снимают с огня, прикрывают стеклом и дают осадку осесть на дно. Как только осадок выделится на дно, немедленно декантируют горячий раствор через беззольный рыхлый фильтр (красная лента) диаметром 9–11 см, так как осадок занимает обычно большой объем.

Поскольку пользуются рыхлым фильтром, фильтрат течет сплошной струей, что дает возможность слить раствор над осадком, а затем перенести на фильтр и сам осадок за один прием, не отнимая носик стакана от палочки, по которой раствор сливают в воронку. Температура фильтруемого раствора должна быть не ниже 70–80 °С, т.е. такова, что едва можно держать стакан с раствором в руке. Для предохранения раствора от охлаждения стакан и воронку в перерыве процесса фильтрования прикрывают стеклом.

Осадок на дне стакана, если он не был перенесен на фильтр полностью, промывают 1–2 раза декантацией горячим щелочным 1 %-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , для чего следует прилить в промывку с 1 %-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1–2 капли метилового красного и размешать раствор. Раствор должен окраситься в желтый цвет. Если раствор окажется красным, прибавляют 1–2 капли аммиака, перемешивают и добиваются желтой окраски промывной жидкости.

Окончательно переносят осадок на фильтр и промывают его горячей промывной жидкостью электролита ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), препятствующего переходу осадка в раствор. Если раствор промывной жидкости доведен до кипения, обязательно надо перед тем, как пользоваться раствором, снизить давление пара внутри колбы, перемешивая ее содержимое круговым движением.

Промывание ведут до отсутствия хлор-иона в пробе фильтрата. Испытание проводят после 8–10-кратного промывания следующим образом: подставляют под воронку чисто вымытую пробирку, собирают 1–2 мл фильтрата, приливают около 1 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ , чтобы сильно подкислить пробу, после чего добавляют 2–3 капли 1 %-ного  $\text{AgNO}_3$  и перемешивают раствор. Белый осадок  $\text{AgCl}$  или сильная опалесценция раствора свидетельствуют о загрязнении осадка на фильтре примесями хлоридов.

Отсутствие осадка и опалесценции указывает на чистоту промытых гидроокисей, так как ион  $\text{Cl}^-$  настолько прочно адсорбируется аморфным осадком  $\text{R}(\text{OH})_3$ , что удаляется из них последним из всех примесей. Присутствие  $\text{Cl}^-$  в осадке нежелательно потому, что ведет к потере железа вследствие образования  $\text{FeCl}_3$ , возгоняющегося при температуре 300 °С.

Всегда при промывании осадков  $\text{R}(\text{OH})_3$  необходимо прежде всего проверить промывочную жидкость на содержание  $\text{Cl}^-$ , иначе промывание может быть бесконечным.

Тщательно очищать стакан от осадка гидроокисей нет необходимости, так как последующая операция состоит в переосаждении  $\text{R}(\text{OH})_3$  в том же стакане для очистки осадка гидроокисей от примесей. Переосаждение проводят в том случае, когда осадок гидроокисей большой, что обычно бывает при валовом анализе. Для этого осадок с фильтратом переносят в тот стакан, в котором проводилось первое осаждение. Приливают 15–20 мл  $\text{HCl}$ , разбавленной 1:3 (в зависимости от величины осадка), и растворяют в ней осадок, размельчая фильтр до кашицеобразной массы.

Прибавляют 50–100 мл дистиллированной воды, нейтрализуют большую часть кислоты (до слабокислой среды) концентрированным раствором аммиака. Раствор нагревают до кипения и проводят второе осаждение гидроокисей 10 %-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  по индикатору метиловому красному.

Отстоявшийся раствор фильтруют через беззольный фильтр с красной лентой диаметром 9–11 см, перенося осадок на воронку вместе с мацерированной бумажной массой.

Частицы осадка снимают со стенок стакана кусочками беззольного фильтра при помощи стеклянной палочки с резиновым наконечником и переносят на фильтр. Промывают фильтр с осадком горячим 1 %-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , предварительно нейтрализованным аммиаком до слабощелочной реакции (обязательно проверить!).

