ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

Т.Р.Рыспеков, Б.Д.Балғышева

Өсімдіктер мен топырақтарды зерттеудің агрохимиялық әдістері

Оқу құралы

Алматы 2019

ӘОЖ.631.4

КБЖ.40.3 я 73

Б 94

Пікір жазған: әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-нің профессоры, химия ғылымдарының докторы С.М.Тәжібаева,

Б 94 Өсімдіктер мен топырақтарды зерттеудің агрохимиялық әдістері: оқу құралы / Т.Р.Рыспеков, Б.Д.Балғышева,–Алматы: әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, 2019. -213 б.

Оқу құралында топырақтың агроэкологиялық және агрохимиялық сипаттамалары берілген. Топырақтың агрохимиялық түсініктері мен қоректенуіне байланысты химиялық сипаттамаларын түсіну үшін магистранттар топырақ пен өсімдіктерді зерттеудің агрохимиялық әдістерін білу қажет. Пән бойынша теориялық мәліметтер мен қатар топырақ және өсімдік үлгілерін химиялық талдауға жинау және дайындау әдістері келтірілген. Одан басқа, топырақ пен өсімдіктерді химиялық аспаптық талдау арқылы химиялық қасиеттерін анықтау әдістері берілген.

Оқу құралы агрохимия мамандығында оқитын студенттерге (бакалавр, магистранттар және PhD ізденушілеріне) арналады.

**КІРІСПЕ**

Табиғи ортаны зерттеу кезінде егжей-тегжейлі зерттелген үлкен және әр түрлі материалмен кездеседі. Топырақта, күрделі үш фазалы жүйе ( газ, сұйық, қатты) ретінде табиғатты зерттеудің қомақты қоры бар. Топырақта болатын функционалдық үдерістердің едәуір бөлігі химиялық талдау әдістерін, терминдерді, заңдар мен химиялық реакциялардың теңдеулерін пайдалану арқылы сипатталады.

Алынатын өнімнің сапасын жақсарту және топырақ құнарлылығын арттыру кезінде ауылшаруашылығы дақылдарының түсімін арттырудың негізгі жолы егіншілікті химияландыру есебінен жүргізіледі. Сондықтан азотты, фосфорлы, калийлі және микротыңайтқыштарды қолдану олардың тиімділігін айтарлықтай арттырады. Минералды тыңайтқыштар минералды шикізатты қайта өңдеу өнімдері болып табылады. Олар химия өнеркәсібінің маңызды салаларының бірі болып табылады.

Топыраққа пайдаланған тыңайтқыштар әртүрлі өзгерістерге ұшырайды, нәтижесінде тыңайтқыштардағы қоректік заттардың ерігіштігі, олардың топырақта жылжу қабілеттілігі және өсімдіктер үшін қол жетімділігі өзгереді. Тыңайтқыштардың топыраққа айналу үдерістердің сипаты мен қарқындылығы топырақтың қасиеттеріне байланысты. Әртүрлі жерлерде бұл үдерістер бірдей емес. Сонымен қатар, тыңайтқыштар топыраққа күшті әсер етеді: топырақ ерітіндісінің реакциясын, топырақтың құнарлылығын анықтайтын микробиологиялық үдерістердің қарқындылығы мен сипатын өзгертеді. Минералды тыңайтқыштардың жоғары мөлшерін біржақты және жүйелі түрде енгізу топырақта, жер асты суларында, су айдындарында, өңделетін дақылдардың өнімінде нитраттардың көп мөлшерінің жиналуы сияқты келеңсіз құбылыстарға әкеледі.

Теориялық әдістемелердің жетіспеуі, олардың практикадан үзілуі, стихиялық факторлардың болуы (құрғақшылық, күн радиациясы және тағы басқалар) дәнді, көкөніс және басқа да дақылдардың төмен немесе тұрақсыз түсіміне алып келуі мүмкін. Дәнді дақылдардың өнімділігінің ауытқуы, тіпті салыстырмалы топырақ-климаттық жағдайлар шегінде, кейде өте үлкен болады. Осыған байланысты әр жағдайда өнімді қалыптастырудағы әртүрлі факторлардың үлесін талдау, өсуді тежейтін себептерді анықтау және жою, өсімдіктердің өнімділігін арттыруды ынталандыратын факторларды оңтайландыру өте маңызды.

Мамандарды даярлаудың негізгі міндеті ауылшаруашылығы мақсатындағы кәсіпорындарда практикалық жұмыс істеу үшін қажетті білік пен дағдылар кешенін қалыптастыру болып табылады. Негізгі және кәсіби құзыреттіліктерін игерген соң білім алушылар өндірістік қызметтерді білікті атқара алады, білікті технолог мамандары бола алады. Агрохимия топырақтың агроэкологиялық түсінігінің мәнін және өсімдіктердің қоректенуіне байланысты олардың химиялық сипаттамасын меңгеруге мүмкіндік береді.

Магистранттар топырақтың құрылымы мен қалыптасуын білуі үшін өздерінің экологиялық, химиялық және биологиялық білімдеріне және топырақтың негізгі қасиеттері мен режимдеріне сүйенеді.

Пәннің мақсаты өсімдіктердің әртүрлі қасиеттерінің, топырақтың және ортаның сыртқы жағдайларының өзара байланысында өсімдіктерді өсірудің ең жақсы тәсілдерін көрсету, сондай-ақ заттардың сапалық және сандық құрамын, заттардың биологиялық айналымдарының ерекшеліктерін және топырақ ішіндегі желденуді есепке алу болып табылады.

Пәннің міндеттері: топырақтың химизмін білу; өсімдіктердің химиялық құрамын білу; минералды қоректену теориясын білу; қоректендірудің химиялық элементтеріне дақылдардың қажеттілігін анықтау үшін тәжірибелік деректерге терең талдау жүргізу; химиялық заттардың айналымдарын және қоректендірудің химиялық элементтерінің балансын ескере отырып, жоспарланған өнімге арналған тыңайтқыштардың оңтайлы мөлшерін анықтау.

Ауыл шаруашылығының объектілерін зерттеудің химиялық және физикалық әдістері агрохимияның маңызды бөлігін құрайды. Агрохимиялық шешімдердің дұрыстығы өсімдіктік пен топырақтық қоректенудің диагностикалау әдістерімен (визуалды және химиялық) бақылануы керек. Бұл қолданылатын тыңайтқыштардың дақылдардың түсіміне де, қоршаған ортаға да әсерін болжауға мүмкіндік береді.

Бұл үшін студенттер, магистранттар мен мамандарға зертханалық жұмыстарды орындауға мүмкіндік беретін топырақ пен өсімдіктерді талдау әдістері қолданылды. "Агрохимия практикумы" оқулығынан кейбір материалдар таңдап алынды.

Осы құралды құрастыру кезінде Кеңес кезеңінің авторларының негізгі оқулықтары, ғылыми әдебиетте жарияланған материалдар пайдаланылды. Сонымен қатар, бұл жұмыста, жалпы қабылданған топырақ-агрохимиялық көрсеткіштерден басқа, Қазақстан республикасының топырағы жайлы келтірілді және оған тәжірибелер жүргізілді..

**1.ТОПЫРАҚТЫҢ АГРОЭКОЛОГИЯЛЫҚ ЖӘНЕ АГРОХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ**

* 1. **Топырақ, климат және өсімдіктің агроэкожүйедегі байланысы**

Ауыл шаруашылығы экологиясы немесе агроэкология - адам арқылы өсірілген ағзалардың байланысын, популяция мен қоршаған ортамен топтасуын зерттейтін қолданбалы экологияның бөлімі. Ауыл шаруашылығы экологиясын зерттейтін негізгі аймақ - агроэкожүйе болып табылады. Бұл ғылымның тірі ағзаларды «агроэко» және сыртқы ортаны «жүйе» бір-бірінен ажыратпай, үнемі тығыз байланыста зерттейтінін білдіреді. Кез келген агроэкожүйенің негізгі сипаттамасы оның компоненттерінің байланысы болып табылады. Агроэкожүйеде энергетикалық, экологиялық және экономикалық жүйелердің байланысу үдерістері жүзеге асады.

Тірі ағзалардың өмір сүруіне қажетті барлық жағдайды жарық, жылу, су, ауа, қоректік азық - барлығын қоршаған орта қамтамасыз етеді. Бұлар тірі ағзалардың өмір сүруіне қажетті жағдайды жасайтын экологиялық фактор болып табылады және олардың қалыпты өмір сүруі осыларға тәуелді. Әрбір зоналық-экологиялық топ өсім түрлерімен (тайгалы-ормандық аймақ, орманды-далалық аймақ, далалы және т.б.), беткі қабаттан 20 см тереңдіктегі топырақ температурасының шамасымен, топырақтың сол тереңдікте айлап қату ұзақтығы мен ылғалдану коэффициентімен сипатталады.

Өнімді алу үшін табиғи орта қасиеттерін, зоналық ерекшеліктерін ескере отырып табиғи ресурстарды қолданады. Кейбір далалы, шөлді ландшафттардың табиғи экожүйесінде жылдық өнімнің (Ө) белгілі бір биомассасына (Б) қатынасы кестеде көрсетілгендей (1-кесте) келтіріледі.

1-кесте

**Кейбір орманды, далалы, шөлді ландшафттардағы биомасса қатынасы (Б) және жылдық өнім (Ө)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ландшафттар | Б, ц/га | Ө, ц/га | К = lg Ө/lg Б |
| Қарапайым және сортаң қаратопырақты далалар | 200 | 80 | 0,82 |
| Шалғынды қаратопырақты далалар | 250 | 130 | 0,88 |
| Талшынды сортаң топырақты құрғақ далалар | 140 | 50 | 0,79 |
| Ашық-талшынды топырақты құрғақ далалар | 130 | 50 | 0,80 |
| Қатты сортаңданған топырақты далаланған шөлдер | 100 | 35 | 0,77 |
| Қатты топырақты далаланған шөлдер | 120 | 40 | 0,77 |
| Қатты-шулан топырақты шөлдер | 45 | 15 | 0,71 |
| Галофитті сортаңды аймақтар | 15 | 5 | 0,60 |

Егін шаруашылығының технологиясы агроценоз өмірін басқаруға қажетті жағдайларды жасауға негізделген: топырақты өңдеу, тыңайтқыштарды енгізу, мәдени өсімдіктер үшін сулы және жылу режимінің қолайлы жағдайын жасау және т.б. Ауылшаруашылық дақылдарын күтіп-баптауға негізделген өсімдік текті органикалық заттар белгілі бір қасиеттерге ие.

Агроэкожүйені зерттеу нәтижесінде егіндік жерді экологиялық санаттарға бөлуге болады және әр санат үшін белгілі бір түрдегі агрофитоценоз түзілуі мүмкін. Агрофитоценоздар биоттың басқа компоненттерімен қосылып агробиоценозды құрайды. Экологиялық жүйе ретінде агробиоценоздар кері байланыстың бұзылуына байланысты тұрақсыз болып келеді.

Ал агроценоздың негізін жасанды жолмен алынған биотикалық топтар құрайды. Агробиогеоценоз біртекті аймақ көлемінде гетерогенді биоттар мен агрофитоценоздың жиынтығын береді. Бұл адамның мақсатты әрекетінің арқасында тіршілік ететін, кері байланысы бұзылған биогеоценоз болып табылады.

Агробиогеоценоздар табиғи биоценоздарға қарағанда, дәл сол аймаққа қатысты тірі ағзалар түрлеріне кедей болып келеді. Экологиялық жүйе ретінде агробиоценоздар кері байланыстың бұзылуына байланысты тұрақсыз болып келеді. Адамның қолдауынсыз агробиоценоздар тез ыдырап, табиғи биоценоздарға айналып кетеді.

*Агрофитоценоз*- маңайлы бірлестік, алайда нақты егін емес, біртекті аймақ көлеміндегі егіс айналымының ротациясы. Агрофитоценоздың құрамын адам анықтайды және бақылауда ұстайды. Агрофитоценоздар биоттың басқа компоненттерімен қосылып агробиоценозды құрайды.

Адам әрекетінің сипаты мен деңгейіне байланысты агрофитоценозды келесі түрлерге жіктейді:

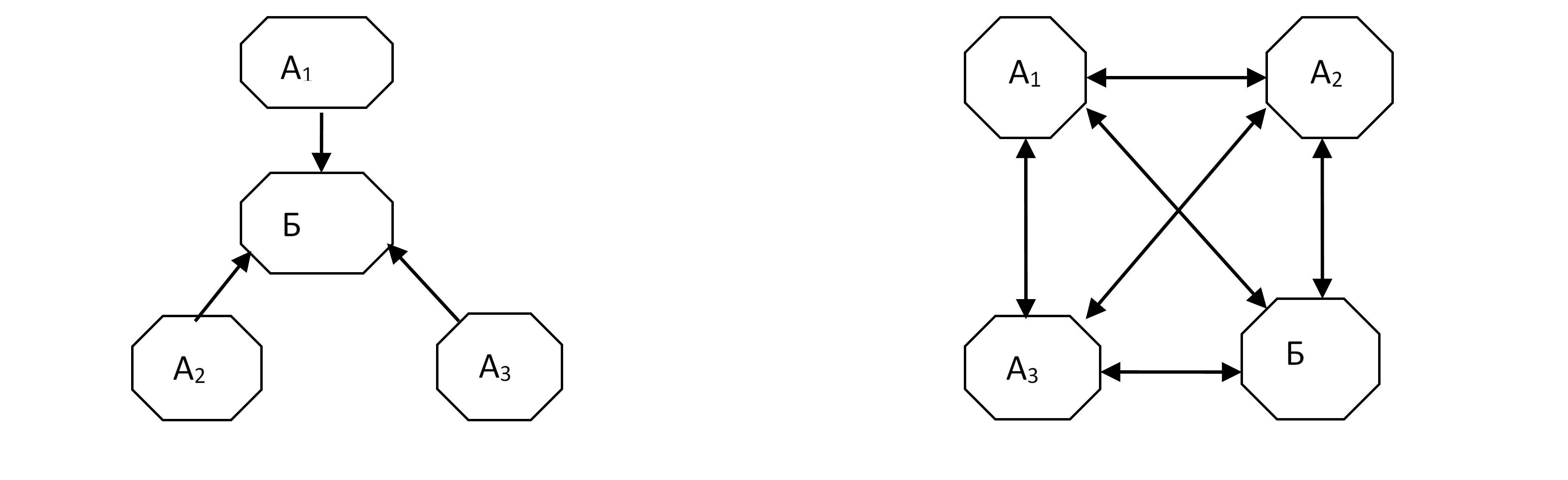
*Дақылдандырылған* – қарқынды қолданыс нәтижесінде өзгерген табиғи фитоценоздар (жобалы эксплуатацияланатын шабындық, жайылым);

*Жартылай дақылдандырылған* - жоспарлы және үнемі адам бақылауында болатын жасанды егістіктер мен көшеттер (егілген, көпжылдық жерлер);

*Дақылдар* - жоспарлы және үнемі адам бақылауында болатын жасанды егістіктер мен көшеттер (далалы және көкөністі, көпжылдық жерлер);

*Қарқынды дақылдандырылған* – өсіп-жетілудің ерекше топырақты, сулы және ауалы жағдайларын жасайтын және үнемі бақылап отыратын қауымдастықтар (жылыжайлық, оранжереялық, аэропоника, гидропоника).

Көптеген зерттеулер адамның өсіріліп жатқан өсімдікке әсер етуін бағалауды жүйелі жүргізуден басталады (1-сурет (1) - агроэкожүйе), ол әрі қарай қоршаған ортаға әсер етуін бағалаумен байланысты болу керек (1-сурет (2) - агрогеоэкожүйе).



1 – агроэкожүйе 2 – агрогеоэкожүйе

**1-сурет**. Агроэкожүйеге (1), агрогеожүйеге кері және тура байланыспен (2) әсер етуге негізделген іс-әрекеттер

Агроэкожүйе мен агрогеожүйенің компоненттері: А1 - климаттық: жарық, температура, ылғалдылық, жел, қысым; А2 – топырақтың құрамы: механикалық құрамы, ылғалсыйымдылық, ауа өткізгіштігі, грунтты-топырақ тығыздығы; А3 - тыңайтқыш; Б - биоталығы: өсінді организмдер, жануарлар, вирустар, қарапайым бактериялар

Табиғатты рационалды пайдалану «қоғам – табиғат» жүйесіндегі әсерлесудің барлық аспектілерін қарастыратын синтез. Ландшафтқа түсетін жүктемені аргументті түрде анықтау қажет, ол көбінесе машиналы техника және басқа әдістермен тыңайтқыштардың көп мөлшерін қолданумен байланысты болады.

Қарқынды жағдайда жер шаруашылығындағы топырақты рационалды қолданудың маңызды мәселесі - топырақ құнарлылығын арттыруды қамтамасыз ету, яғни бір уақытта эффективті өсу мен потенциалды құнарландыру.

Топырақ құнарлылығын арттырудың объективті мүмкіндігі, адам топырақ дамуының және құнарлануының заңдылықтарын біле отырып, біріншіден, ылғалдылық пен қоректік элементтердің мөлшерін көбейту және оларды алуға қажетті шығынды азайту арқылы топырақ өнімділігін арттыруға; екіншіден, ол аса жоғары деңгейлі құнарлылықты алу мақсатында оңтайлы режим мен қасиеттерін бақылауда ұстауға мүмкіндік береді. Алайда бұл мүмкіндіктерді дұрыс іске асыру керек. Егін шаруашылығындағы мұндай мәселе қалыптасқан ғылым мен жетілдірілген практикалық тәсілдер және топырақ қасиеттері мен режимдерін жақсарту арқылы шешіледі. Сонымен қатар ол ғылыми тұрғыдан топырақ құнарлылығын арттыруды бақылаудың жаңа жолдарын іздеуді талап етеді.

Қарқынды егін шаруашылығында топырақ құнарлылығын енгізу екі жолмен іске асырылады: заттай және технологиялық. Бірінші әдіс тыңайтқыштар, мелиоранттар, пестицидтер айналым егіндерін қолдануға негізделген. Екінші әдіс топырақ қасиеттерін механикалық өңдеу, мелиорациялық және т.б. тәсілдерді қолданумен байланысты.

Топырақты құнарландырудың негізгі нақты жолдарымен, кешенді тәсілдермен жүзеге асады: егіс айналымы, топырақты өңдеу, тыңайтқыштар, химиялық мелиорация, өсімдіктерді қорғау, суару, құрғақ мелиорациялар, топырақты қорғау шаралары, мәдени техникалық шаралар, гибридтер мен сұрыптар, микробиологиялық тыңайтқыштар мен биостимуляторлар, т.б. шаралар. Олардың нақты байланысы егін шаруашылығының зоналы жүйесінің мөлшерін сипаттайды.

Топырақты құнарландырудың маңызды көрсеткіштері:

* Физикалық:

а) механикалық құрамы, б) тығыздығы, в) кеуектілігі, г) жылулығы, сулылығы, ауалы қасиеттері мен режимдері, д) физикалық-механикалық қасиеттері.

* Химиялық:

а) гумустық жағдайы, б) минералогиялық және жалпы химиялық құрамы,

в) макро- және микроэлементтердің қозғалмалы формасы, уытты заттардың болуы.

* Физикалық-химиялық:

а) ТТП (Еh және режим), б) (рНvHr) реакциясы, в) жұтылу сыйымдылығы, г) алмасатын негіздердің құрамы мен мөлшері, д) топырақ негізінің қанығу деңгейі V, %.

* Биологиялық:

а) микроағзалар мөлшері, б) нитрификациялық және азотфиксациялық қабілет, в) целлюлозаның ыдырау қарқындылығы, г) топырақтың «тынысы», д) ферментативті активтілік, е) топырақтың фитосанитарлы күйі.

Дақылды топырақ түзу процесінің бағытталған дамуы топырақты құнарландырудың белгілі бір деңгейін (модельдер) алуға мүмкіндік береді, соның негізінде өсімдіктердің өнімділік деңгейіне жауап беретін топырақ қасиеттері мен олардың режимдерінің агрохимиялық жиынтығын түсінуге болады. Топырақ диагностикасының кешенді тәсілі морфологиялық, физикалық, химиялық физикалық-химиялық, биологиялық, агрономиялық қасиеттері мен белгілерінің сипаттамалары мен талдауы негізінде құрылады. Бұл қасиеттер кешені топырақтың толық көрінісін және элементтер айналымын дәл анықтауға мүмкіндік береді. Әрине, бұл жағдайда әрбір белгісі мен әрбір қасиеті бейін (профиль) әдісіне сәйкес топырақ профилі бойынша өзгерістері кезінде қарастырылады.

*Топырақ қасиеттерінің оптималды параметрлері* дегеніміз - өсімдіктер үшін қажетті барлық өмірлік маңызды факторлар максималды болатын, егістік дақылдарының потенциалдық мүмкіндіктері толық жүзеге асырылатын және сапалы жоғары өнімділік қамтамасыз етілетін топырақ қасиеттерінің (және режимдері) сандық көрсеткіштерінің жиынтығы. Ауылшаруашылығы өнімдері өндірісін оңтайландыру көбінесе шығынды азайта отырып, өнімді мейлінше молырақ алу арқылы іске асады. Оңтайландыру латын тілінен аударғанда optimum - ең жақсы деген мағынаны білдіреді. Берілген функцияда көп нұсқаның ішінен ең жақсы (оптималды) нұсқаны таңдау экстремумды табу (глобалды максимум немесе минимумы) процесі болып табылады. Оңтайлы нұсқаны табудың аса сенімді әдісі - мүмкін болатын барлық нұсқаларды (альтернативті) салыстырмалы бағалау болып табылады.

Өсімдік, ағза тіршілік ететін орта әртекті және осының бәріне түрлі әсер тигізетін көптеген факторлардан тұрады. Бұл факторларды экологиялық факторлар деп атайды. Организм тіршілік етуін қамтамасыз ететін факторлар (жылу, су, жарық, минералды қоректік заттар және т.б.) – экологиялық факторлар жиынтығын береді.

Әрбір экологиялық фактор белгілі бір мәндер диапазонымен сипатталады. Соған байланысты қарқындылық факторының үш мәнін атап көрсетуге болады: минимум, максимум және оптимум. Факторлар жеткіліксіз және аса көп мәндеріндегі облыстар, оптимум мен минимум, оптимум мен максимум аралығында, экологиялық пессимум аймағы деп аталады, және бұл аймақта организм дамуы төмендейді. Дамудың ең жақсы көрсеткіштерін фактордың оптималды мәнінде көрсетеді. Өсімдіктің әр түрлі мәндегі факторларда тіршілік ету қабілетін оның экологиялық амплитудасы деп атайды. Ағза фактордың минималды және максималды мәндерінен тыс аймақта тіршілік ете алмайды.

«Организмнің төзімділік қабілеті оның тізбектегі экологиялық қажеттіліктерінің әлсіз тұстары бойынша анықталады» деген теорияны алғаш рет Ю.Либих (1840) ұсынып, әрі қарай заң болып саналады. Минимум заңдылығы - организм өміршеңдігі факторға пропорционалды өзгереді және мөлшері мейлінше аз мәнге (минимумге) жуықтайды. Ю.Либихтің пайымдауынша, астық қоры көбіне көп мөлшерде сұралатынмен емес, аз мөлшерде сұралатын, алайда топырақтағы үлесі аз болатын қоректік заттармен шектеледі. Оның заңы былай тұжырымдалады: «Минимумдағы затпен өнім басқарылады және мөлшері мен уақыт бойынша төзімділігі анықталады».Өсімдіктің қоректелуін оңтайландыруда енгізілген және енгізілетін элементтердің, сондай-ақ элементтердің қарым-қатынасын есептеу керек (иондардың антагонизмі мен синергизмі). Өндіріс аймағының ауданы, режимі мен қасиеттерінің оңтайлы параметрлерімен топырақ бір уақытта интенсификацияның (химияландыру, механикаландыру және мелиорация) негізгі факторларының тиімділігін қамтамасыз етеді.

Өсімдіктер түрлерінің қасиеттері әркелкі болған соң, топырақ жағдайларына қойылатын талаптар әркелкі болады, сол себепті топырақ моделін өндіру кезінде өсімдіктің талаптары мен топырақ қасиетіне байланысты орындалу керек. Сонымен қатар нақты топырақ режимі мен қасиеттерін, топырақтың құрылымдық қабатын ескеру қажет. Себебі топырақтың әр типі үшін топырақ тұқымының фациалды ерекшеліктеріне байланысты мәдени өсімдіктердің өнімділігі әр түрлі болады.

Топырақ генетикалық ерекшеліктері бойынша (профильдің құрылуы, гумустың горизонттың болуы, сулы-температуралық және басқа да режимдердің фациалды жағдайлары) топырақ тұқымының модельдерін фундаментальді көрсеткіш ретінде механикалық құрамын ескере отырып жасайды. Ол көрсеткіш ауылшаруашылық өсімдіктерін өсіруде ескерілетін топырақтың агрономиялық қасиеттерінің түзілуі және агротехникалық тәсілдің дифференциалдануындағы түзілудің интегралды мәнін береді.

**Бақылау сұрақтары мен тапсырмалар:**

1. Топырақтың ішкі зоналы-экологиялық топтары қандай түрлерге бөлінеді?
2. Қарқындылық факторының қандай үш кардиналды нүктесінің мәндерін бөлу қабылданған?
3. Топырақ тұқымының маңызды физика-химиялық көрсеткіштерін атаңыз.
4. Топырақтың құнарлылығын қайта қалпына келтірудің негізгі нақты жолдарын атаңыз.
5. Өсімдік үшін «минимум заңын» кім ұсынды және ол заң не туралы?

**Пайдаланылған әдебиеттер**

1 Муравин Э.А., Ромадина Л.В., Литвинский В.А. Агрохимия – М. Изд. Центр «Академия» 2016

2.Агрохимия (под ред. Минеева В.Г.) - М., 2004

3. Минеев В.Г. История развития агрохимии в России и за рубежом (в 2 томах). – М., 2005

4. Малимбаева А.Ж. Применение удобрений в интенсивном земледелии. Алматы, 2011

5.Агрохимия: Учебник для вузов / Под ред. Б.А.Ягодина. – М., 1989. – 655 б.

6.Перельман А.И. Геохимия ландшафтов: Учебник для вузов. – М., 1975.

7.Почвоведение: Учебник для вузов / Под ред. И.С. Кауричева. – М., 1989. – 719 б.

8.Реймерс Н.Ф. Природопользование. Словарь-справочник. – 1990. – 639 б.

9.Толковый словарь по почвоведению / Ответст. редактор Роде А.А. – М.; Изд-во Наука. – 1975. – 287 б.

**1.2 Өсімдіктерді қоректендіру және тыңайтқыштарды қолдануға байланысты топырақ қасиеттері**

Ауыл шаруашылығындағы ғылыми және практикалық мәселелерді шешу үшін топырақтың табиғи қасиеттерін, топырақтың қалыптасу үдерістерін, топырақтың қалыптасуының генетикалық ерекшеліктерін жан-жақты білу қажет. Бұл топырақты зерттеудегі географиялық-генетикалық тәсілмен жасалынады. Қазақстанның аумағы белгілі бір географиялық заңдылықтарға сәйкес, күрделі және әртүрлі топырақ жамылғыларымен сипатталады. Тегіс аумақтар нашар ылғалдылықмен сипатталады, соның салдарынан топырақта ылғалданудың шаю режимі жоқ және тұздану деңгейі жоғары [1-4]. «Оңтүстік-Батыс, Орталық және Батыс Сібір аумағындағы тау жыныстыраның қалыптасу жағдайындағы далалық қара топырақтары судың шайылмайтын су режиміне ие» екендігі анықталынған [5].

Бұрын әртүрлі зоналық аймақтарда ауыл шаруашылығына агрохимиялық қызмет көрсетудің мемлекеттік жүйесі – агрохимиялық қызмет болды. Агрохимиялық қызметтің басты буындары аймақтық агрохимиялық зертханалар мен ауылшаруашылық министрлігінің тұсында инспекциялық-насихаттық ұйымдар болды. Әрбір табиғи-климаттық аймақта ғалымдар әзірлеген ауыл шаруашылығы мен технологияның аймақтық жүйесі бар.

Ауыл шаруашылығына берілген Қазақстан Республикасының территориясы жазықтықтарда және таулы ландшафттарда орналасқан, сонымен қатар, әртүрлі табиғи–климаттық аймақтар мен субаймақтардың көптеген аудандарын алып жатыр. Жазық аумақтағы қоңыр және қара топырақ (қара-қоңыр және қоңыр) ландшафтысының көп бөлігі үлкен массивтармен жыртылады және жыртылып келеді. Тау етегіндегі қоңыр топырақтар мен сұр топырақтарды әртүрлі егін егу және суару арқылы аз аудандарда игерілген және игерілуде. Тегіс аумақтардың суарылмайтын жерлерінің ірі массивтері мен тау етегіндегі аумақтардың шағын суармалы жерлерінің болуы Республиканың айрықша ерекшеліктерінің бірі болып табылады.

Батыс Сібір-Қазақ даласының егістік жерлерінің көпшілігі 1950-ші жылдардың басына дейін, негізінен құрғақ далада қозғаусыз қалды. Бірақ тыңайған және суармалы жерлерді игеру жылдарында іс жүзінде барлық дерлік жыртуға болатын және жыртуға болмайтын жерлер жыртылды. Егістік фондының негізгі бөлігі далалық ауыл шаруашылығы жерлерімен көрсетілген. Әдетте, қарапайым аймақтық ауыл шаруашылық техникалары тегіс жерлерде қолданылады деп саналады. В.А. Николаевтың жазуынша [6] жерлерді игерудің бастапқы кезеңінде еліміздің еуропалық бөлігінің далалық аймақтарында дәстүрлі агротехникалық кешенді қолданғанын жазады. Дегенмен, құрғақ жер шаруашылығының 5-10 жылдық тәжірибесі азиялық дала үшін оның төмен жарамдылығын көрсетті. Жиі құрғақшылықтардан басқа, өсімдік өнуінің түршігерлік дауы топырақтың жиі шаңды дауылмен бірге жүретін дефляциясы болды. Соққылыққа жеңіл дала топырақтары ғана емес, сонымен қатар орта және ауыр саздақтары да ұшырады. Солтүстік Қазақстанның топырақтарына жел эрозиясының кесірінен топырақты негізгі жазық кесіп өңдеу әдісі қолданылады.

T.С. Мальцев [7] топырақтың сабанмен біріктірілген қалдықсыз өңдеуі құрылымдық және функционалды тұрғыдан, егістік жерлерді тың даламен жақындататынын атап өтті. Ал даладағы тың жерлер топырақтың дефляциясына тәуелді емес және онда салыстырмалы түрде топырақтың құрғақшылығы сирек кездеседі. В.А. Николаев [6] Т.С Мальцевтың [7] құрғақ жер шаруашылығын табиғи даланың режимдерімен жақындастыру идеясы - Азия далаларында адаптивті ландшафтты құру жолында агроэкологияның ең бағалы жетістіктерінің бірі екенін атап өтті.

Батыс Сібір қара топырақтары үшін М.А.Винокуров [8] құрылымдық агрегаттардың, алмастырылатын кальций мен магнийдің, қара шіріктің және фосфордың, бейорганикалық еритін заттардың, атап айтқанда, жылжымалы фосфордың мөлшері жердің жыртылуына байланысты төмендеуін анықтады. М.А. Винокуров [8] адам белсенділігінің әсерінен қара жер өзгеруге ұшырап, оны деградацияға алып келеді деген қорытындыға келді. Топырақты табиғи немесе жасанды кенге жіберу арқылы, тың қара топырақтың жоғалтылған химиялық және физикалық қасиеттерін кайта қалпына келтірілуі мүмкін және де жасанды кенде топырақтың пайда болу әсері табиғи кенге қарағанда қысқа мерзімде қол жеткізіледі. Осы көрсеткіштер Заволжье және Приуралье өңірлерінің құрғақ далаларында зерттелінді [9].

В.М. Боровский [12] кестелердің бірінде КСРО республикаларының өсірілетін және жылдық суармалы жер аудандарын береді. Сол уақытта, Республика аумағында осы жерлер, сәйкесінше, 28 561 мың гектар және 3 090 мың гектар, Өзбекстан Республикасында - 3 020 мың және 2 950 мың га, Қырғыз Республикасы - 1196 мың және 1160 мың гектар және т.б. құрады. Республика егістік өсімдіктерді өсіруге арналған үлкен аумақтарды иеленді.

Әдебиетте [12] келтірілген мәліметтер бойынша, егіс алқаптары бойынша елдерді орналастыратын болсақ (мың гектар): АҚШ-та - 185150, Қытай - 157200, Үндістанда - 149956, Ресейде - 120734, Канадада - 39194, Украинада - 33547, Аргентинада - 30.000. Қазақстан Республикасы егіс алқаптары бойынша 8-ші орында.

1972 жылы Қазақстанның 272,5 млн гектар жерінен 223 млн. ауылшаруашылық жер болды. 235 млн. гектар жердің 182,56-сы жайылым, 5-тен астам шабындық және 35 млн. гектар егістік жер болды [10].

Өсімдіктердің топырақ құраушы элементтері ретінде табиғи функциясы антропогендік әсерге байланысты бұзылуда, өйткені өсімдіктердің түр құрамы, проекциялық жабуы өзгереді. Нәтижесінде, топырақтың биологиялық цикді - айналымы бұзылады. Белгілі бір аймақта өсімдіктердің органикалық массасы уақыт, сан және сапасын синтездеу арқылы өзгереді.

*Мәдени* *(ауылшаруашылық) өсімдіктер* – адамның қажеттіліктерін қанағаттандыру үшін өсірілген өсімдіктер болып табылады. Өсімдік өнімдерінің негізгі салмағын дәнді дақылдар: бидай, жүгері, арпа, сұлы, күріш, сорғым, тары және тағы басқалары береді. Барлық жерде көкөністер, картоп, соя, көпжылдық шөптер мен жем-шөп дақылдары өсіріледі. Отанымыздың оңтүстік және оңтүстік-шығыс өңірлерінде бұл дақылдардан басқа жеміс ағаштары, жүзім, мақта, асқабақ болады.

*Ауыспалы егіс* - топырақтың тозуынсыз, тұрақтылығы жоғары өнім алуға бағытталған, белгілі бір ауданда ауыл шаруашылық дақылдарын орналастыру және ауыстыру. Ауыспалы егіс, Либихтың минимум ережесі, жиынтық заңы, бәрі бірдей мақсатқа ие - өсімдіктердің астығын болжау.

Табиғи факторлардың жиынтық (бірлескен) әрекетінің заңы өнімнің шамасы жеке, тіпті, шектейтін факторға да тәуелді емес, бір уақыттағы экологиялық факторлардың жиынтығына байланысты деп түсіндіреді. Әрбір жеке фактордың «салмағы» (әрекет коэффициенті), олардың біріккен әсерінде әртүрлі болады және есептелінеді (2-кесте).

2-кесте

**Әрбір жеке фактордың жиынтық әсерінде әсер ету коэффициенті**

|  |  |
| --- | --- |
| Фактор | Әсер ету коэффициенті |
| Күн сәулесі  Топырақ температурасы  Атмосфералық жауын-шашын  Азот  Фосфор  Калий | Күннің толық сәулеленуінің бірлігіне 2,0 – ге тең  1о С – қа - 0,01  1 мм жауын-шашынға - 0,003  1 га – ға 1 ц N үшін - 0,122  1 га – ға 1 ц Р2О5 үшін - 0,6  1 га – ға 1 ц К2О үшін - 0,4 |

Мысал ретінде күздік бидай дәнді дақылдарын өсірудің келесі деректерін алуға болады [11]. Бір гектардан 40 центнер өнім түскен кезде, өсімдіктер, топырақтан шамамен 150 кг азотты және 300-500 кг басқа да минералды құнарлы элементтерді (P, S, Ca, Si және микроэлементтер) сіңіреді. Ол үшін кемінде 4500 кг көміртекті сіңіріп, 16 тоннаға жуық суды ыдыратылуына тура келеді, оның ішінде көмірқышқыл газын қалпына келтіру үшін шамамен 2 тонна сутегі пайдаланылады, ал 14 тонна бос оттегі атмосфераға шығарылады.

Фотосинтез үдерісінде көрсетілген көміртегі мөлшерін жинау үшін (4500 кг), 1 гектар жердегі өсімдіктер вегетативті кезеңде 20-25 тонна көмірқышқыл газын сіңіруі тиіс, яғни, тәулігіне 150-300 кг. Мұндай химиялық жұмыс үшін бидай өсімдіктері күн радиациясының 16,72 млрд. кДж-ны сіңіреді, оның 9,2 млрд. кДж фотосинтетикалық активті радиация (толқын ұзындығы 380-710 нм) болып табылады. Өсімдік өнімінің органикалық массасы шамамен 167,2 млн. кДж энергия сақтайды. Қалған энергия жылуға айналады және судың булануына жұмсалынады (транспирация). Осындай бидай үшін талдау белгілі бір жерде және қажетті уақытта болған жағдайда ғана идеалды болуы мүмкін.

Іс жүзінде, өсімдіктердің теңдестірілген құнарлануы белгілі бір элементтердің жетіспеушілігін немесе артықшылығын жоятын тыңайтқыштардың оңтайлы құрамын қолдану арқылы қол жеткізіледі. Бұл мәселені шешудің күрделілігі - өсімдік кезеңінде, өсімдік түрлерінің мұраланған ерекшеліктері мен өсімдік тіршілігінің әрдайым өзгеретін, кешенді, топырақ-климаттық факторларының әсерінен қоректік элементтерге әртүрлі өсімдік қажеттіліктерін нақты ескеру қажеттілігі.