Промывание ведут до отсутствия  $\text{Cl}^-$  или до очень слабой опалесценции от  $\text{AgCl}$ . Пробу испытывают 1 %-ным раствором  $\text{AgNO}_3$  (подкисленным азотной кислотой) после того, как осадок промывает 8–10 раз промывной жидкостью.

Фильтраты от первого и второго осаждения полуторных окислов соединяют вместе, перемешивают и выпаривают в стакане на плитке с закрытой спиралью или на песочной бане до объема 150–200 мл для последующего определения кальция объемным методом. При комплексонометрическом определении кальция и магния фильтрат собирают в мерную колбу.

Если при выпаривании выпадут хлопья, их отфильтровывают, промывают и присоединяют к основному осадку гидроокисей.

Промытый и высушенный на воздухе осадок  $R(OH)_3$  помещают во взвешенный тигель и ставят в холодную муфельную печь в вытяжном шкафу. Включают печь в электросеть, постепенно озоляют фильтр и прокаливают осадок. Если в вытяжном шкафу нет муфельной печи, то озоление фильтра проводят в вытяжном шкафу на газовой горелке или электроплитке.

Прокаливание ведут до постоянной массы при температуре 900—1100 °С и выше, если осадок большой и в нем содержится много  $Al_2O_3$ . Так как осадок содержит также двуокись титана и пятиокись фосфора, состав его обычно изображают суммой  $R_2O_3 + TiO_2 + P_2O_5$ .

При большом содержании марганца часть его выделяется вместе с полуторными окислами и поэтому необходимо внести поправку на содержание  $MnO$  в осадке полуторных окислов. Для этого прокаленный и взвешенный осадок  $R_2O_3$  сплавляют в платиновом тигле с пиросульфатом (пиросерным калием)  $K_2S_2O_7$  или с кислым сернокислым калием  $KHSO_4$ , растворяют плав в 5 %-ном растворе  $H_2SO_4$  и определяют  $MnO$  колориметрическим методом.

В этом же растворе при необходимости можно определить титан, железо и алюминий.

Процентное содержание полуторных окислов вычисляют по формуле  $\frac{a \cdot 100}{g} = \% R_2O_3 + TiO_2 + P_2O_5$ , где  $a$  — масса прокаленного осадка полуторных окислов за вычетом показаний холостого опыта,  $g$  — навеска сухой почвы, соответствующая аликвотной части фильтрата от кремниевой кислоты, взятой для определения полуторных окислов.

*Пример.* Содержание полуторных окислов определялось в 50 мл фильтрата от кремниевой кислоты. Общий объем фильтрата 250 мл. Аликвотная часть раствора, взятая для определения полуторных окислов, составляет 1/5 часть всего фильтрата и соответствует  $\frac{1,0308}{5} = 0,2062$  г сухой почвы. Масса прокаленного осадка полуторных окислов за вычетом показаний холостого опыта равна 0,0228 г:

$$\frac{1,0228 \cdot 100}{0,2062} = 11,05 \% R_2O_3 + TiO_2 + P_2O_5.$$

#### РЕАКТИВЫ

1. Соляная кислота плотностью  $1,19 \text{ г/см}^3$ , проверенная на отсутствие железа.

2. 1 %-ный раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . В раствор добавляют несколько капель концентрированного  $\text{NH}_4\text{OH}$  до слабощелочной реакции по метиловому красному.

3. 25 %-ный раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ , проверенный на отсутствие  $\text{CO}_2$ . Испытание на  $\text{CO}_2$  производят следующим образом. Разбавляют 25 %-ный раствор аммиака 3-кратным количеством дистиллированной воды, не содержащей  $\text{CO}_2$ , и прибавляют хлорид кальция. Образование белого осадка свидетельствует о присутствии  $\text{CO}_2$ . Загрязненный аммиак следует очистить перегонкой.