В.М. Боровский [12] өзінің «Генезис және Қазақстан топырағының мелиорациясы» кітабында былай деп жазады: «... шалғынды қара топырақтардың, қарапайым қара топырақтардың және сілтілік топырақтардың субзоналарында, дәнді дақылдарға арналған жерлер қосымша ылғалдандыруды талап етпейді, ал мұнда алынатын максималды өнім қолданатын агротехниканың деңгейіне байланысты. Жердің ең толыққанды игерілуі (субзонаның %) қарапайым қара топырақ субзонасына жатады.

Суарылмайтын егістік дамыған оңтүстік қара топырақ пен күңгірт – күрең топырақтардың субзоналарында меншікті жер жырту салмағы өте жоғары (сәйкесінше 52,3 және 36,2 %). Дегенмен, айта кету қажет, бұл жерлерде құрғақшылық 25% екендігі байқалады. Солтүстік Қазақстанның оңтүстік шекарасында суарылмайтын егістік күңгірт топырақтың субзонасымен шектеледі, және оның егіс алқабы 14,8% құрайды (3,6 млн. гектар). Құрғақшылық 50% -ға дейін қайталанады.

**Бақылау сұрақтары мен тапсырмалар:**

1. Топырақ құнарлылығын арттырудың басты әдістері қандай?
2. Топырақ құнарлылығының ең маңызды физикалық көрсеткіштері қандай?
3. Топырақ қасиеттерінің оңтайлы параметрлері деген ұғымды қалай түсінесіз?
4. Әрбір жеке фактордың әсер ету коэффициентін, олардың жиынтық әсерінде түсіндіріңіз.
5. Жұмсақ жаздық бидай астығының егінін көрсеткішін түсіндіріңіз.

**Пайдаланылған әдебиеттер**

1 Муравин Э.А., Ромадина Л.В., Литвинский В.А. Агрохимия – М. Изд. Центр «Академия» 2016

2.Агрохимия (под ред. Минеева В.Г.) - М., 2004

3. Минеев В.Г. История развития агрохимии в России и за рубежом (в 2 томах). – М., 2005

4. Малимбаева А.Ж. Применение удобрений в интенсивном земледелии. Алматы, 2011

5. Успехи почвоведения в Казахстане (к Х Международному конгрессу почвоведов) / Предисловие. – Алматы, 1975. – 300 б.

6. Тюрин И.В. К вопросу о генезисе и классификации лесостепных и лесных почв // Ученые записки Казанского гос. унив-та. - № 3-4. – Казань, 1930.

7. Высоцкий Г.Н. Избранные сочинения. – Т. 1-2. – М.: АН СССР, 1962.

8. Прасолов Л.И. Чернозем как тип почвообразования / Почвы СССР. – Т. 1. – М.: АНСССР, 1939.

9. Черноземы СССР. – Т. 1. – М.: Колос, 1974. – 556 б.

10. Николаев В.А. Ландшафты азиатских степей. – М.: МГУ, 1999. - 287 б.

11. Мальцев Т.С. О методах обработки почвы и посева, способствующих получению высоких и устойчивых урожаев сельскохозяйственных культур // Соч. сельское хозяйство. - № 9. – 1954.

12. Винокуров М.А. Влияние сельскохозяйственной деятельности человека на химико-морфологические черты чернозема лесостепной полосы Западной Сибири / Изд. Запад. Сиб. обл. с/х опытной станции. – Омск, 1927.

13. Орловский Н.В. Исследования почв Сибири и Казахстана. – Новосибирск, 1979. – 326 б.

14. Семанова Е.И. Земельный фонд Казахской ССР и его качественная характеристика / Успехи почвоведения в Казахстане (к Х Международному конгрессу почвоведов). – Алматы, 1975. - С. 36-48.

15. Лебедев С.И. Физиология растений: Учебник для вузов. – М., 1988.

16. Боровский В.М. Генезис и мелиорация почв Казахстана. – Алматы, 1989. – 232 б.

**1.3. Заманауи классификацияны құрудың принциптері. Топырақ таксономиясы**

Жаңа классификациялық құрылымдар жеке түрде де, топтасқан түрде де жасалады. Кейбір жағдайларда қоршаған ортаның ерекшеліктерімен және топырақтың құнарлығын айтарлықтай дәрежеде анықтаумен байланысты заманауи үдерістер мен топырақтық қалыптасу режимдері бірінші орынға қойылады; олардың жалпы аясында (фон) топырақтық кескін (профиль) мен оның қалдық (реликтік) қасиеттері зерттеледі (Герасимов И.П., Волобьев В.Р., Иванова Н.Н., Розов Н.Н.). Басқа құрылымдар топырақтық кескінді талдаудан, оның геохимиялық және тарихи ерекшеліктерінен басталады, және олардың аясында топырақтың қалыптасуының заманауи үдерістері мен режимдерін қарастырады (Глазовская М.А., Ковда В.А., Зонн С.В.). Бұл айырмашылықтар жоғары классификация бөлімдеріне қатысты.

Заманауи топырақтың жіктелуін өңдеу барысында келесі негізгі қағидаларға сүйенеді:

1. Топырақтың жіктелуі топырақтың негізгі қасиеттері мен режимдеріне негізделіп, оларды құратын процестерді және топырақтың қалыптасу жағдайларын ескеру керек, яғни экологиялық, морфологиялық және эволюциялық амалдарды біріктіретін сөздің кең мағынасында генетикалық болу керек.

2. Жіктеу таксономикалық бірліктердің қатаң ғылыми жүйесіне негізделуі керек.

3. Жіктеу кезінде шаруашылық қызметінің нәтижесі ретінде топырақтан алынған сипаттамалары мен қасиеттерін ескеруі тиіс.

4. Жіктеу топырақтың өндірістік ерекшеліктерін ашып, оларды ауыл және орман шаруашылықтарында ұтымды пайдалануына жәрдемдесуі керек.

Топырақтың заманауи жіктелуі, бұрынғылармен салыстырғанда, топырақ кескінінің морфологиялық және микроморфологиялық құрылымын, топырақтың құрамы мен қасиеттерін, топырақтың қалыптасуының негізгі үдерістері мен режимдерін және қоршаған экологиялық шарттарды толығымен ескереді.

Сондай-ақ органикалық заттардың сапалық құрамын, заттардың биологиялық циклінің ерекшеліктерін, топырақ ішілік желге мүжілу және топырақтың қалыптасу энергетика сұрақтарын есепке алу керек.

Осының барлығы топырақтың негізгі генетикалық ерекшеліктерін тереңірек түсінуге, олардың агрономиялық сипаттамаларын беруге және олардың топырақтық құнарлылығына (бонитировка) салыстырмалы бағалау жүргізуге мүмкіндік береді. Осы қағидаларға сәйкес, топырақтың жіктелуінің бірқатар сызбалары жасалған. Топырақ түрлері аймақтық-экологиялық топтарға және ылғалдану реттері бойынша топтастырылған.

Әрбір зоналық-экологиялық топтағы өсімдік түрлері (орман-дала, дала, т.б.), жер бетінен 20 см тереңдіктегі топырақ температурасының қосындысымен және аталған тереңдікте топырақтың қатып қалу ұзақтығының ылғалдану коэффициентімен сипатталады.

Зоналық-экологиялық топтар ішінде топырақ биологиялық-физикалық-химиялық қасиеттерге (гумустың құрамы, топырақ реакциясы, карбонаттылық, сортаңдану, тұздану, содалау және т.б.) және ылғалдандыру жағдайына (автоморфтық, жартылай гидроморфты, гидроморфтық) сәйкес бөлінеді. Заманауи топырақ классификациясының негізгі таксономикалық бірлігі ретінде Докучаев В.В. орнатқан генетикалық топырақ түрі болып табылады. Генетикалық типті анықтаудың негізін Л.И.Прасолов былай тұжырымдаған «заттардың шығу тегінің, қоныс аударуының және заттардың жиналуының бірлігі...».

Осыған сәйкес, бір генетикалық типке топырақтың қалыптасатын жыныстарының белгілі бір тобында бірдей типті-байланысқан, биологиялық, климаттық және гидрологиялық шарттарда дамып келе жатқан топырақ

жатады. Мекемеаралық комиссияның анықтамасында көрсетілген әрбір топырақ түрі «бірдей типті-байланысқан биологиялық, климаттық және гидрологиялық шарттарда» дамиды және топырақтың қалыптасу үдерісінің басқа үдерістермен байланысу барысында айқын көрінісімен ерекшеленеді.

Топырақ түрлеріне тән ерекшеліктер анықталады:

1) органикалық заттардың жеткізілімінің және олардың өзгеру мен бөліну процестерінің біртектілігі;

2) минералды массаның ыдырау үдерістерінің және минералды және органоминералдық жаңа түзілімдердің бір типті кешені;

3) заттардың көші-қоны мен жинақталуының біртекті сипаты;

4) топырақтық кескіннің (профиль) біртекті құрылымы;

5) топырақтың құнарлылығын арттыру және бір қалыпта ұстап тұруға бағытталған іс –шаралардың біртекті бағытталуы;

6) қазіргі уақытта топырақтық режимдерінің біртектілігін қосу керек.

*Топырақ таксономиясы****.*** Топырақты жүйелі түрде сипаттау және зерттеу кезінде зерттеудің ауқымына байланысты белгілі бір объекті айқындауға болатын дәлдік дәрежесін алдын-ала анықтау керек. Дәлірек айтқанда, «топырақ» деген сөзге дәл қандай топырақ деген мағынаны беретін анықтаманы қосу керек. Топырақ жүйелігінің бұл міндеті таксономикалық бірліктердің жүйесімен немесе деңгейлерін жіктеу арқылы шешіледі.

*Таксономиялық бірліктер* – бөлшектердің дәрежесі немесе олардың анықталу дәлділігін дәлелдейтін топтар, дәрежелер немесе қандай да бір объектілердің жүйесіндегі орнын көрсететін классификациялық немесе жүйелік бірлік. Қазіргі заманғы топырақтың таксономия негізі топырақ түрлерінің теориясы мен топырақтың қалыптасу түрлерінде дамыған топырақ түрінің Докучаевтық ілім болып табылады.

*Топырақтануда топырақтың номенклатурасы* - топырақтың қасиеттеріне және жіктеу позициясына сәйкес олардың атаулары. Топырақ түрлерінің номенклатурасы топырақ қасиеттерін сандық сипаттайтын және топырақ процестерінің айқын көрінетін сөздерінен тұрады. Терминдердің үш санаты қолданылады: құрамы туралы айтатын (төмен, орташа, көп гумусты, карбонатты және т.б); жекелеген топырақ қабаттарының қуаттылығы және жалпы бейінді немесе пайда болу тереңдігіне сілтейтін (төмен қуатты, орташа қуатты, қуатты, жоғары қуатты, терең-, қатты қайнайтын және т.б.); құбылыстардың айқындылығын сипаттайтын (әлсіз, орташа, қатты күлденген, кермектелген және т.б.).

Топырақ түрлестерінің (әртүрлілігі) номенклатурасы үшін механикалық құрамның атаулары және топырақтың дәрежелері (разряд) номенклатурасы үшін - литологияны немесе топырақ қалыптастырушы жыныстардың генезисін сипаттайтын терминдер пайдаланылады.

Топырақтың толық атауы топырақ түрін атаудан басталады, кейін тип тармағы (подтип), шығу тегі (род), түрі (вид), түрлестігі (әртүрлілігі), дәрежесі (разряд) аталады. Мысалға, қара топырақ (тип), қарапайым (тип тармағы), сортаңданған (шығу тегі), орташа гумусталған орташа қуатты (түрдің терминдері), ауыр саздалған (түрлестігі), ормантектес ауыр қыртысталған (дәрежесі). Егер топырақ екі мүшелі тау жынысында пайда болса, онда оның екі мүшесін де көрсету қажет: мысалы, қойтас (бума) саздақпен немесе орташа түйіршікті құмдармен төселген ауыр саздалған сортаң.

*Топырақтың түрі* – біртекті түйінделген биологиялық, климаттық және гидрологиялық жағдайлардың дамитын және басқа үдерістермен әрекеттесуі мүмкін, топырақтың пайда болуының негізгі үдерісінің айқын көрінісімен сипатталатын топырақтың үлкен топтары.

*Топырақ диагностикасы* – топырақтардың бөлінуі және қандай да бір классификациялық топқа жатқызылатын топырақ қасиеттерінің жиынтығы. Топырақты диагностикалау үшін топырақтық зерттеулерде, топырақтық кескінді морфологиялық зерттеуде және қарапайым талдауларда оңай анықталатын белгілерді қолданады. Топырақтанудың орыс генетикалық мектебінде топырақтың диагностикасы негізіне бірнеше қағидалар бар:

1) кескіндік (профильдік) әдіс;

2) кешенді тәсіл;

3) салыстырмалы-географиялық талдау;

4) генетикалық принцип.

Осы қағидаларды ұстану пайдаланылатын топырақтың агроэкологиялық мәнін неғұрлым толық көрсетуге мүмкіндік береді. Дегенмен, топырақтардың түрін анықтау үшін осы ерекшеліктер жиі жеткіліксіз болады. Сол жағдайларда аса күрделі талдау нәтижелері (сіңірілген негіздердің құрамы, гумустың құрамы, бүкіл топырақтың жалпы химиялық құрамы және шөгінді фракциясы және т.б.), сондай-ақ топырақтың гидротермиялық режимін сипаттайтын кейбір материалдар пайдаланылады. Топырақтың гидротермиялық режимін сипаттайтын материалдар топырақтың жекелеген түрлері мен тип тармағын құру кезінде аса маңызды.

Топырақтың өз кескінінің (профилінің) құрылымы негізінде бөлінуі топырақтың тәуелсіз объект ретінде жіктелуіне мүмкіндік береді. Топырақ кескінінің құрылымы – бұл оның тік бағытта горизонттардың белгілі бір өзгеруіне байланысты сыртқы көрінісі болып табылады.

Қабаттар бір-бірінен түсі, құрылымы, құрамы және басқа морфологиялық қасиеттерімен ерекшеленеді. Олардың әртүрлі химиялық және көп жағдайда механикалық құрамы бар, оларда биологиялық үдерістер түрлі жолдармен жүреді. Топырақ қандай да бір құрылымға топырақ түзілудің табиғи үдерістері және өндірісті пайдаланудың әсерінен ие болады.

Әдетте, келесі генетикалық қабат болады: Ао - өсімдіктердің органикалық қалдықтарын (орман қоқысы, далалық пальц) тұратын органогендік қабат; A - гумусты-аккумулятивті; A2 - элювиалды; B - иллювиальді немесе өтпелі; G - глейлі; C – аналық жыныс; D – төселген жыныс.

*Топырақтың және оның жеке қабаттарының қуаттылығы*. Топырақтың қуаттылығы оның бетінен нашар қозғалатын топырақ қалыптастырушы үдерістері өтетін аналық жынысқа дейінгі қалыңдықты

айтады.

*Топырақ түсі -* ең қолжетімді және ең алдымен көзге түсетін морфологиялық белгі. Топырақтың түсінде, көлеңкелері мен өтпелерінде топырақ қалыптастыру үдерісінің ерекшеліктері айқын көрінеді. Түрлі топырақтардағы, сондай-ақ бір ғана топырақтағы түрлі-түсті реңдердің өзгеруін, оның түсін бақылау, бірақ әртүрлі қабаттарда топырақта пайда болатын процестердің мәнін түсіну және топырақтың шығу тегін анықтау үшін көп нәрсе бере алады.

*Құрылымы*. Құрылым деп топырақтың бөлшектерге (агрегаттар) ыдырай алу қабілетін атайды. Олар өзара байланысқан механикалық элементтерден тұрады. Түрлі топырақтарда, сондай-ақ бір ғана топырақта құрылымдық бөлімшелердің пішіні, мөлшері және сапалық құрамы топырақтың әртүрлі қабаттарында бірдей емес болып келеді.

Кез-келген топырақ қабатарының құрылымдық бөлшектері бірдей мөлшерде және пішінде болмайды. Көбінесе олардағы құрылым араласқан болып келеді: кесектелген, кесектелген - түйіршікті, кесектелген- шаңды және т.б.

*Бірігу* - топырақ тығыздығы мен кеуектілігінің сыртқы көрінісі. Топырақтың тығыздығы бойынша:

1) өте тығыз болса - күрекпен қазу мүмкін емес;

2) тығыз болса - айтарлықтай күш салу қажет. Саз және саз топырақтарының иллювиальді горизонттарының сипаттамасы;

3) жұмсақ болса - оңай қазып алуға болады. Мұндай қоспа кесектелген- түйіршікті құрылымы нақты көрінетін құмды және құмды сазды топырақтар, құмды және құмдас (суспечаны) топырақтарының жоғарғы қабаттарында байқалады;

4) үгітілмелі болса - бұл қосымша құмды және құмды сазды топыраққа тән.

Дамып келе жатқан жаңа сызбаларда жоғарыда қарастырылған таксономикалық бірліктердің кейбір нақтылау және олардың анықтамаларын өзгерту нәтижесінде белгіленген және қаралған сызбасы қарастырылады. Осылайша, негізгі таксономикалық бірлік ретінде топырақ түрін анықтау кезінде топырақтың қалыптасу үдерісіне байланысты негізгі генетикалық қабаттардың бірыңғай жүйесінің топырақ топтары мен қасиеттердің жиынтығы

Болуына ерекше назар аударылады.   
 Топырақтың түрін анықтау үшін, яғни оны белгілі бір түрге жатқызу немесе жаңа түрді белгілеу үшін қажет:

- осы деректерді топырақтың белгілі түрлерінің құрылымдық сызбаларымен салыстыра отырып, топырақ кескінінің (профилінің) түрін және оның құраушы генетикалық қабаттардың кешенін анықтау;

- ландшафтардың танымал түрлерімен салыстыра отырып, оның тарихын ескере отырып, географиялық ландшафттың түрін анықтау;

- топырақ түзілу факторларымен байланысты берілген топырақтың географиялық аумағын анықтау;

- топырақты қалыптастыратын негізгі кескінді құрастыру жинағын және қарапайым топырақтық үдерістер кешенін анықтау;

- белгілі бір типтермен салыстыра отырып, топырақтағы заттардың қоныс аударуын және жиналуын анықтау.

Тип тармағының анықтамасы басқа (көршілес) түрлерге көшуді сипаттайтын, генетикалық қабаттар жүйесіндегі сапалық айырмашылықтардың болуымен ерекшеленеді. Түрлестік тұжырымдамасы топырақтық бейіннің гранулометриялық құрамын (2-3 қабат бойынша) егжей-тегжейлі сипаттау болып табылады. Топырақтың даму жағдайларының экологиялық шарттарын бағалау үшін топырақтың гидротермалдық режимінің ерекшеліктеріне сәйкес бөлуге мүмкіндік беретін жаңа таксономикалық бірлік енгізіледі.