Перегонку проводят в вытяжном шкафу в приборе, изображенном на рис. 5.3. Берут 500 мл раствора аммиака, помещают в круглодонную колбу емкостью 1 л и осторожно вливают кашицу из 10 г свежепогашенной окиси кальция и воды. Колбу соединяют с холодильником, верхний конец которого закрывают трубкой, наполненной аскаритом или натронной известью. Оставляют колбу (при периодическом помешивании) примерно на 12 час, после чего в колбу бросают несколько стеклянных капилляров, помещают ее в водяную баню и через предохранительную колбу присоединяют к хо-

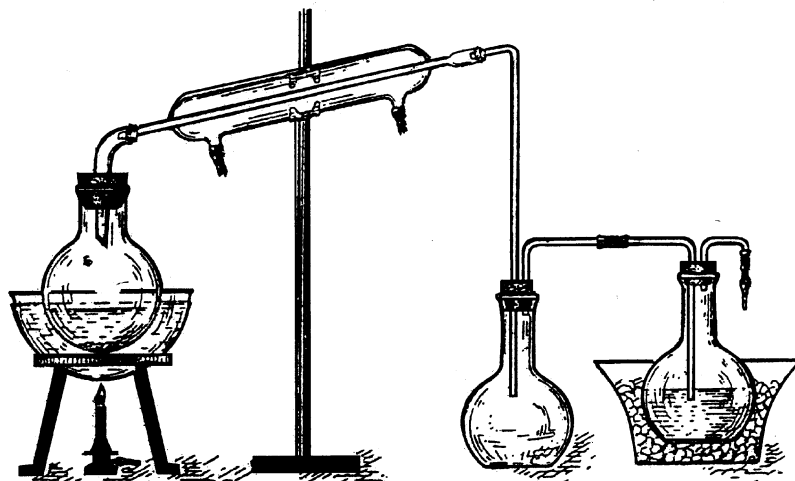


Рис. 5.3. Прибор для очистки аммиака перегонкой

лодильнику приемник, в который наливают 300–400 мл дистиллированной воды без  $\text{CO}_2$ . Приемник охлаждают холодной проточной водой или водой со льдом. Аммиак отгоняют при умеренном нагревании. Отгон заканчивают, когда плотность раствора в приемнике будет равна 0,907, что соответствует 25 %-ной концентрации  $\text{NH}_3$ .

Аммиак, не содержащий  $\text{CO}_2$ , можно также получить, насыщая безуглекислую дистиллированную воду газообразным аммиаком из баллона. Насыщение ведут до увеличения взятого объема воды в 2 раза.

Раствор аммиака хранят в склянках с притертыми пробками, так как корковые и каучуковые пробки разъедаются аммиаком.

Поскольку аммиак легко загрязняется кремнекислотой из стекла, рекомендуется хранить его в посуде из полиэтилена. Нельзя держать растворы аммиака вблизи нагревательных приборов, так как образовавшиеся при нагревании пары аммиака могут выбросить пробку или разорвать склянку, что приведет к загрязнению рядом стоящих реактивов.

**Примечание.** Прокаленный и взвешенный осадок полуторных окислов используют иногда для определения железа, алюминия и титана. Для этого осадок сплавляют в фарфоровом (лучше в платиновом) тигле с пироксернокислым калием  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Растворяют плав в 5 %-ном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и берут aliquотные части для определения указанных элементов.

Сплавление с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  проводят при осторожном нагревании, чтобы избежать разбрызгивания плава. Примерно при 300 °С пироксернокислый калий начинает плавиться, а при 450 °С начинают выделяться пары  $\text{SO}_3$ . Необходимо следить, чтобы серный ангидрид улетучивался медленно и в малых количествах, так как от него зависит пиросульфатное плавление и перевод окислов в растворимые сульфаты.

#### **5.7.4. ПРОВЕРКА ПРОКАЛЕННОГО ОСАДКА $\text{R}_2\text{O}_3$ НА ПРИМЕСЬ КРЕМНЕКИСЛОТЫ**

В прокаленном осадке полуторных окислов всегда имеется небольшое количество (0,5 : 1,0 мг) кремнекислоты. Количественный учет соосажденной  $\text{SiO}_2$  производят следующим образом.

Прокаленный и взвешенный осадок переносят в коническую колбу емкостью 100 мл и приливают в зависимости от

величины осадка 10–30 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:2. Колбу покрывают маленькой воронкой и нагревают жидкость, не доводя до кипения, до тех пор, пока осадок  $\text{R}_2\text{O}_3$  не растворится. Нерастворимым останется только небольшой хлопьевидный осадок кремнекислоты. Если в осадке много алюминия и титана, то раствор выпаривают сначала на водяной бане, а затем на электроплитке до выделения белых паров серного ангидрида.