Шляхов С.А. былай деп жазады: «Кең аумақты иеленетін әлемнің барлық елдері, халықаралық топырақ классификациясымен қатар, ұлттық түрін пайдаланады. Ең қызығы, олар біртіндеп топырақтың таксономиясында және топырақ ресурстары бойынша әлемдік деректер базасында - диагностикалық қабаттар мен белгілерді, топырақ серияларын және т.б. пайдалана отырып, біртіндеп принциптерге өтеді. Мұндай жіктеулер Канадада, Бразилияда, Австралияда бар».

**Бақылау сұрақтары мен тапсырмалар:**

1. Топырақтың жіктелуін құру қағидаларын баяндаңыз.
2. Топырақтың жіктелуінің таксономикалық бірліктерін атаңыз және оларға анықтама беріңіз.
3. Топырақ диагностикасы қандай көрсеткіштерді бағалауға негізделген?
4. Топырақ диагностикасының негізі қандай принциптерден тұрады?

**Пайдаланылған әдебиеттер**

1 Муравин Э.А., Ромадина Л.В., Литвинский В.А. Агрохимия – М. Изд. Центр «Академия» 2016

2.Агрохимия (под ред. Минеева В.Г.) - М., 2004

3.Минеев В.Г. История развития агрохимии в России и за рубежом (в 2 томах). – М., 2005

4.Малимбаева А.Ж. Применение удобрений в интенсивном земледелии. Алматы, 2011

5.Глазовская М.А. Почвы мира. Основные семейства и типы почв. – М.: МГУ, 1972. - 232 б.

6.Глазовская М.А. Почвы зарубежных стран. – М.: Мысль, 1975 ж. - 350 б.

7.Ковда В.А. Основы изучения о почвах. – М.: Наука, 1973. - Т. 1., - 447 б.

8.Почвоведение: учебник для вузов / под ред. И.С. Кауричева. - М., 1989. - 719 б.

9.Шляхов С.А. Основы почвенной таксономии. - Владивосток: Дальнаука, 2008. – 255 б.

**1.4. Топырақтың негізгі түрлерінің агрохимиялық сипаттамалары. Қара топырақ, қызғылт топырақ, сұр топырақ және тақырлар мен тақыр тәріздес топырақтар**

Қоректік заттардың сіңімсіз күйден сіңімді күйге өту және кері үдерістердің қарқындылығы айтарлықтай дәрежеде өсімдіктердің қоректену шарттарын және олардың тыңайтқыштарға мұқтаждығын анықтайды.

Топырақта қоректік заттардың мөлшері көп болса, тыңайтқыштарға деген қажеттілік азаяды, ал мөлшері аз болса өседі. Топырақтың құрамы мен қасиеттеріне байланысты әр түрлі топырақтардағы қоректік заттардың сіңімді қоры мен мөлшері бірдей емес, сондықтан әртүрлі топырақтағы тыңайтқыштардың әсер етуі мен олардың тиімділігі әр түрлі болып келеді.

Сондықтан топырақтың құрамын, оның қасиеттерін және онда жүріп жатқан химиялық және физикалық – химиялық үдерістерді білу, осы топырақтағы тыңайтқыштардың ауысу сипатын, әртүрлі топырақтарға тыңайтқыштардың әсер ету ерекшеліктерін түсіну үшін, өсімдіктерді өсіру талаптары мен топырақтық – климаттық шарттарға сәйкес тыңайтқыштарды тиімді пайдалану үшін өте маңызды.

*Қара топырақ***.** Қара топырақтың негізгі тип тармақтарының агрохимиялық қасиеттері гумустық горизонттың қалыңдығымен (см), гумустың мөлшерімен %, су сығындысының pH-мен, гидролитикалық қышқылдылықпен (100 г топыраққа мг∙экв), сіңіру сыйымдылығымен (100 г топыраққа мг∙экв), негіздермен қанығу дәрежесін (V, %),, 0-20 см қабаттағы заттардың қорымен (т/га) сипатталады ( 3- кесте).

3-кесте

**Қара топырақтың агрохимиялық сипаттамалары**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Тип тармағы | Гумустық горизонттарының қуаттылығы, см | Гумустың мөлшері | Су сығындысының pH-ы | Гидролитикалық қышқылдылық, 100г топырақта мг\*экв | Сіңіру сыйымдылығы , 100г топырақта мг\*экв | Негіздермен қанығу дәрежесі V, % | 0-20 см қабаттағы қоры, т/га | | | |
| гумус | N | P2O5 | K2O |
| Қарапайым Оңтүстік | 60-140  40-80 | 5-8  3-6 | 7-8  7-8 | 0-1  0-0,5 | 40-50  25-35 | 95-100  98-100 |  |  |  |  |

Қара топырақ басқа топырақпен салыстырғанда, жоғарғы табиғи құнарлылықпен ерекшеленеді, қуатты гумусты горизонтқа ие, құрамында гумустың (4-12%) және олардың кескін бойынша біртіндеп төмендейтін егістік горизонтында жалпы азот (0,2-0,5%) мөлшері жоғары болады.

Фосфордың жалпы мөлшері 0,1-ден 0,3% аралығында болады. Бұл қара топырақтың реакциясы бейтарап немесе әлсіз сілтілі (pH 6-8), алмасу қышқылдылығы әдетте болмайды, гидролиттік қышқылдылығы 100 г топырақ үшін 0- ден 4 мг∙экв дейін өзгереді. Қара топырақ жоғары сіңіру қабілетіне (30-60мг∙экв) және сілтілермен жоғары (80-100%) қанығу дәрежесіне ие.

Қарапайым қара топырақ – гумустық горизонттың жоғарғы қуаттылығына (100-180 cм), гумустың (8-12%), жалпы азоттың (0,4-0,5%) және фосфордың (0,25-0,35%) жоғары мөлшеріне, сонымен қатар жоғары сіңіру сыйымдылығына (100г топырақ үшін 50-60 мг∙экв) ие. Солтүстікке қарай сілтісізденген және оңтүстікке қарай қарапайым, сонымен қатар аса оңтүстік қара топырақтарда бұл көрсеткіштер төмен. Топырақтың реакциясы сілтісізденген қара топырақта әлсіз қышқылды (рН 5,5-6,8) және негіздермен қанығу дәрежесі жоғары болатын, гидролитикалық қышқылдылығы өте төмен немесе мүлдем болмайтын қарапайым және оңтүстік қара топырақтарда – әлсіз сілтілі (рН 7,8) болады. Сілтісізденген қара топырақтың гидролиттік қышқылдылығы 100 г топырақта 3-4 мг∙экв- ке дейін жетеді. Қара топырақтың барлық тип тармақтары калийге бай, калийдің жалпы мөлшері 2,5-3%.

Қара топырақтың жоғары әлеуетті құнарлығына қарамастан, азот пен жылжымалы фосфордың сіңірімді формаларымен қамтамасыз етілуі, әсіресе ескі және әлсіз тыңайтылған топырақта өте төмен. Сондықтан осы топырақтарда фосфор тыңайтқыштары аса тиімді, ал қолайлы ылғалдандыру жағдайларында - азот тыңайтқыштары да тиімді болады. Ескі және әлсіз тыңайтылған қара топырақтарда, тың жерлермен салыстырғанда, жалпы және ауысымдық калийдің қорлары төмендейді, сондықтан мұндай топырақтарда, әсіресе калий сүйгіш дақылдарға (қант қызылшасы, картоп, күнбағыс және т.б.) калийлі тыңайтқыштар (азот және фосфор тыңайтқыштарымен бірге) енгізу тиімді. Минералды тыңайтқыштар, қара топырақ аймағының аса ылғалданған батыс аудандарында тиімді болады, шығыс аудандарында ылғалдану жағдайларының нашарлануымен қатар, тиіміділігі төмендейді.

*Қызғылт топырақ*. Олар гумусты көкжиектің қуаттылығымен (см), гумустың мөлшерімен (%), су сығындысының pH-мен, алмасу катиондарының жиынтығымен сипатталатын қара-қызғылт, қызғылт, ашық-қызғылт болып бөлінеді (4-кесте).

*4-кесте*

**Қызғылт топырақтың агрохимиялық сипаттамалары**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Топырақтың тип тармағы | | Гумустық көкжиектің қуаттылығы, см | Гумустың мөлшері,% | | | Жалпы азот | Жалпы фосфор | Су сығындысының рН-ы | Алмасу катиондарының жиынтығы |
| Қара-қызғылт | 35-45 | | | 4-5 | 0,2-0,3 | | 0,1-0,2 | 7-7,2 | 30-35 |
| Қызғылт | 30-40 | | | 3-4 | 0,15-0,2 | | 1,1-0,2 | 7,2-7,5 | 20-13 |
| Ашық-қызғылт | 25-30 | | | 2-3 | 0,1-0,15 | | 0,08-0,15 | 7,4-8 | 12-15 |

*Қара-қызғылт топырақ* – бұл қаратопырақтан қызғылт топыраққа өтуі. Кескін бойынша біртіндеп төмендейтін гумустық горизонттың қуаттылығы 35-45 см, гумустың мөлшері 4-5%, жалпы азоттың мөлшері 0,2-0,3; фосфордың мөлшері 0,1-0,2%. Карбонаттық горизонт 45-50 см тереңдікте жатады, топырақ реакциясы әлсіз сілтілі (рН=7-7,2), алмасу катиондарының жиынтығы (Са-Mg) – 100 г топыраққа 30-35 мг\*экв. Мәліметтер кесте түрінде толтырылады (4-кесте). Тез еритін тұздар аз, және олар 2-2,5 м тереңдікте жатады.

Құрғақ жерлерде жиі кездесетін қызғылт және ашық-қызғылт топырақтарда гумустық горизонттың қуаттылығы төмен, гумустың мөлшері мен бейін тереңдігі бойынша күрт төмендейді. Карбонатты горизонт жоғарыда жатады (НСІ қайнауы 30-40 пен 5-30 см тереңдікте өтеді), реакция әлсіз сілтілі және сілтілі (рН 7,2-8) болады. Алмасу сілтілерінің жиынтығы 100 г топыраққа 20-35 пен 12-15 мг∙экв, алмасу катиондарының ішіндегі басымы Са2+, Мg2+ болады, ал ашық-қызғылт топырақта Na+. Ашық-қызғылт ішінде көптеген сортаң және қатты сортаң сорттары бар.

Қызғылт топырақтар әр түрлі дәрежедегі сортаңданумен ерекшеленеді, бірақ сортаңданған горизонт әдетте 1 м және одан төмен тереңдікте болады. Суда еритін тұздар (негізгісі Сa мен Mg бикарбонаттары) жоғарғы горизонттардан жуылған олардың мөлшері аз болып келеді (0,01%). Сортаңданған горизонтта суда еритін тұздар арасында сульфаттар, хлоридтер басым. Қызғылт топырақ калиймен байытылған, бірақ азот пен жылжымалы фосфордың қамтамасыздығының төменділігімен сипатталады. Дегенмен, қызғылт және ашық қызғылт топырақтарда минералды тыңайтқыштардың тиімділігі ылғалдылықтың болмауына байланысты әдетте төмен болып келеді, егін шаруашылығында дәнді дақылдарды егу барысында тәлімді қатарларға фосфор тыңайтқыштарының аздаған мөлшерін енгізуге кеңес беріледі. Суару кезінде азот пен фосфор тыңайтқыштарының тиімділігі күрт артады, бірақ калий тыңайтқыштары әлі де тиімсіз. Сортаң топырақтарының және сортаңдардың құнарлылығын арттыру үшін гипсті қолдану ұсынылады.

*Сұр топырақ.* Олар 3 тип тармағына бөлінеді: ашық, қарапайым және қара. Мұндай топырақтарда шаруашылық суару кезінде жүргізіледі (суарусыз тек қара сұр топырақта мүмкін болады). Алайда, климаттық көрсеткіш бойынша қолайлы жылдары, дәнді дақылдардың жеткілікті жақсы түсімі тек ауыр және орташа механикалық құрамды қарапайым сұр топырақтарында ғана емес, сондай-ақ қолайсыз климаттық жағдайлардағы жеңіл ашық-сұр топырақтарда да алынады.

Сұр топырақ жоғары карбонаттылығымен, төмен гумустылықпен және азоттың аз мөлшерімен сипатталады. Гумустың ашық сұр топырақтағы 0-20 см қабатындағы мөлшері 1-1,5%, қарапайымда 1,5-3 және қара сұр топырақта 4-5% дейін болады. Жалпы азот мөлшері сәйкесінше 0,07-0,22; 0,1-0,2; 0,35-0,40%. Гумустың 0-20 см қабатының жалпы қоры, ашық сұр топырақта 30-40 т-дан 120-150т ,1 га қара сұр топырақ , ал азот қоры 1 га үшін 2-4 тен 8-10 т-ға дейін өзгереді.

Жалпы фосфор мөлшері 0,08-ден 0,2%-ге дейін, ал қоры 2-ден 6 т/га дейін, калийдікі сәйкесінше 2,5-3% бен 75-90 т/га, яғни фосфор мен калийдің жалпы қоры өте маңызды болып келеді.

Сұр топырақ әлсіз сілтілік реакцияға ие (рН 7,2-8) сіңіру сыйымдылығы салыстырмалы түрде төмен болып келеді (ашық сұр топырақта 9-10 мг\*экв, қарапайымда 100 г үшін 12-15, 100 г қара сұр топырақ үшін 18-20 мг\*экв). Алмасқан-сіңірілген катиондар жиынтығының 80-98 % -ын Са2+, 10-15 %-ын Mg2+ және 5-8% К+ мен Nа+ құрайды. Суарылатын сұр топырақ жоғары биологиялық белсенділік пен нитралдау мүмкіндігімен ерекшеленеді, бірақ түзілетін нитраттар топырақ кескіні бойынша қарқынды түрде қоныс аударады. Осы топырақтардың құнарлылығын арттыру үшін органикалық және минералды тыңайтқыштарды жүйелі қолдану өте маңызды.

Минералды тыңайтқыштардың тиіміділігі бойынша бірінші орынды азот тыңайтқыштары және топырақта жылжымалы фосфордың мөлшері төмен болғанда өнімділікті арттыруды қамтамасыз ететін фосфор тыңайтқыштары екінші орын алады. Азот пен фосфорға қарағанда калий сұр топырақты жақсы қамтамасыз етілген. Дегенмен, мақта және басқа да дақылдарды өсіру үшін қолданылатын суармалы жерлердің ұзақтығы үшін, әсіресе азот пен фосфор тыңайтқыштарын жоғары нормаларда жүйелі түрде енгізген жағдайда калий тыңайтқыштарына деген мұқтаждық пайда болады.

*Тақыр тәріздес топырақтар және тақырлар*.Тақырлар мен тақыр тәріздес топырақтар бір-бірімен кешендер және құмдармен үйлесулер түзеді. Тақырлар арасындағы дақ ретінде құрамында хлорлы тұздардың мөлшері көп болып келетін тақыр тәріздес сортаңдар кездеседі.

Ең үлкен аумақты өсімдік жамылғысының әртүрлі кезеңдеріне сәйкес келетін бірқатар сорттарға бөлінген аз дамыған құмды топырақтар алады. Құмды топырақтар кең таралған. Жер асты сулары 7-10 м тереңдікте орналасады және олар әлсіз сортаңданған және сульфат-натрийлі болып келеді.

Субаэролық аймақтың қарама - қарсы гидротермалық жағдайларында тақырлар мен тақыр тәріздес топырақтар қалыптасады. Мардымсыз гумустылықпен, бейін бойынша ешқандай қозғалыссыз болатын жаппай карбонаттылықпен, шығу тегі биогенді болатын сортаңданумен және сормен (солонцеватость) осы топырақтар шөлді сұр шөгінділерінің түріне жақын (Розанов, 1951 ж), ал кеуекті қабықты және қабатты – қабыршақты қабатасты шөгінділердің қабыршақты қабаттарының айқын көріністері бойынша шөл аймағының топырақтарына жақындайды (Лобова, 1960 ж). Құрғақ аймақтың бұрынғы аллювиальды жазықтарына тақыр және тақыр тәріздес топырақтар тән.

Кеуектілігімен тақырлар кең таралған, күшті беткі қабатымен, күрделі механикалық құрамымен, хлоридтер басым болатын және төмен тұздылығымен сипатталатын гумустың мөлшері шамамен 0,7% C/N қатынасы бар (5,2-5,6). 0-8 см аймақтағы гумус мөлшері 0,51%, 8-18 см аймақта ол төмендейді (0,41%), 18-28 см қабатта ол жоғарылайды (0,62%). Осы қабаттарда азот мөлшері сәйкесінше 0,053, 0,067 мен 0,067% құрайды. Калий мен фосфор аз мөлшерде болады, сіңірілген негіздердің жиынтығы 8,9-13,9 мг-экв, жоғарыда Са басым болып келеді, 20 см бастап Мg, қабатасты аумақта - сіңірілген негіздер жиынтығынан 19,7% -на дейін сіңірілген Na болады.

Қарапайым тақырлар жоғарғы өсімділіктерден айырылған, бірақ төмен өсімділіктерге (балдырлардың көптеген түрлері) бай. Кебірсу жарықшақтарымен жарылған тегіс және тығыз беттік қабатының болуымен ерекшеленеді, күрделі түйіршіктік құрамның шөгінділерінде түзіледі, сондықтан төмен сүзуші қасиетке ие. Қабаттан төмен қарай қоңыр түсті қабатты – қабыршақты қабат орналасады, одан төменірек топырақ түзілуі әсерінен аздап өзгерген тығыз жыныстар орналасады. Дегенмен, гумустық ағындар 1-1,5 м жетеді, топталған дақтар, тамыр ізтаңбалары байқалады.

Сортаңданбаған және әртүрлі дәрежедегі сортаңданған тақырлар кездеседі. Әлсіз сортаңданғандарда (0,5-1%) 15-20 см тереңдікте максимум болатын хлоридтер басым болады. Гумус мөлшері – 0,3-0,6%, рН – 7,5-7,7. Сортаңданбаған тақырлар сирек кездеседі. Тақырлар жақсы микрореакцияланған, агрегаттардың негізгі массасын 0,25 мм-ден үлкен болатын бөлшектер мүлдем болмаған жағдайда, 0,05- 0,01мм (ірі шаң) болатын бөлшектер құрайды.

Тақыр тәріздес топырақтар жалпақ жоталарда орналасады. Олар кеуекті қабықшасымен, қабатты – қабыршақты қабатасты қабатымен, микроагрегатталуымен, беттік аумақтағы (горизонт) жоғарғы сілтілікпен, сортаңданудың хлоридті – сульфатты түрімен, тұщыланған беткі қабатымен (0 – 20 см) ерекшелінеді және сульфатты – хлоридті сортаңдану жағдайында тұздардың көп мөлшерімен сипатталады. Жерасты сулары 6-12 м тереңдікте болады. Бірігуі (по сложению) бойынша қабатты болады, әсіресе жеңіл гранулометрлік құрамдылар жиі кездеседі. 110 см тереңдіктен бастап тұздардың әлсіз жиналуы байқалады. Сортаңдануы хлоридті- сульфатты болып келеді, SO4: Cl қатынасы 1-ге жақын. 8 – 18 см аумақта (горизонт) НСО3 –тен жоғарғы сілтілік байқалады – 0,95 мг-экв. Топырақ кескінідегі СО2 мөлшері 6,29-8,16% және 8,67-10,46% болуы мүмкін.

Ежелгі ағынды (сток) жыралар мен ежелгі аллювиальді жазықтардың тақыртектес сортаңданбаған топырақтары ежелгі ағынды жыраларда таралған. Жер асты сулары жоқ, өйткені 12 м-ден төменгі деңгейде үшіншілік саз балшықтар орналасады. Гранулометрлік құрамы бойынша олар жиі балшықты және сазды, сирек жағдайларда құмды және балшықты болып келеді. Үстіңгі қабаты қабыршақты – қабатты борпылдақ аумақпен төселген қабықшамен қапталған. Көктемгі ылғалдылық 40 – 90 см- ге жетеді. Шаңды фракциялар басым (0,05-0,005 мм), олардың орташа мөлшері 30-дан 72% -ға дейін өзгереді, саздағы микроагрегация 80% -ға жетеді. Жерасты суларының тереңдігі кең аумақта өзгереді, бірақ минералдануы әртүрлі – тұщы 0,5 – 1,0 г/л тығыз қалдықтардан бастап, 60 г/л-ден жоғары тұздыққа дейінгі 10 м төмен орналасқан аудандар жиі кездеседі.

Бозғылт сары түсті сортаңданбаған тақыр тектес топырақтың беті - сызаттар мен әртүрлі өлшемді көпбұрыштарға бөлінген және қыналармен қапталған. Қыналардың дамуы нәтижесінде топырақтың беті кедір-бұдырлы (сүйелді) түрге айналады. Сызаттардың шеттері айқын емес, көп жағдайда бұлдыр болады. Қабықшаның қуаттылығы 5 см-ден аспайды. Төменде, 10-15 см дейін, қабыршақты құрылымды қабық асты қабаты болады.

Боялыч және биюргун қатысында сексеуіл астындағы топырақтектес сортаңды топырақтар. кескіннің үстіңгі бөлігі балшықты, төменгі бөлігі құмды және құмды сазды болады. Бейін бойынша мөлшері 1,5% -ға дейін жететін тұздардың бөлінулері нүктелі болады, соның ішінде беттік қабатта сортаңдану хлоридті, төменгі аумақтарда көбінесе сульфатты болып келеді. Катиондардың ішінде натрий мен калий басым, қабық асты аймақта жоғарғы сілтілік байқалады. (НСО3 0,035 – 0,040).

Тақыртектес сортаңды топырақтарда гумустың мөлшері 0 – 10 см қабаттарында – 0,63, 20-30 см -1,05%, тереңіректе бұл көрсеткіш төмен болады. Гидролизденетін азоттың мөлшері 0 – 5 см қабаттарында 21 мг, 20 – 30 см 42мг және 87-97 см – 14 мг болады.

**1.5. Минералды топырақтың химиялық құрамы. Әр түрлі топырақтағы қоректік заттардың құрамы**

Топырақтың минералды бөлігі біріншілік минералдардың түйірі мен екіншілік минералдардың жоғары дисперсиялы бөлшектеріне бөлінуі мүмкін. Топырақтағы химиялық элементтер әр түрлі қосылыс түрінде болады.

*Оттек.* Топырақтағы біріншілік және екіншілік минералдардың құрамында, болады, ол органикалық заттардың және судың негізгі элементтерінің бірі болып табылады.

*Кремний.* Кварц (SiO2) - кремнийдің топырақтағы ең көп таралған қоспасы. Кремний – силикаттардың негізгі құрамы. Желге мүжілуі және топырақта түзілуі нәтижесінде ыдырағанда кремнезем анион түріндегі орто- мен метакремнийлі қышқыл [(SiO4)4- және (SiO3)2-] түрінде, натрий мен калий силикаттар түрінде, ерітіндіге және жартылай кірне формасына өтеді. Кремнеземнің ерітілген бір бөлігі топырақтан шайылады, басқа бөлігі – аморфтық тұнбалар гель түрінде (SiO2∙nH2O) тұндырылады, құрғатылғанда екінші реттік кварцқа алмасады.

Жартылай оксидтер негіздермен әрекеттескенде, толық ерітілген және коллоидты кремнезем екіншілік силикат түзіледі.

*Алюминий.* Ол топырақтағы біріншілік және екіншілік минералдардың құрамында органо-минералды кешендер түрінде және сіңірілген түрде

(қышқылдық топырақта) кездеседі. Құрамында алюминий бар біріншілік және екіншілік минералдар ыдырағанда алюминийдің гидрооксиді бөлінеді, желге мүжілу кезінде оның негізгі бөлігі (қозғалғыштығы аз) орнында қалады және біртіндеп кірне түрінде ерітіндіге ауысады. Әлсіз сілтілік ортада алюминий гидрооксид толығымен коллоидты тұнбаға – гель (Аl2O3∙nH2O) ауысады. Олар кристалдану кезінде екіншілік минералдарға - гибсит (Аl2O3∙3H2O) және бемитке (Аl2O3∙H2O) ауысады.

Қышқылдық ортада (pH<5) алюминий гидрооксидінің жылжымалдыығы артады және алюминий топырақ ерітіндісінде Al(OH)2+, Al(OH)2+ иондар түрінде түзіледі. Осы үдеріс өсімдіктердің өсуіне зиян келтіреді. Алюминийдің суда еритін және коллоидты гидрооксид органикалық қышқылдармен әрекеттесіп жылжымалы кешендік қоспалар түзеді және осындай күйде топырақ құрамында болады.

*Темір* – өсімдіктің өсуіне маңызды элемент. Бұл элементсіз хлорофилл түзілмейді. Топырақта ол біріншілік және екіншілік минерал силикаттардың құрамында гидрооксид пен оксид, сіңірілген жай тұздар түрінде және де органо-минералды кешеннің құрамында кездеседі.

Құрамында темір бар минералдардың желге мүжілуі нәтижесінде темірдің гидрооксиді түзіледі. Оның жылжымалығы төмен қосылыс, аморфтық гель Fe2O3∙nH2O түрінде түзіледі және кристалдану кезінде гетит Fe2O3∙H2O және гидрогетитке Fe2O3∙3H2O ауысады.

Тек күшті қышқылдық ортада (pH<3) темірдің гидрооксидінің жылжымалдығы артады және топырақ ерітіндісінде темірдің Fe3+ иондары түзіледі. Тотықсыздандыру кезінде тотыққан темір шала тотыққан темірге ауысады және өсімдіктерге қолайлы еритін қосылыстар FeСО3, Fe(НСО3)2, FeSО4 түзіледі. Темір қоспаларының жоғары ерігіштігі өсімдіктерге кері әсер етеді. Нақты көрінетін тотықтандыратын үдерістермен cілтісіз және сілтілі топырақта өсімдіктерде темірдің жетіспеушілігі болады, ол сырт жақтан хлороз сияқты көрінеді.

Темірдің гидрооксиді алюминий гидрооксиді сияқты органикалық қышқылдармен топырақтар кескінінде ауысып жүруге қабілетті жылжымалы кешенді қосылыстарды түзеді.

*Кальций*. Карбонатсыз сазды топырақтағы CaО-нің құрамы 1-3% құрайды және сазды минералдың майда дисперсиялық фракцияларының болуымен, сонымен қатар қара шірікпен, органикалық қалдықтармен анықталады. Сондықтан топырақ кескінінің жоғары органоаккумулятивті бөлігінде кальциймен биогендік байыту үдерісі байқалады. Құрғақ далалық және аридтік зонадағы топырақта кальцийдің жоғары жалпы құрамы екіншілік кальцит немесе гипстің жиналуы топырақ түзілу үдерісінде болуы мүмкін. Кальцийдің көп мөлшері гипстің немесе ізбесті қорлардың түзілуіне дейін гидрогендік жолмен топырақта жиналады.

*Магний*. Топырақтағы MgO-нің жалпы құрамы әдетте CaO-нің құрамына ұқсас және монтмориллонит, вермикулит, хлорит сияқты сазды минералдардың болуымен анықталады. Доломит, оливин, мүйізді қоспа пироксеннің сынақтарында магний ірі фракциясында кездеседі, аридтік аймақтардағы топырақта жердің сортаңдауы кезінде магнийдің көп мөлшері хлорид пен сульфат түрінде шоғырланады.

*Калий*. К2О-нің топырақтағы құрамы 2-3%. Көбіне калий сазды минералдың майда дисперсиялық фракцияларында, әсіресе гидрослюдада кездеседі. Сонымен қатар биотит, мусковит, калийлік дала шпаттары сияқты біріншілік минералдардың ірі фракцияларында болады. Кальциймен қатар калий өсімдіктердің өсуіне қажетті органоген болып табылады, кейбір жағдайда калий жеткіліксіз болуы мүмкін, сол себепті оны топыраққа қолдану құнарлығын жақсартады.

*Натрий.* Топырақтағы Na2O-нің жалпы құрамы 1-3% жуық. Топырақта натрий біріншілік минералдардың құрамында әсіресе, құрамында натрий бар дала шпаттарында кездеседі. Na2O-нің құрамы ірі фракцияның бөлек бөлшектерінде 5-6% құрайды, ал лайлы фракциясында 0,5-1%-дан көтерілмейді. Құрғақ далалық және аридтік аймақтардағы сортаңдалған топырақта натрий оксиді айтарлықтай жоғары көлемде хлоридтер түрінде кездеседі немесе топырақта сіңірілетін кешеннің құрамында болады, сол себептен құрамы бірнеше пайызға артады. Әдетте топырақта Na2O-нің жетіспеушілігі байқалмайды, жылжымалы қосылыстардың құрамында натрий оксидінің жоғары мөлшері болуы топырақтағы жағымсыз физикалық және химиялық қасиеттерінің орын алуына себепкер болады.

Топырақта титан, марганец, күкірт бірнеше пайыздан он пайызға дейінгі мөлшерде кездеседі. Көміртек, азот және фосфордың да топырақтағы мөлшері осындай.

*Әр түрлі топырақтағы қоректік заттардың құрамы және олардың өсімдіктерге қолжетімділігі*. Азот барлық ақуызды заттардың құрамында болады, хлорофилде, нуклеин қышқылдарында, фосфатидтерде және ағза жасушаларының көптеген басқа органикалық заттарында бар. Негізгі азоттың мөлшері топырақтағы органикалық заттарда шоғырланған. Азоттың мөлшері топырақтағы органикалық затардың құрамына тікелей байланысты, ал ең бастысы қарашірікке тәуелді болады. Көптеген топырақта бұл элемент 1/40 -1/20 қарашірік болып табылады. Азоттың топырақта жиналуы оның атмосферадан биологиялық жинақталуына байланысты. Топырақ түзуші жыныстарда азот өте аз.

Азот негізінен өсімдіктерге азотты органикалық заттардың ыдырауы нәтижесінде аммоний, нитрат түрінде қолжетімді болып табылады. Нитрат топырақта кездеспейді. Аммонийлі және нитратты азот – өсімдіктер қоректенетін азоттық қосылыстарының негізгі формасы.

Ион NH4+ топыраққа оңай сіңіріледі және жартылай тіркелген күйге ауысады. Ион көбінесе топырақ ерітіндісінде кездеседі және өсімдіктерге қолжетімді. Ылғалды аймақтарда, әсіресе бу егістігінде, нитраттар жуылады.

Өсімдіктердің азотпен қамтамасыз етілуі органикалық заттардың ыдырау жылдамдығына байланысты. Бірақ, тіпті қара шірікпен азот байытылған топырақ болса да, жоғары өнімдерді тек қана азоты бар табиғи қорларды қолданып алуға болмайды. Өсімдіктер азотты өте көп мөлшерде пайдаланады. Азот өсімдіктердің құрамындағы топырақтан алынатын қоректік элементтер арасында бірінші орын алады. Осы себептен азоттың өсімдіктердегі жоғары сұранысы оның топырақтағы мөлшерін көбейтуді талап

етеді.

*Фосфор-*ағзалардың өмір сүруіне қажетті органикалық қосылыстардың құрамында кездеседі. Өсімдіктер құрамындағы құрғақ заттарда Р2О5-тің ондық үлесі ғана болады. Фосфор топырақтың бетінде шоғырланып, өсімдіктерге көп мөлшерде сіңіріледі. Қара топырақтағы оның жалпы құрамы 0,35% және одан жоғары пайызды құрайды.

Топырақта фосфор органикалық және минералды қосылыстарда кездеседі. Органикалық қосылыстарда фитин, нуклеин қышқылдары, нуклеопротеидтар, фосфатидтар, сахарофосфаттар және т.б. түрінде, ал минералды қосылыстарда – кальций, магний, темір тұздары және алюминий ортофосфор қышқылы түрінде кездеседі. Фосфор топырақта апатит, фосфорит пен вивианиттің құрамында болады және сіңірілген күйі фосфат анионы түрінде кездеседі. Апатит көптеген магмалық жыныстарда кездеседі және жер қыртысындағы фосфор қосылыстарының 95% құрайды.

Топырақтағы минералды қосылыстарда фосфор көбінесе жылжымалдығы аз түрінде кездеседі. Кальций, магний, алюминий, темір фосфаттарының негізділігі неғұрлым жоғары болса, соғұрлым ерігіштігі аз.

Қышқылдық топырақтарда темір мен алюминийдің химиялық активті түрі бар, осылайша фосфор көбінесе алюминий мен темір фосфаттары түрінде кездеседі немесе олардың фосфат иондарының жартылай ауысуға қабілетті адсорбцияланған қосылыстар түрінде жартылай оксидтермен байланысты болады.

Алюминий мен темір фосфаттары арасында топырақта көбінесе варисцит AlPO4∙2H2O және стренгит FePO4∙2H2O кездеседі. Осы фосфаттар орта тұздар класына жатады. Желге мүжілуге (үгілуге) ұшырағанда олар біртіндеп тұрақты және негізгі түріне ауысады, мысалы аугелит Al2(ОН)3 ∙PO4, вавелит Al3(ОН)3(PO4)2 ∙5H2O .

Әлсіз қышқылдық, сілтісіз, әлсіз сілтілік топырақтарда кальций фосфаттары басым болады. Кальций фосфаттың ең тұрақты және аз еритін түрі гидроксидаппатит Са10(ОН)2(РО4)6 болып табылады. Ерігіштігінің өсу реті бойынша трикальцийфосфат Са3(РО4)2, октакальцийфосфат Са8Н2(РО4)6∙5Н2О, монетит СаНРО4 , брушит СаНРО4∙2Н2О орналасады.

Кальцийге бай топырақта ерігіш кальций фосфаты негіздігі жоғары және аз еритін түрге ауысып, нәтижесінде гидроксидаппатитке айналады.

Алюмосиликатты минералдардың минералды коллоидтық теріс зарядты бөлшектері және ауысу катиондарын сіңіру қабілеті, әсіресе екіншілік (сазды) гидрослюдаларда және каолинит пен монтмориллонит тобының минералдарында бар.

Сазды минералдардың кристалдық торы кремний мен оттек атомынан тұратын кремний-оттекті тетраэдрлер және бір-біріне қатысты белгілі бір тәртіппен орналасқан алюминий, оттек және сутек атомдарынан тұратын алюмогидроксильді октаэдрлерден құралған. Кремний атомы төрт оттек атомымен қосылу арқылы берік байланысқан тобын, дұрыс төрт жақты немесе тетраэдрлік формасы бар кремний-оттекті тетраэдрді құрайды. Тетраэдрде кремний және оттек иондары келесідей: 3 үлкен оттек ионы жазықтықта және 4-ші ион олардан жоғары, ал арасында кішкентай кремний ионы орналасқан.

Кремний мен оттек өте берік байланысқан, олардың арасында ковалентті байланыс түзіледі. Кремний төрт валентті, ал оттек екі валентті болғандықтан, онда тетраэдрде әр оттегі атомының бір қанықпаған валентіліктері қалады:

SiO44-

демек, әрбір тетраэдрді төрт зарядты анион ретінде қарастыруға болады. Артық теріс зарядтарды негіздер немесе бірнеше тетраэдрлі қосылыстармен қосу арқылы бейтараптандыруға болады. Жеке кремний-оттекті тетраэдрлер оттек иондары арқылы бір-бірімен қосылып, нәтижесінде негізбен байланысатын бос тетраэдрлер саны азайып, тетраэдрлі қабат немесе «табақ» түзеді. Бұл жағдайда топ түзіледі, кремнийдің 8 оң зарядына оттектің 14 теріс заряды келеді, яғни 2 бөлек тетраэдрлерінің зарядына қарағанда 2 теріс зарядқа аздау.

Екіншілік алюмосиликатты (сазды) минералдардың кремний-оттекті тетраэдрлері қабатқа немесе “табаққа” қосылған, бұның негізінде 6 кремний-оттекті тераэдрлермен жасалған циклді құрылымы жатыр. Осындай табақта кремнийдің әр 2 ионына 5 оттек иондары келеді, яғни 8 оң және 10 теріс зарядтар, осы формулаға сәйкес келеді. Осындай табақтар тетраэдлерінің оқшауланған топтары сияқты күрделі анионды кешендер түрінде болып табылады, себебі екі тетраэдрлерінің байланыстарына қатыспайтын оттектің әрбір атомының бос валенттілігі қалады. Артық теріс зарядтар кремний-оттекті тетраэдрлік қабат алюминий гидроксилді октаэдрлі қабатпен қосылу нәтижесінде бейтараптанады.

**Бақылау сұрақтары және тапсырмалар:**

1. Қара топырақтардың агрохимиялық сипаттамасының қандай көрсеткіштері бар?
2. Қызғылт және қара топырақтардың агрохимиялық сипаттамасы немен ерекшеленеді?
3. Тақыр және тақыр түрдегі топырақтар сұр топырақтан немен айрықшаланады?
4. Топырақтың минералды құрамының негізгі химиялық элементтерін атаңыз?
5. Әлсіз қышқылды, сілтісіз және әлсіз сілтілік топырақта көп кездесетін қоректік заттардың қосылыстарын атаңыз?

**Пайдаланылған әдебиеттер**

1. Муравин Э.А., Ромадина Л.В., Литвинский В.А. Агрохимия – М. Изд. Центр «Академия» 2016

2. Агрохимия (под ред. Минеева В.Г.) - М., 2004

3. Минеев В.Г. История развития агрохимии в России и за рубежом (в 2 томах). – М., 2005

4. Малимбаева А.Ж. Применение удобрений в интенсивном земледелии. Алматы, 2011

5. Агрохимия: Учебник для вузов / Под ред. Б.А.Ягодина. – М., 1989. – 655с.

6. Перельман А.И. Геохимия ландшафтов: Учебник для вузов. – М., 1975.

7. Почвоведение: Учебник для вузов / Под ред. И.С. Кауричева. – М., 1989. –719 с.