Раствор охлаждают, осторожно разбавляют 30–40 мл воды и нагревают для растворения основных солей. Осадок кремниевой кислоты отфильтровывают, промывают горячей водой, озоляют и прокаливают в платиновом тигле до постоянной массы, после чего проверяют чистоту  $\text{SiO}_2$ . Для этого осадок смачивают 2–3 каплями  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1 и 5–10 каплями  $\text{H}_2\text{F}_2$ .

Найденную массу  $\text{SiO}_2$  (с учетом поправки из контрольного опыта) вычитают из массы  $\text{R}_2\text{O}_3$  и прибавляют к массе кремниевой кислоты.

## **5.8. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕМКОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЧВ ПО МЕТОДУ БОБКО–АСКИНАЗИ–АЛЕШИНА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО (ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ОСТ 46. 50–76)**

Настоящий стандарт распространяется на анализы почв, выполняемые при почвенно-агрохимическом обследовании сельскохозяйственных угодий и проведении полевых опытов с удобрениями и другими средствами химизации.

Метод основан на вытеснении обменных катионов из почвы раствором хлористого бария и последующем определении поглощенного бария, эквивалентного емкости поглощения, по реакции с титрованным раствором серной кислоты.

### **1. ОТБОР ПРОБЫ ПОЧВЫ ДЛЯ АНАЛИЗА**

Образцы почвы, поступающие на анализ, должны быть предварительно доведены до воздушно-сухого состояния, измельчены и пропущены через сито с круглыми отверстиями диаметром 1 мм.

Если образец поступает на анализ в коробке, то перед от-

бором пробы почву необходимо тщательно перемешать ложкой или шпателем на всю глубину коробки. Пробу для анализа отбирают ложкой или шпателем не менее чем из пяти разных мест, равномерно распределенных по площади коробки.

Если образец поступает на анализ в мешках или пакетах, почву высыпают на бумагу, хорошо перемешивают, распределяют по бумаге слоем толщиной не более 1 см и отбирают ложкой или шпателем пробу для анализа не менее чем из 5 разных мест.

## 2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Банки бытовые — ГОСТ 5717—70 — или другие технологические емкости из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов.

Кассеты десятипозиционные под технологические емкости.

Установки фильтровальные десятипозиционные.

Дозатор для прибавления 100 мл 0,05 н. раствора серной кислоты. Погрешность дозирования не более 1 %.

Мешалка магнитная для перемешивания раствора при титровании.

Ротор Р-120 для взбалтывания почвенных суспензий с оборотом емкостей на 360° с частотой 30—40 оборотов в минуту или встряхиватель с возвратно-поступательным движения с частотой колебаний 75 циклов в минуту.

pH-метры ЛПМ-60М, pH-340 с блоком автоматического титрования БАТ-12ЛМ или pH-метр pH-121 с блоком автоматического титрования БАТ-15.

Стаканы химические вместимостью 50 и 100 мл — ГОСТ 10394—72.

Дозатор для отбора 20 мл фильтрата. Погрешность дозирования не более 1 %.

Барий хлористый — ГОСТ 4108—72, х.ч. или ч.д.а.

Барий уксуснокислый — ГОСТ 5816—67, х.ч. или ч.д.а.

Кислота серная — ГОСТ 4204—66, х.ч. или фиксанал, 0,05 н. раствор.

Кислота соляная — ГОСТ 3118—67, х.ч. или ч.д.а., разбавленная дистиллированной водой 1:250 и 1:60.

Натрия гидрат окиси (натр едкий) — ГОСТ 4328—66, 0,1 н. раствор.

Фенолфталеин, индикатор — ГОСТ 5850—72, 1 %-ный раствор в 95 %-ном этиловом спирте.

Бумага фильтровальная — ГОСТ 5636—73.

Вода дистиллированная — ГОСТ 6709—72.