8. Почвоведение в 2-х частях / Под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова. – М., 1988. – 1 часть – 400 с.

9. Соколов С.И., Ассинг И.А., Курмангалиев А.Б., Серпиков С.К. Почвы Казахской ССР. Выпуск 4. Алма-Атинская область. – 1962. – 424 с.

10. Орлова М.А., Сапаров А.С. Глобальный саморегулируемый круговорот солей в природе. – Алматы, 2009. – 208 с.

**1.6. Судың қасиеттері мен топырақтың сулы режимін зерттеудің әдістері. Топыраққа судың өтімділігі және сүзу қасиеттері**

Топырақ құрамындағы ылғалдылық және оның өтімділігі-топырақтың дамуына және өсімдіктердің өсіп жетілуіне әсер ететін ең негізгі факторлардың бірі болып табылады. Сол себепті, топырақты кез-келген әдіспен зерттегенде оның құрамындағы су құрамын және оның құрамындағы су режимін анықтау зерттеудің қажетті құрамдас бөлігі болады.

Еліміздің барлық табиғи аймақтарындағы агрогидрологиялық зерттеудегі негізгі тапсырма-жоғарғы деңгейдегі өсімдіктерді және ауылшаруашылық өсімдіктерін өсіруде, қарапайым және мәдени түрде өсіруге қажетті топырақтың гидрологиялық мәселелерін шешіп, тиімді топырақтың гидрологиялық режимін табу. Сол себепті, кез –келген зерттеу кезінде, топырақтың гидрологиялық тиімді режимі мен шарттарын қарастырғанда-өсімдіктің дамуын, олардың өсімділігін, жалпы өсімдіктің өсуінің массасы және өсімдік үшін өте маңызды-олардың дамуы жайлы мәліметтер арқылы топырақтың гидрологиялық шарттарын жасау қажет.

Маңызды физикалық қасиеттері:судың өтімділігі, ауаның тасымалдануы, ылғалдылығы, топырақтағы ылғалдың жеткіліксіз мөлшері және оның ауа-су режимінің айтарлықтай дәрежесінің механикалық құрамына тәуелді болуы.

*Судың өтуі* дегеніміз - топырақтың немесе топырақ қабатының өзіне суды сіңіруін айтады. Бұл процесс екі фазада жүреді: суды сіңіру фазасы және суды сүзу фазасы. Бірінші фазада бос кеуектердің сумен толтырылуы, ауырлық күшінің әсерінен жұғу қабатында су қысымының және менистік күштің пайда болуынан жүзеге асады. Бұл үдерістің жылдамдығы уақытқа байланысты өзгереді.

Екінші фазада кеуектерде толтырылған судың қысымы градиентің әсерінен жылжуы жүзеге асады. Бұл үдерістің уақытқа тәуелділігі өте төмен.

Судың топыраққа сіңірілуі және топырақ қабатында судың сүзілуі екі заңдылыққа бағынып жүреді: бірінші заңдылық - судың сіңірілуіне негізделеді: ол судың сіңірілу жылдамдығы А.Н.Костяков және Е.И.Цыпленков заңдылығына бағынады, яғни жылдамдық уақыт бойынша кемиді. Заңдылық келесі формуламен өрнектеледі:

,

немесе

lgVt = lgV1 – αlgt

Бұл теңдіктегі Vt және V1 –уақыттың бірінші минутындағы және t уақыттағы судың сіңірілу жылдамдығы, t - тәжірибе басталғаннан аяқталғанша дейінгі уақыт (минут бойынша), α - судың сіңірілу жылдамдығының азаю көрсеткіші. V1 және α мәндерін графикалық және аналитикалық жолмен анықтауға болады. Бұл мәндерді графикалық жолмен анықтау үшін абцисса өсіне lgt, ал ордината өсіне lgV1 мәндерін орналастырады. График нүктелері түзу сызықты болуы қажет; бұл түзуден ордината өсімен қиылыстыру арқылы V1 мәнін берсе, абцисса өсіне қарағандағы түзудің тангенсі α мәнін береді. α және V1 мәндерін аналитикалық жолмен анықтау мына формулалармен жүзеге асады:

;

lg V1 =

Топырақтың суды өткізу тұрақтылағының шкаласынан (5- кесте) су өткізгіштігін сипаттайтын судың жылдамдығының азаюының көрсеткіш мәні берілген.

5-кесте

**Топырақтың су өткізгіштігінің тұрақтылығын сипаттайтын бағалау шкаласы**

|  |  |
| --- | --- |
| α мәні | Суды өткізу тұрақтылығы |
| 0,00-0,10  0,10-0,25  0,25-0,50  0,50-0,75  0,75-1,00  1,00 | Өте тұрақты  Жоғары тұрақтылық  Қанағаттандырарлықтай тұрақтылық  Қанағаттандырарлықсыз  Тұрақсыз, ыдырағыш топырақ  Өте тұрақсыз, өте қатты ыдырайтын топырақ |

Екінші заңдылық сүзу қабатына негізделген, ол Дарси теңдеуімен сипатталады:

,

мұндағы: Q-топырақтан немесе топырақ қабатынан сүзілген су мөлшері, см3 (уақыт бойынша); t-S см2 аудан бойынша өткен уақыт; К-сүзілу коэффициенті, мм/мин2; h-топырақ қабатындағы судың биіктігі; l-топырақтан немесе топырақ қабатынан сүзілетін бағанның ұзындығы.

∑белгісі (сигма) бірнеше мәннің суммасы, мысалы, ∑n1lgVt=lgV1+lgV2+…+lgVn

СНОСКА 2 сүзілу коэффициенті кей кезде сантиметр секундпен немесе метр тәулікпен анықталады. Бір түрден екінші түрге өту формуласы:

1 мм/мин=0,00167 см/сек; 1 мм/мин=1,4 м/тәулік

К.П.Горшениннің (1955) сортаңдалған топырақтардың физикалық қасиеттеріне қосымша сипаттамалары сүзілу қасиеттерін қарастырғанда орындалады. Ол қара топырақтан және нашар сортаңдалған топырақтан сүзуді қарастыру кезінде қолданылады (6 кесте).

6-кесте

**К.П. Горшениннің (1955) мәліметтері бойынша судың сіңірімділігі**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Топырақ | Тереңділігі, см | Сүзілу жылдамдығы, см/сағ |
| Сазды топырақ  Сілтілі  Сортан топырақ  Сазды топырақ  Жеңіл сазды топырақ  Сілтілеу  Сазды топырақ | 0-56  0-50  0-75  0-75  0-50  0-50  0-50 | 0,02  0,012  0,017  0,02  0,05  0,0027  0,04 |

Топырақтан судың сүзілуі және сіңіру үлерісі суды сіңіру жылдамдығымен сипатталады. С.В.Астапов (1958) суару кезінде бірінші сағатта топырақтың сіңіруінің орташа жылдамдығына байланысты 3 топқа бөліп қарастырады:

I-15см-ден жоғары-айтарлықтай жоғары сіңірімділік;

II-5-15см аралығы-орташа сіңірімділік;

III-5см төмен сіңірімділік.

С.И. Долгов топырақты суаруда 1000 см3 көлемде суару мөлшерін уақытқа байланысты қарастырған жөн дейді (7 кесте):

7-кесте

**Суару мақатында топырақтың суды сіңіруіне байланысты бағалануы (С.П. Долгов бойынша)**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 1000 см3 суды сіңіру ұзақтығы, сағ | Сіңірудің бағалануы | Суару үшін құйылатын судың таралу сипаттамасы |
| 1-ден кем  1-3  3-6  6-12  12-24  24-тен артық | Өте жоғары  Жоғары  Ең жақсы  Жақсы  Төменірек  Өте төмен | Практикада біркелкі таралуы мүмкін емес  Біркелкі таралуы қиын  Біркелкі таралады және өте тез  Біркелкі таралады және суару 1 күнде жүреді  Суару 2 күнде жүреді  Суару 3 күнге немесе оданда көп күнге созылады |

1957 жылғы шарттар мен нормаларға байланысты жобалауды К > 0,5м/ тәулік дренаждық жүйелерде, ал К < 0,5м /тәулік беттік қабатта жүргізу қажет.

**Бақылау сұрақтары және тапсырмалар:**

1. Судың тасымалдануының сипаттамаларын көрсетіңіз.
2. Топырақтың маңызды физикалық қасиеттерін атаңыз.
3. Топырақтағы судың тасымалдануымен нені түсіндіре аламыз? Түсіндіріңіз.

4.Судың сүзілу жылдамдығымен не анықтаймыз?

5.Суару үшін топырақтағы су сіңірілуі қалай бағаланады?

6.Сүзілу аумағына байланысты суару үшін құйылған судың таралуын сипаттаңыз.

**Пайдаланылған әдебиттер**

1 Муравин Э.А., Ромадина Л.В., Литвинский В.А. Агрохимия – М. Изд. Центр «Академия» 2016

2.Агрохимия (под ред. Минеева В.Г.) - М., 2004

3. Минеев В.Г. История развития агрохимии в России и за рубежом (в 2 томах). – М., 2005

4. Малимбаева А.Ж. Применение удобрений в интенсивном земледелии. Алматы, 2011

5.Агрохимия: учебник для вузов/под ред. Б.А.Ягодина.-М.,1989.-655 б.

6.Горшенин К.П. Почвы южной части Сибири (от Урала до Байкала),-Изд. АН СССР.-М.,1955.-592 б.

7.Долгов С.И. Исследование подвижности почвенной влаги и ее доступности для растений.-М.,1948-205 б.

8.Агрофизические методы исследования почв/под ред. С.И.Долгов.-М.: Наука,1966.-258 б.

9.Почвоведение:учебник для вузов /под ред.И.С.Кауричева.-М.,1989.-719 б.

10.Почвоведение в 2-х частях / под ред. В.А.Ковды. М,1988,-1ч -400с

**1.7. Топырақтардың сұйық фазасы. Топырақ ерітінділерін бөлу әдістері**

*Топырақ ерітіндісі* – топырақтың қатты және газ тәріздес фазаларымен квази тепе-теңдікте болатын және оның кеуектік кеңістігін толтыратын судағы химиялық заттар ерітіндісі. Топырақ ерітіндісін айнымалы құрамға ие гомогенді сұйық фаза ретінде қарастыруға болады. Топырақ ерітіндісінің құрамы мен қасиеттерінің сандық сипаттамалары ретінде иондық күш, минералдану, электр өткізгіштік, тотығу-тотықсыздану потенциалы, титрлейтін қышқылдық (сілтілік), иондардың белсенділігі мен концентрациясы, рН қарастырылады.

Химиялық элементтер топырақ ерітіндісінің құрамында еркін иондар, аквакешендер, гидрокешендер, органикалық және бейорганикалық лигандтары бар кешендер формасында, иондық жұптар мен басқа да ассоциаттар түрінде болуы мүмкін. Иондардың ассоциаттары деген кулонның тартылу күштерімен бірге ұсталынатын екі немесе үш ионнан тұрады. Бұл бөлшектер қарапайым иондармен тепе-теңдікте болады, олар электр зарядын тасуы немесе бейтарап болуы мүмкін. Ерітіндіде бос ионның белсенділігін тікелей анықтайды.

Топырақ ерітіндісіндегі химиялық заттар концентрациясын массалық абсолютті бірліктерде өрнектейді. СИ бірліктерінде ерітінді көлемінің бірлігіндегі заттың мөлшерін мольде көрсететін молярлы концентрацияны алады. Эквивалентті массаны қолдана отырып, топырақ ерітіндісін талдау нәтижелерін өрнектеу талдаудың дұрыстығын тұжырымдауға мүмкіндік береді: қателер болмаған және топырақ ерітіндісінің барлық бөлшектерін есепке алған жағдайда катиондар эквиваленттерінің саны аниондар эквиваленттерінің санына тең болуы шарт. Топырақ ерітіндісінің жалпы минералдануын (мг/л) ерітінді буланғаннан кейін құрғақ тұздардың жалпы қосындысы ретінде анықтайды.

Ерітілген заттардың елеулі бөлігі суда иондар түрінде болады, соған байланысты судың химиялық құрамын ионды формада өрнектейді. Көптеген сулар үшін алты ионның басым болуы тән: катиондар арасында – Ca2+, Mg2+, Na+ және аниондар арасында – НСО3-, SO42-, Cl- (алты компонентті құрам). Көптеген ландшафтардың суларында Ca2+> Mg2+> Na+ және НСО3-> SO42-> Cl-, бірақ басқа да арақатынастар да кездеседі. Барлық сулардың құрамында мөлшерінің аз болғанына (әдетте шамамен 10-6-10-8 г/л) қарамастан рөлі өте жоғары болатын Н+ және ОН-иондары болады.

Топырақ ортасында элемент қосылысының басым формасы мен фазалар арасында бөлу сипаты тәуелді болатын топырақтың қатты және газ тәріздес фазалары, тірі зат пен топырақ ерітіндісі арасында өзара алуан әрекеттесу үдерістері қатарынан жүреді. Қабылдауды жеңілдету үшін осындай сызба- ларды қолданады (2-сурет). Әр түрлі тыңайтқыштарды, әр түрлі нормаларды пайдалану осы табиғи өзара әрекеттесулерге ықпал етеді. Әрі қарай осы ықпалдарды сандық өрнекте бағалау және болашаққа болжамдар жасау қажет.



**2-сурет**. Топырақтың компоненттері арасындағы динамикалық тепе-теңдік

Топырақ ерітіндісін еріген тұздарды, органоминералды және органикалық қосылыстарды, газдар мен аса нәзік коллоидты кірнелерді қамтитын жер асты суын қосатын топырақтардың сұйық фазасы ретінде анықтауға болады. В.И. Вернадский топырақ ерітінділерін табиғи сулардың маңызды санаттарының бірі, «өмірдің негізгі субстраты», «биосфера механизмінің негізгі элементі» ретінде санады.

Топырақ ерітінділерінің неғұрлым маңызды көзі атмосфералық жауын-шашындар болып табылады. Жер асты сулары да оларды қалыптастыруға қатысуы мүмкін. Суару кезінде топырақ ерітінділері үшін ылғалдың қосымша қоры суарушы су болады.

Топырақ ерітіндісінің құрамы тұндыру үдерістерінің – еріту, сорбция – десорбция, ионды алмасу, кешен түзу, топырақ ауасы газдарының еруі және т.б. нәтижесінде оның қатты фазалармен өзара әрекеттесуіне тәуелді.

Қосылыстың басым реакциясы мен формаларын білу табиғи компоненттер арасындағы элементтердің жылыстауын (миграциясын) болжауға мүмкіндік береді. Осындай деректердің негізінде әр түрлі климаттық аймақтарда әр түрлі жүретін топырақтар мен қоршаған ортадағы химиялық қосылыстардың жылыстауы мен жинақталуын есепке алу үшін баланстық есептеулер қолданылады. Булану, жауын-шашындар және ылғалдың сіңуі, сонымен қатар, табиғи да, әр түрлі аймақтардағы минералды тыңайтқыштармен қосылған да, әр түрлі ерігіштікке ие катиондардың, аниондардың жылжуын 3-сурет түрінде шартты түрде көрсетуге болады.

Әдетте, жер асты суларына қосымшада құрамында минералды заттар бар минералданған суларды бөліп көрсетеді. Әлсіз (0,5-5 г/л), орташа (5-30 г/л) және қатты минералданған (еритін тұздардың 30 г/л-дан көп) суды ажыратады.



**3-сурет**. Топырақ ылғалының болжамды булану көлемдері және әр түрлі климаттық аймақтардағы топырақтың ішіне атмосфералық жауын-шашындар ылғалының сіңуі

Жылыстау (миграция) қатарларын талдай отырып, химиялық элементтердің оқшауланып емес, бір-бірімен қосылыста жылыстайтындығын ескеру қажет. Мысалы, хлор мен күкірт негізінен натриймен бірге, ал, кальциймен және магниймен аз мөлшерде жылыстайды. Мүжілу қыртысынан хлордың белгілі бір мөлшері бөлінгенде, бір уақытта натрийдің (немесе басқа катионның – кальцийдің, магнийдің) эквивалентті саны да бөлінеді. Алайда, натрийдің жылыстау қабілетіне оның хлормен бірге шығуы бөлінулер байқалмайды, себебі, граниттердегі Na2O мөлшері 4,09%-ды құрайды, ал хлордың мөлшері бар болғаны 0,02%-ды қамтиды.

Элементтің сулы жылыстауы оның химиялық қосылыстарының ерігіштігіне көбірек тәуелді. Ерігіштік құбылысы иондар мен атомдар радиустарына, полярлану валенттілігіне және жылыстаудың басқа да ішкі факторларына, сонымен қатар, жылыстаудың сыртқы жағдайларына – температураға, қысымға, ерітінділер концентрациясына, рН және басқаларына тәуелді.

Температура артқан сайын көптеген минералдардың ерігіштігі артады. Мысалы SiO2, ерігіштігі температура артқан сайын артады және сондықтан жер қыртысының терең аймақтарында SiO2-ның жылыстауы мен қайтадан кристалдану құбылыстары болады (гидротермалды ерітінділер).

Қысым да көптеген қосылыстардың ерігіштігіне көп ықпал етеді. Әсіресе қысым артқан сайын СО2 ерігіштігінің артуы маңызды, бұл карбонаттар ерігіштігінің өсуіне, әк тастардың сілтісіздендіруін арттыруға, карсттың күшейтілген өсуіне әкеледі. Ірі сызаттар мен тамырлар жүрістері бойымен топырақ горизонттары арқылы жылдам сіңірілетін гравитациялық сулар арнайы топырақ ерітіндісіне айналып үлгермейді.

*Топырақ ерітінділерін бөлу әдістері*. Зерттеу шарттары мен міндеттеріне байланысты топырақ ерітінділерін бөлу мен зерттеу үшін әр түрлі әдістер қолданылады.

Әдістердің 1-тобы: су сорындыларының көмегімен топырақ ерітіндісін бөлу және зерттеу, яғни, топыраққа топырақ мөлшерінен елеулі түрде артатын мөлшерде суды қосу арқылы ерітіндіні алу (неғұрлым жиірек қолданылатын топырақ: су ара қатынасы = 1:5). Топырақ ерітінділері мен су сорындыларының құрамдары өзара қатты айрықшаланады. Сондықтан, қазіргі кезде су сорындыларын негізінен топырақтардағы оңай еритін тұздардың мөлшерін және кейде өсімдіктер үшін оңай қолжетімді қорек элементтерінің қатарын анықтау үшін қолданылады.

Әдістердің 2-тобы: топырақтан салыстырмалы түрде өзгермеген түрде ерітіндіні бөлу. Топырақ кескінінен алдын ала іріктеп алынған топырақ үлгісінен топырақ ерітіндісін бөлу үшін топырақтың қатты және сұйық фазасының өзара әрекеттесу күшін жеңу қажет. Сондықтан осы әдістер сыртқы күшті пайдалануға негізделеді: 1) сыққышпен қалыптасатын қысым; 2) сығылған газ қысымы; 3) орталықтан тебу күші; 4) әр түрлі сұйықтықтардың ығыстыру қабілеті. Заманауи топырақ зерттеулерінде бірінші және соңғы әдістер, яғни, ерітіндіні сығу немесе орнын басатын сұйықтықпен ығыстыру неғұрлым жиі қолданылады.