### 3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

Приготавливают забуферный раствор хлористого бария, для чего 61,0 г  $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  и 68,0 г  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки в мерной колбе вместимостью 1 литр. Полученный раствор должен иметь рН 6,5 при измерении рН-метром со стеклянным электродом.

### 4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

**4.1. Анализ некарбонатных почв.** Пробу анализируемой почвы массой 2,5 г взвешивают с погрешностью не более 0,05 г. Пробы почв помещают в химические стаканы вместимостью 50 мл, заливают 25–30 мл забуференного раствора хлористого бария и тщательно перемешивают. Затем полученные суспензии переносят на бумажные фильтры в десяти-позиционной установке, тщательно смывая остатки почвы из стаканов на фильтры забуференным раствором хлористого бария. Насыщение почвы барием продолжают, приливая к навескам почвы на фильтрах забуференный раствор хлористого бария порциями по 10–15 мл. Каждую последующую порцию раствора приливают после того, как полностью отфильтруется предыдущая. Насыщение продолжают до тех пор, пока рН фильтрата не будет равен исходному значению (рН 6,5). Значение рН измеряют на рН-метре со стеклянным электродом. Для полного вытеснения катионов из взятой навески почвы и насыщения ее барием расходуется примерно следующее количество раствора: для легких почв — 150–200 мл, средне- и тяжелосуглинистых — 200–225 мл.

По окончании насыщения барием пробы почв на фильтрах промывают 1 раз дистиллированной водой и оставляют на воздухе на ночь. Подсушенные фильтры с почвой переносят в бытовые банки или другие технологические емкости, вставленные в кассеты, дозируют в банки по 100 мл 0,05 н. раствора серной кислоты, взбалтывают содержимое в течение 5 мин и отфильтровывают. Отбирают дозатором до 20 мл фильтрата в химические стаканы емкостью 100 мл и титруют 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  до слабо-розовой окраски в присутствии двух капель фенолфталеина или с помощью блока автоматического титрования. Устанавливают значение рН эквивалентной точки на блоке автоматического титрования равным 8,3, а время выдержки 20 с. Для расчетов необходимо провести контрольное титрование 20 мл исходного 0,05 н. раствора серной кислоты.



**4.2. Анализ карбонатных, загипсованных и засоленных почв.** При определении емкости поглощения почв необходимо предварительно удалить из них карбонаты, гипс и другие соли. Для этого пробу почвы массой 2,5 г, взвешенную с погрешностью не более 0,05 г, помещают в химические стаканы емкостью 50 мл и обрабатывают декантацией раствором соляной кислоты, разбавленной 1:250, сливая отстой на фильтр в десятипозиционной установке до исчезновения четкой реакции на кальций в фильтрате. Если почва содержит гипс или большое количество карбонатов, навеску сначала обрабатывают 2–3 раза раствором соляной кислоты, разбавленной 1:60, до прекращения вскипания и выделения пузырьков углекислого газа, а затем раствором соляной кислоты, разбавленной 1:250, до отрицательной реакции на кальций. После этого почву полностью переносят на фильтры и продолжают анализ точно так же, как и для некарбонатных почв (пункт 4.1).

## 5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Емкость поглощения ( $E$ ) вычисляют по формуле

$$E = \frac{(a - b) \cdot N \cdot 100 \cdot 100}{20 \cdot 2,5} \text{ [мг} \cdot \text{экв/100 г]},$$

где  $a$  — объем раствора  $\text{NaOH}$ , израсходованный на контрольное титрование 20 мл 0,05 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , мл;  $b$  — объем раствора  $\text{NaOH}$ , израсходованный на титрование 20 мл фильтрата (после взаимодействия 0,05 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с почвой, насыщенной барием), мл;  $N$  — нормальность раствора  $\text{NaOH}$ , мг·экв/мл; 100 — объем 0,05 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , взятый для вытеснения поглощенного почвой бария, мл; 100 — коэффициент пересчета результатов анализа на 100 г почвы; 2,5 — навеска воздушно-сухой почвы, г; 20 — объем фильтрата, взятый для титрования, мл.

Допустимые расхождения результатов между повторными определениями в одной лаборатории не должны превышать 20 %, в разных лабораториях — 30 %.