Әдістердің 3-тобы: топырақ ерітінділерін қар және жаңбыр суларымен ауыстыру және ығыстыру қағидасы бойынша әрекет ететін бөлудің лизиметрлік әдістері. Топырақ арасында сіңірілетін ерітінділерді сандық есепке алу және құрамын зерттеу үшін құрылғысы әр түрлі лизиметрлер пайдаланылады: бетонданған қабырғалары мен түбі бар лизиметрлер- контейнерлер, лизиметрлер-монолиттер, лизиметрлер-құйғыштар, топырақтың табиғи орнын аз бұзатын жабық типті тегіс лизиметрлер, лизиметрлік хроматографиялық колонкалар.

Әдістердің 4-тобы: далалық жағдайларда табиғи жер топырағындағы топырақтардың су фазасын тікелей зерттеу (in situ өлшеулері). Топырақтың электр өткізгіштігі мен ылғалдылығын анықтау үшін (тұздардың қорын ескере отырып) топыраққа батырылатын электродтарды пайдалана отырып жасалынған бірінші тәжірибелер 19 ғасырда жүргізілді. Ұзақ уақыт бойы топырақтарда сутек пен тотығу – тотықсыздану иондарының белсенділігін ғана анықтады. Потенциометрлік, соның ішінде, ионометрлік әдістердің дамуы осы зерттеулерді неғұрлым кеңірек жүргізуге, иондардың топырақтағы белсенділігін өлшей отырып, иондардың (Са2+, Мg2+, К+, Na+, NH4+, NО3-, С1- ) және басқалары) кең жиынын анықтауға мүмкіндік берді.

Суда қатты денелердің еруі кезінде жүйенің көлемі әдетте аз ғана өзгереді. Тұздың ыстық қаныққан ерітіндісін салқындата отырып, кристалдарды – тегіс беттермен – қырлармен шектелген қатты денелерді алуға болады. Кристалдану қанықпаған ерітінділердің баяу булануы кезінде де жүреді. Баяу кристалдану кезінде дұрыс формалы (пішінді) әрі жоғары тазалықты ірі кристалдарды алады. Жылдам кристалдану кезінде дұрыс емес формадағы (пішіндегі), ұсақ әрі тазалығы аз кристалдар түзіледі. Судағы және топырақ ерітіндісіндегі маңызды тұздардың ерігіштігі 8-кестеде берілген.

*8-кесте*

**Судағы маңызды тұздардың ерігіштігі**

|  |  |
| --- | --- |
| Аниондар мен катиондар | Тұздардың ерігіштігі |
| NO3-  Cl-  SO42-  CO32-  PO43-  Na+, K+, NH4+ | Барлық тұздар ериді  AgCl, CuCl, PbCl2, HgCl2-дан басқа барлық тұздар ериді  BaSO4, SrSO4, PbSO4 -дан басқа барлық тұздар ериді; СаSO4 аз ериді  Орташа тұздардың ішінде натрий, калий және аммоний тұздары ғана ериді  Орташа тұздардың ішінде натрий, калий және аммоний тұздары ғана ериді  Барлық тұздар ериді |

**Бақылау сұрақтары және тапсырмалар:**

1. Топырақ ерітіндісі нені білдіреді?
2. Топырақ ерітіндісінің негізгі ионды құрамын атаңыз?
3. Су сорындыларының көмегімен топырақ ерітіндісін бөлу қалай жүреді?
4. Топырақ ерітінділерін бөлудің лизиметрлік әдістері деген не?
5. Сыртқы күшті пайдалануға негізделетін әдістер дегеніміз не?
6. Судағы маңызды тұздардың ерігіштігін түсіндіріңіз?

**Пайдаланылған әдебиеттер**

1 Муравин Э.А., Ромадина Л.В., Литвинский В.А. Агрохимия – М. Изд. Центр «Академия» 2016

2.Агрохимия (под ред. Минеева В.Г.) - М., 2004

3. Минеев В.Г. История развития агрохимии в России и за рубежом (в 2 томах). – М., 2005

4. Малимбаева А.Ж. Применение удобрений в интенсивном земледелии. Алматы, 2011

5.Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. – М.: Наука. – 1965. – 339 б.

6.Долгов С.И. Исследование подвижности почвенной влаги и ее доступности для растений. – М., 1948. – 205 б.

7.Почвоведение в 2-х частях / Под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова. – М., 1988. – 1 часть – 400 б.

8.Глинка Н.Л. Общая химия. М., 2006. – 727 б.

9.Садовникова Л.К., Орлов Д.С., Лозановская И.Н. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении. – М.: Высшая школа, 2008. – 334 б.

10.Перельман А.И. Геохимия ландшафтов: Учебник для вузов. – М., 1975.

**1.8. Топырақтардағы сіңірілуі үдерістері. Топырақтың сіңіру кешенінің (ТСК) құрамы мен құрылымы. Топырақтың сіңіру қабілетінің түрлері**

Табиғи ортаны зерттеген кезде біз егжей-тегжейлі зерттелінген үлкен әрі алуан түрлі материалға жолығамыз. Топырақ күрделі үш фазалы жүйе (газды, сұйық, қатты) ретінде табиғаттың зерттеудің мол қорына ие. Топырақта жүретін функционалды үдерістердің бір бөлігі химиялық терминдерді, заңдарды және химиялық реакция теңдеулерін қолдана отырып, сипатталынады.

Коллоидты химияның көптеген түсініктері мен заңдылықтары топырақ коллоидтары мен топырақтардың сіңіру қабілетін зерттеу кезінде сәтті қолданылды. Осыларды топырақтануда қалай жүретінін түсіндіруге болады. Мысалы, топырақтағы реакцияның теңдеуін өрнектеу үшін

[ТСК2-]Са2+белгілеулері мен қосылған затты қолданады. Топырақтың ерітіндіден әр түрлі затардың иондары мен молекулаларын сіңіру және оларды ұстап тұру қабілеті оның сіңіру қабілеті деп аталады. Бұл қабілет әр түрлі топырақтардың топырақты коллоидтарының құрамы мен құрылымының алуан түріне байланысты.

Топырақтардың физикалық-химиялық немесе алмастыру, сіңіру қабілетінің негізгі механизмі сорбция үдерісі болып табылады.

Н+ немесе Н3О+ (оксоний) ионы аномальді берік сіңіріледі, оның шағын өлшеміне және көптеген аниондарымен әлсіз диссоциацияланған қосылысты беру қабілетіне байланысты. Сіңіру қатарында тұрақты қалыпта Н+ жоқ, себебі, оның сіңірілуі көбінесе қатты фазаның (сорбенттің) құрамына байланысты.

Сорбент ионы мен электролитті ионының алмасу үдерісі 5 сатыдан тұрады (Р. Гельферих, 1968):

1 – ерітіндіден ығыстыратын ионның қатты фаза бетіне жылжуы;

2 – қатты фазаның ішінде ығыстыратын ионның алмасу нүктесіне дейін жылжуы;

3 – қосарлы алмасудың химиялық реакциясы;

4 – қатты фаза ішіндегі ығыстыратын ионның алмасу нүктесінен бетіне қарай жылжуы;

5 – ығыстыратын ионның беттен ерітіндіге қарай жылжуы.

Топырақтардағы катионды алмасудың жылдамдығы негізінен ішкі диффузды үдерістермен анықталады. Жоғары сіңіру энергиясына ие катиондар сіңірілетін жағдайда берігірек ұсталады және қиынырақ орын ауыстырады. Сіңірілген катиондардың 75-85%-ы бірінші 3-5 минутта десорбциацияланады, сосын күрт баяулайды және 2-3 тәулікке дейін жалғасады.

Топырақтан ығыстырылып шығарылуы мүмкін барлық сіңірілген (алмасқан) катиондардың жалпы санын жұту сыйымдылығы немесе катионды алмасудың сыйымдылығы (КАС) деп аталады және 100 г топырақтағы миллиграмм-эквиваленттерде өрнектеледі. КАС топырақтағы коллоидты және коллоид алды фракцияның мөлшеріне, олардың беттерінің құрылымына, топырақтың сіңіру кешенінің табиғатына, орта реакциясына тәуелді. Коллоидты және коллоид алды бөлшектердің сіңіру кешенінің құрамына кіретін дисперсиялық дәрежесі артқан кезде катиондардың сіңіру сыйымдылығы артады. Топырақтың сіңіру кешенінің органикалық бөлігі минералдыға қарағанда елеулі түрде үлкен сіңіру сыйымдылығына ие. Монтмориллонитті топ минералдарының жоғары сіңіру сыйымдылығы ылғалдандыру кезінде аралық тегіс кеңістіктердің кеңеюіне және аралық тегіс кеңістіктерде орналасқан катиондардың өзара әрекет ететін ерітінділердің катиондарына алмасуына байланысты.

*Топырақтың сіңіру кешенінің құрамы мен құрылымы*. ТСК-нің құрамына топырақты коллоидтар, яғни, коллоидтар қасиеттеріне ұқсас бірқатар қасиеттерге ие, алайда неғұрлым аз физикалық-химиялық сіңіру қабілетіне ие 0,00025 мм-ден аз бөлшектер және 0,001 мм-ге дейінгі ірі бөлшектер кіреді. Топырақты коллоидтар органикалық, минералды және органикалық-минералды деп бөлінеді. Органикалық коллоидтар көбінесе қарашірікті заттармен (қарашірікті қышқылдар, фульвоқышқылдар және олардың тұздары) көрсетілген. Минералды коллоидтардың құрамына кристалды қосылыстар, негізінен балшықты минералдар (каолинитті және монтмориллонитті топтар мен гидрослюдалар тобы) да, аморфты да (кремний қышқылы, жартылай оксидтер және т.б.) кіреді.

Органикалық коллоидтар мен балшықтар минералдарының катиондарды алмаспалы сіңіру қабілеті олардың теріс зарядына байланысты. Темір мен алюминийдің гидрооксидтері оң зарядқа ие. Қалған топырақты коллоидтар теріс зарядталған. Сондықтан көптеген топырақтардың катиондарды алмаспалы сіңіру қабілеті аниондарды сіңіруіне қарағанда күштірек көрсетілген.

Органикалық коллоидтарда (қарашірікті заттарда) теріс заряд пен катиондардың алмаспалы сіңіруіне қабілеті оларға қышқылды (ацидоидты) қасиеттер беретін карбоксильді топтармен (СООН) және фенолды гидроксильді (ОН) топтармен байланысты; олардағы сутек басқа катиондармен ауыстырылған.

Гумин қышқылы молекуласындағы төрт карбоксильді топ Н+ иондарын диссоциациялауы және оларды рН-тың әр түрлі мәндерінде басқа катиондарға алмастыра алады – Н+ бірінші ионы рН 4,5 болғанда, екіншісі – рН 7, үшінші мен төртіншісі – рН 9 және одан жоғары болғанда орын алмасады. Фенолды гидроксильдердегі сутек тек күшті сілтілік ортада реакциялар кезінде негіздермен ығыстырыла алады. Сәйкесінше, алмаспалы сіңірудегі қышқыл және бейтарап реакциялар кезінде гумин қышқылы молекуласының екі карбоксильді тобы ғана қатысады. Олардағы сутек рН 7-ден төмен болғанда ұсақталуға және сәйкес гуматтарды түзе отырып, басқа катиондармен (мысалы, Са2+) орын алмасуға қабілетті.

Топырақты ерітіндімен өзара әрекеттесу кезінде қарашірікті заттармен байланысты негіздер басқа кез келген катиондарға ауыса алады:

СОО СООК

R Ca + 2KCl ↔ R + CaCl2

COO COOК

*Топырақтың физикалық сіңіру қабілеті.*Топырақтану топырақ туралы ғылым ретінде іргелі, табиғи-тарихи және қолданбалы ғылымдармен, соның ішінде, химиямен, биохимиямен, агрохимиямен және т.б. тығыз байланысты. Коллоидты химияның көптеген түсініктері мен заңдылықтары топырақты коллоидтар мен топырақтардың сіңіру қабілетін зерттеу кезінде сәтті қолданылды.

Топырақ түзу үдерісінің сипаты топырақ реакциясының қалыптасуына елеулі із қалдырады. Бір жағдайларда осы үдеріс негіздердің жоғалуы мен қышқылдануға әкеледі, басқа жағдайларда топырақтың негіздермен біртіндеп толықтырылуы байқалады. Су режимінің шаюшы сипаты топырақтан тұздардың шығуына әкеледі, сутекті иондардың орнына ерітіндіге сіңірілген Са2+, Мg2+ иондарының шығуына және олардың әрі қарай сілтісіздендірілуіне ықпал етеді.

Физикалық сіңіру негізінен топырақтың қатты бөлшектерінің жиынтық бетіне тәуелді келеді. Топырақта майда дисперсті бөлшектер неғұрлым көп болса, сіңіру орын алатын жиынтық бет те соғұрлым көп болады.

Егер ерітілген заттың молекулалары су молекулаларына қарағанда топырақ бөлшектерімен күштірек тартылса, онда бөлшектердің бетінде, оларды қоршап тұрған ерітіндінің қабықшасында осы заттың концентрациясы жоғары, ал бөлшектердің бетінен кейбір арақашықтықта концентрация төмен болады. Осы жағдайда молекулалық адсорбция, физикалық сіңіру жақсы байқалады. Демек, көптеген органикалық қосылыстардың – спирттердің, органикалық қышқылдар мен негіздердің, жоғары молекулалық органикалық заттардың молекулалары сіңіріледі. Минералды қосылыстардан топырақ тек сілтілерді ғана физикалық түрде сіңіреді. Еритін минералды тұздар мен бейорганикалық қышқылдар үшін керісінше молекулалық адсорбция төмен. Минералды тұздар ерітіндісінің топырақ бөлшектерімен өзара әрекеттесуі кезінде олардың бетіне су молекулалары қаттырақ тартылады, сондықтан, топырақ бөлшектерінің бетіне тікелей келетін ерітіндіде тұздардың концентрациясы қоршаған ерітіндіге қарағанда төмен болады.

Теріс ионды физикалық сіңіру топырақтың хлоридтер мен нитраттар ерітінділерімен өзара әрекеттесуі кезінде байқалады, бұл олардың жоғары қозғалғыштығына байланысты. Олар топырақ ылғалымен бірге топырақта оңай қозғалады.

*Химиялық сіңіру қабілеті*. Сіңіру қабілетінің келесі түрі топырақтағы жекелеген еритін тұздар арасындағы химиялық реакциялар нәтижесінде судағы ерімейтін немесе қиын еритін қосылыстарды түзумен байланысты. Демек, еритін аммоний фосфатының кальций бикарбонатымен өзара әрекеттесу кезінде аз еритін кальций дифосфаты түзіледі және фосфор қышқылының аниондары топырақ ерітіндісінен топырақтың қатты фазасына ауысады:

(NH4)2HPO4 + Ca(HCO3)2 → CaHPO4↓ + 2NH4HCO3

Топырақтағы қандай да бір аниондардың химиялық сіңіруі топырақтардың құрамына кіретін иондармен өзара әрекеттесу кезінде олардың ерімейтін немесе қиын еритін тұздарды түзу қабілетіне байланысты. Азот және тұз қышқылының аниондары (NO3-және Cl-) топырақта таралған катиондардың (Ca2+, Mg2+, K+, Al3+, Fe3+, NH4+) бір де біреуімен суда ерімейтін қосылыстар түзбейді, сондықтан, химиялық тұрғыдан олар сіңірілмейді. Ол топырақтағы нитраттар мен хлоридтердің жоғары жылжымалдығымен байланысты.

Көмір және күкірт қышқылдарының бір валентті катиондармен аниондары (CO32- және SO42-) еритін тұздарды береді, топырақта басым болатын екі валентті катиондармен (Ca2+, Mg2+) бірге суда қиын еритін қосылыстар береді. Сондықтан кальцийдің немесе магнийдің көп мөлшері бар топырақтарда осы аниондар химиялық тұрғыдан сіңіріледі.

Фосфор қышқылының аниондары (Н2РО4- және НРО42-) бір валентті катиондармен бірге жақсы еритін тұздарды (КН2РО4, Na2НРО4, NH4H2PO4 және т.б.) түзеді, ал, кальций мен магнийдің катиондарымен – ерігіштігі бойынша бірдей емес бір орынбасқан, екі орынбасқан және үш орынбасқан тұздар түзеді. Бір орынбасқан кальций мен магний фосфаттары, мысалы, Са(Н2РО4)2, суда ериді, СаНРО4 екі орынбасқан және Са3(РО4)2 үш орынбасқан фосфаттары аз ериді. Алюминий мен темірдің үш валентті катиондарымен бірге фосфор қышқылы да аз еритін қосылыстар түзеді.

Құрамында топырақ ерітіндісіндегі (қара топырақ, сұр топырақ) алмаспалы-сіңіретін кальций немесе кальций бикарбонаты бар бейтарап немесе әлсіз сілтілік реакциясы бар топырақтарда фосфор қышқылы мен оның суда еритін тұздардың химиялық бекінуі кальций мен магнийдің әлсіз еритін фосфаттарының түзілуі нәтижесінде жүреді. Осылайша, суперфосфатты қолдану кезінде реакциялар жүреді:

Са(Н2РО4)2 + Ca(HCO3)2 → 2CaHPO4↓ + 2Н2СО3;

Са(Н2РО4)2 + 2Ca(HCO3)2 → Ca3(PO4)2↓ + 4Н2СО3

Фосфор қышқылының суда еритін тұздары алмаспалы-сіңіретін кальциймен өзара әрекеттесуі кезінде де химиялық тұрғыдан сіңіру мүмкін:

(топырақ) Са + Са(Н2РО4)2 → (топырақ)2Н + 2CaHPO4↓;

(топырақ) 2Са + Са(Н2РО4)2 → (топырақ)4Н + Ca3(PO4)2↓

Топырақтағы суда еритін немесе алмаспалы-сіңіретін кальцийдің мөлшеріне байланысты СаНРО4 немесе Са3(РО4)2 түзіледі. Екі орынбасатын кальций фосфаты (СаНРО4) әлсіз қышқылдарда ериді. Үш орынбасатын кальций фосфаты елеулі түрде әлсіз ериді. Алайда, топырақ ерітіндісін қышқылдандыру кезінде қиын еритін кальций фосфаттары біртіндеп ериді.

Құрамында көп еркін жартылай оксидтер бар күлгін түсті шымды топырақтар мен қызыл топырақтарда фосфор қышқылының химиялық сіңіруі көбінесе алюминий мен темір фосфаттарының түзілуі жолы бойынша жүреді:

Al(OH)3 + H3PO4 →AlPO4↓ + 3H2O

Fe(OH)3 + H3PO4 →FePO4↓ + 3H2O

Жаңадан тұндырылған алюминий мен темір фосфаттарын өсімдіктер сіңіруі мүмкін, бірақ, тұнбалар ескірген кезде олар кристалданады және ерігіштігі азаяды әрі өсімдіктер үшін қол жетімділігі төмендейді. Сондықтан, қызыл топырақтар мен күлгін түсті шым топырақтардағы фосфор қышқылы берік бекінеді және сұр және қара топырақтарға қарағанда анағұрлым күштірек болады.

Фосфор қышқылының қарқынды химиялық сіңірілуі топырақтағы фосфаттардың әлсіз жыжымалдығына себепші болады және өсімдіктер үшін фосфорлы тыңайтқыштардан фосфордың қолжетімділігін төмендетеді. Фосфор қышқылының химиялық сіңірілуі қарқындылығының артуы бойынша топырақтар осындай реттілікте орналасады:

қара топырақ < сұр топырақ< күлгін түсті шымды топырақ<қызыл топырақ.

Топырақтың әрбір тобынан Р және К-ны бөліп алу үшін әр түрлі ерітінділерді пайдаланылды. 0,2 М НСl және 0,05 M H2SO4 күшті қышқылдарын Кирсанов пен Ониани қолданды (9-кесте).

9-кесте

**Әр түрлі топырақтардан жылжымалы фосфор (Р) және калий (К)**

**қосылыстарын алуға арналған сүзінділер**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Топырақтар | Элемент | Бөліп алатын ерітінді | Топырақ : ерітінді қатынасы | Топырақтың ерітіндімен өзара әрекеттесу уақыты | Әдістің авторы |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Карбонатты емес  (қышқыл сортаң және күлгін түсті шым топырақтар үшін) | Р, К | 0,2 М НСl | 1:5 минералды топырақ үшін  1:50 органикалық топырақтар үшін | 15 минут | Кирсанов |
| Карбонатты емес (қызыл, сары топырақтар үшін) | Р, К | 0.05 M  H2SO4 | 1:25 | 3 минут | Ониани |
| Карбонатты емес (орманның сұр және далалық пен орманды-дала аймақтарының қара топырақтары үшін) | Р, К | 0.5 M  CH3COOH | 1:25 | 19-21 сағ. | Чириков |
| Карбонатты (сұрғылт, құба, қара топырақтар, сұр топырақтар, қоңыр топырақтар үшін) | Р, К | 1%  (NH4)CH3COO,  pH 9 | 1:20 | 18-20 сағ. | Мачигин |
| Карбонатты емес (құрамында 4% -дан астам СаСО3 болатын сортаң және күлгін түсті шым топырақтар үшін) | Р, К | Буферлі ерітінді  0,1 н. Аммоний лактаты мен 0,4 н.  CH3COOН, pH 3,7 | 1:20 | 4 сағ. | Эгнер-  Римм-Доминго |
| Карбонатты емес  (сортаң және күлгін түсті шым топырақтар үшін) | Р, К | Буферлі ерітінді  0,04 н.  Кальций лактатыжәне0,5 М  HCl, pH 3,5-3,7 | 1:50 | 19-24 сағ. | Эгнер-  Римм |
| Карбонатты емес (қызыл, сары топырақтар үшін) | Р | 1%-ды лимон қышқылының ерітіндісі | 1:10 | 22-24 сағ. | Аррениус |

*Физикалық-химиялық немесе алмаспалы сіңіру қабілеті*. Топырақтың қатты фазасының топырақ ерітіндісімен өзара әрекеттесуі кезінде химиялық бекінумен және молекулалық адсорбциямен бірге физикалық-химиялық немесе алмаспалы сіңіру де маңызды рөл алады. Катиондардың қатты фазасының сіңірілуі кезінде ол неғұрлым айқын көрінеді.

*Катиондардың физикалық-химиялық немесе алмаспалы сіңірілуі*– бұл теріс зарядты алып жүретін топырақтың минералды да, органикалық та майда дисперсті коллоидты бөлшектерінің ерітіндіден әр түрлі катиондарды сіңіру қабілеті. Бұл ретте бір катиондарды жұту ерітіндіге топырақтың қатты фазасымен бұрын жұтылған басқаларының (Са2+, Mg2+және т.б.) эквивалентті мөлшерін ығыстырумен қатар жүреді. Демек, егер кальциймен қаныққан топырақты (қара топырақты) хлорлы калиймен өңдесе, онда ерітіндіден калий катиондары топырақпен сіңіріледі және бір уақытта оның қатты фазасынан ерітіндіге кальций катиондарының эквивалентті мөлшеріне бөлінеді, КСl орнына СаСl2 пайда болады:

(топырақ) Са + 2КСl→ (топырақ)2К + СаСl2

Осы жағдайда катиондардың алмасуы жүретіндіктен, осындай типті сіңірілуі алмаспалы деп атайды, ал топырақтың алмаспалы сіңірілу реакцияларына қабілетін алмаспалы сіңіру қабілеті деп атайды. Физикалық және химиялық себептермен байланысты, алмаспалы сіңірілу реакцияларының екі жақты сипатының салдарынан сіңірілу қабілетінің осы түрін *физикалық-химиялық* немесе *коллоидты-химиялық*, *сіңіру қабілеті* деп те атайды.

Жекелеген тұздар арасындағы реакциялар нәтижесінде химиялық сіңіру кезінде ерімейтін қосылыстар түзіледі, ерітіндінің құрамы мен жалпы концентрациясы өзгереді, ал алмаспалы сіңіру кезінде ерітіндінің концентрациясы өзгермейді, бірақ оның құрамы өзгереді (ерітіндіде бір катиондардың саны азаяды, басқаларының саны артады, ал аниондар концентрациясы өзгеріссіз қалады).

Катиондардың физикалық-химиялық немесе алмастыратын сіңірілуі топырақ үдерістерінде елеулі рөл атқарады, топырақтың маңызды физикалық және физикалық-химиялық қасиеттерін – оның құрылымдық жағдайын, реакциясын, буферлігін анықтайды, сырттан келетін заттармен топырақтардың өзара әрекеттесуі кезінде ерекше мәні бар. Топырақтың реакциясы топырақ ерітіндісінде сутекті және гидроксильді иондардың болуымен және ара қатынасымен байланысты. Топырақ реакциясы бірқатар факторлардың жиынтық әсеріне тәуелді: топырақтың минералды бөлігінің химиялық және минералогиялық құрамына, еркін тұздардың болуына, органикалық заттың мөлшері мен сапасына, топырақ ауасының құрамына, топырақ ылғалдылығына, ағзалардың тіршілік әрекетіне. Топырақ реакциясының маңызды реттегіші ондағы тұздар болып табылады. Бейтарап, қышқыл, сілтілік тұздарды ылғалдандыру кезінде қатты фазадан ерітіндіге және кепкен кезде кері ауыса отырып, топырақ ерітіндісі реакциясының сипатына және сырттан келіп түсетін заттармен өзара әрекеттесуіне сәйкес ықпал етеді.

Әрбір топырақ табиғи жағдайда алмаспалы-сіңірілетін катиондардың белгілі бір мөлшерін қамтиды: Ca2+, Mg2+, Н+, Na+, K+, NH4+,Al3+, Fe3+, және тағы басқалары. Көптеген топырақтарда олардың ішінде Са2+ басым келеді, екінші орынды Mg2+алады, кейбір топырақтарда жұтылған күйде Н+ және әдетте аз ғана мөлшерде Na+, K+, NH4+ болады.

Топыраққа еритін тұзды (мысалы, NaNO3, KCl) енгізген кезде оның катиондары ерітіндіге ығысатын, топырақпен бұрын сіңірілген катиондардың эквивалентті санына алмаса отырып, ерітіндіден топырақ бөлшектерімен сіңіріледі:

(топырақ)Са + 2NaNO3 → (топырақ)2Na + Са(NO3)2;

(топырақ)Н + КСl→ (топырақ)К + НСl

Алмаспалы сіңіру қабілетіне ие жоғары дисперсті топырақ бөлшектерінің барлық жиынтығын К.К. Гедройц топырақтың сіңіру кешені (ТСК) деп атады.

**Бақылау сұрақтары және тапсырмалар:**

1. Топырақтағы қандай да бір аниондардың химиялық сіңіруі неге тәуелді екендігін айтып беріңіз.
2. Топырақтардың фосфор қышқылын химиялық сіңіруінің өсетін қарқындылығы туралы жазыңыз.
3. Топырақтардың физикалық-химиялық сіңіруін түсіндіріп беріңіз.
4. Топырақтың катиондарды сіңіруі қалай жүреді?
5. Табиғи жағдайда топырақта қандай алмаспалы-сіңіретін катиондары болатындығын атаңыз?
6. Топырақтың аниондарды сіңіруі қалай жүреді?

**Пайдаланылған әдебиеттер**

1 Муравин Э.А., Ромадина Л.В., Литвинский В.А. Агрохимия – М. Изд. Центр «Академия» 2016

2.Агрохимия (под ред. Минеева В.Г.) - М., 2004

3. Минеев В.Г. История развития агрохимии в России и за рубежом (в 2 томах). – М., 2005

4. Малимбаева А.Ж. Применение удобрений в интенсивном земледелии. Алматы, 2011

5.Агрохимия: Учебник для вузов / Под ред. Б.А.Ягодина. – М., 1989. – 655 б.

6.Почвоведение в 2 частях (Часть 1. Почва и почвообразование) / под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 б.

7.Практикум по агрохимии / Под ред. Ягодина Б.А. – М.: Агропромиздат. – 1987. – 512 б.

8.Гедройц К.К. Учение о поглотительной способности почв / Избр. соч. Т.1. – М., 1955. – С. 241-384.

9.Методы агрохимических анализов почв. Определение подвижных форм фосфора и калия в топырақх по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО. ОСТ 46 40-76. – М., 1977. – 110 б.

**1.9. Табиғаттағы буферлік аймақтар мен буферлік ерітінділер**

Топырақ реакциясының қалыптасуына топырақ түзуші үдерістердің сипаты маңызды із қалдырады. Бұл үдеріс кей жағдайларда негіздер мен қышқылдануының жоғалуына әкелсе, ал кейбір жағдайларда топырақты негіздермен бірте-бірте байытылуы байқалады. Су режімінің шаймалау сипаты тұздардың топырақтан шығарылуына әкеледі, ерітіндіге сіңген Ca2+ және Mg2+ сутегі иондарына алмасып, кезекті сілтіленуге мүмкіндік береді.

Топырақ ерітіндісіндегі сутегі мен гидроксил иондары және олардың қатынасынан топырақ реакциясы туындайды. Топырақ реакциясы бірнеше факторлардың: топырақтың минералды бөлігінің химиялық және минералогиялық құрамына, еркін тұздардың болуына, органикалық заттардың құрамы мен сапасына, топырақ ауасы құрамына, топырақ ылғалдылығына, организмдердің өмірлік белсенділігінің біріккен әсеріне байланысты. Топырақтағы тұздар - топырақ реакциясының ең маңызды реттеушісі болып табылады. Бейтарап, қышқылдық, сілтілі тұздар қатты фазадан ылғалды және құрғақ күйде ерітіндіге өткенде, топырақ ерітіндісіндегі реакция сипатына және сырттан келген заттармен өзара әрекеттесуіне әсер етеді.

Жоғары оқу орындарының студенттері мен магистранттарын агрохимиялық және экологиялық бағытта даярлауда топырақ зерттеу күрделі нысан болуы керек. Топырақтану – топырақ туралы ғылым саласы, оның негізі жаратылыстану-тарихи және қолданбалы ғылымдармен, сонымен қатар химия, биохимия, агрохимия және тағы басқа ғылым салаларымен тығыз байланысты.

Сонымен «Топырақтану» оқулығында топырақтың қышқылдық-негіздік қасиеттерінің өзгерісіне бірқатар мысалдар келтіріледі: 1) топырақтағы күкіртті металдардың (сульфидтердің) тотығуы және топырақ түзуші жыныстарда күкірт қышқылы түзілуі мүмкін, яғни ол топырақтың күшті қышқылдануына алып келеді (су ағызған кезде мангролық немесе маршелік топырақтардың pH 7-8-ден бастап 2-3-ке дейін өзгеруі мүмкін); 2) топырақ ерітіндісінің едәуір қышқылдануы гуминді қышқылдар мен фульво қышқылдарының қанықпаған катиондарының түзілуіне алып келеді (pH 3-3,5-ға дейін төмендеуі мүмкін); 3) аз ыдырайтын органикалық заттардың қалдықтары, орман қоқыстарының pH 3,5-5, ал мүктер 2,5-3 болады. Саңырауқұлақтар мен бактериялардың тіршілік етуі нәтижесінде өсімдік қоқыстарының ыдырауы, топырақтағы тамырлар немесе жәндіктердің пайда болуында еркін органикалық қышқылдар сірке, қымыздық, лимон сияқты тағы басқа заттар қатысуы мүмкін.

Оқу сапасын жақсарту үшін жақын пәнаралық пәндер есебінен таным үдерістерін белсендіру қажет. Сонымен химия саласын зерттеу кезінде қышқылдық-негіздік қасиеттердің маңызы зор, бірақ топырақтану ғылымында студенттер мен магистранттарға бұл әлдеқайда жаңаша болып көрінуі мүмкін. Өйткені топырақтануда негізгі акцент олар үшін күтпеген әртүрлі табиғи жағдайлардағы байланыстар қасиеттеріне ерекше назар аудатады. Себебі студенттер, магистранттар өтілген жаңа пәндерін игере бастайды: біріншіден, өткен материалдарды еске түсіреді, екіншіден, жаңаны сыни көзқараспен және сенімсіздікпен талдайды. Әрі қарай топырақтанудағы топырақтың қышқылдық және негіздік функцияларының қалай қолданылатынын және топырақтың буферлігін анықтау жөнінде материал толығырақ келтіріледі.

Кез келген қышқылдық-негіздік байланыстардың қасиеттері қышқылдар мен негіздердің Бренстед-Лоури теориясына негізделген. Бұл теория бойынша, протон беруге қабілетті кез келген заттар қышқылдар болып есептелінеді, сонымен қатар біріктірілген негізге өтетін заттар. Негіз - протонды қосып алып, онымен бірге қышқылға айналатын зат. Сулы ерітінділерде қышқылдар протонды суға береді, негіздер протонды судан алады:

CH3COOH + H2O ↔ CH3COO- + H3O+

Сірке қышқылы протонды суға бере отырып, негізге CH3COO- айналады, су негіздік қызмет атқара отырып және CH3COOH-тен протон қосып алып, қышқыл H3O-ға ауысады.

Қышқылдар мен негіздердің беріктігі сандық түрде қышқыл-негіз жұптардың компоненттері арасындағы протон тасымалдануы реакцияның тепе-теңдік константасы арқылы бағаланады. Біреуінің құрамына зерттелетін қосылыс, екіншісі – еріткіштің молекуласын қамтиды (H2O). Константа қышқылдан су молекуласына протонды тасымалдауды сипаттайды, Ka мен белгіленеді (acid – қышқыл):

Ка =

Судан негізге қарай протон тасымалданатын қайтымды процесте тепе-теңдік константасы Kb мен сипатталады:

Kb = .

Кез келген қышқылды-негізді біріккен жұбының Ka және Kb  константа өнімдері еріткіштің (H2O) иондық өніміне тең:

Ka Kb= [H3O+][OH-] = [H+][OH-] = = 10-14

Топырақтың негізбен қанықтыру дәрежесі – бұл сіңіру сыйымдылығының пайыздық қатынасында көрсетілген ауыспалы негіздердің (әдетте Ca2+ + Mg2+) саны:

V = 100 = ∙ 100

Мұндағы, V – негізбен қанығу дәрежесі, %; S – ауысқан негіздердің саны, мг-экв/100 г топырақ; E – сіңіру сыйымдылығы, мг-экв/100 г; H – гидролиттік қышқылдығы, мг-экв/100 г. Сондықтан топырақтың негіздермен қанықпауы таңдалған pH-тағы сіңіру сыйымдылығы мен ауыспалы негіздердің топырақ құрамы арасындағы айырмашылықпен сипатталады.

Қышқылдық топырақтың қышқылдығын төмендету мақсатында оны доломит ұнымен белсенді түрде өңдейді. Топырақтың қанықтылық дәрежесін салыстыру кезінде далалық тәжірибелермен анықталған әктену шкаласы құрылды (10-кесте).

10-кесте

**Қышқыл топырақтарды әктеудің қажеттілік шкаласы**

|  |  |
| --- | --- |
| Негіздермен қанығу дәрежесінің мәні, % | Әктеуге қажеттілік |
| 50-ден төмен  55-тен бастап 70-ке дейін  70-тен бастап 80-ге дейін  80-нен астам | Әктеуге қажеттілігі жоғары  Әктеуге қажеттілігі орташа  Әктеуге қажеттілігі әлсіз  Әктеу қажет емес |

Әктасты CaCO3 қосу барысында, көмір қышқыл газының артық мөлшерде түзілуі келесі сұлбаға сәйкес топырақпен өзара әрекеттесіп еритін Ca(HCO3)2-ге өтеді:

[ТСК2-]2H+ + Ca(HCO3)2 → [ТСК2-]Ca2+ + 2H2O + 2CO2

Өндіріс аймақтарында әк мөлшері топырақ қабатындағы гидролиттік қышқылдығымен есептелінеді.Топырақ тығыздығы 1,3 г/см3, 1га-ғы қабаты 20 см болғанда оның массасы 2600 т құрайды. Әрбір 1 мг-экв гидролиттік қышқылдығы бар 100 г топырақты бейтараптау үшін 1 га-ға 1,3 т CaCO3 қажет.

Қышқыл топырақтардың тәжірибесі мен теориясы жақсы әрі ұзақ уақыт бойы зерттеліп келеді және өсімдіктер шаруашылық өндірісінде қолданылады.

Біздің республикамыздың топырағының негізгі бөлігі сілтілік реакцияға ие. Әдеби деректерде [3] сілтілік жер негіздерінен болатын сілтілік едәуір аз үлеске ие екендігін жазады, жалпы сілтіліктің негізгі бөлігі сілтілік негіздерден болатын сілтілік үлесіне өтеді. Бұл жұмыстағы сулы суспензияның реакциясы pH 7,1-8,3 аралығында көрсетілген. Қара-күрең карбонатты топырақтың генетикалық горизонт бойынша CO2  (%) мөлшері 1,4-4,4 тереңдігімен артады.

Сондықтан экологиялық білім беруде осы көрсеткіштерді қоршаған ортаны зерттеуде қолдану және білу маңызды. Топырақ ерітінділерінің және су сығындыларының сілтілік реакциясы құрамы жағынан түрлі қосылыстармен: сілтілік және сілтілік жер элементтерінің карбонаттарымен және гидрокарбонаттарымен, натрийдің силикаттарымен, алюминаттарымен және гуматтарымен байланысты болуы мүмкін. Сілтілік реакция топырақтың қатты фазасынан топырақ ерітінділеріне және су сығындыларына дейін өтетін және негізгі қасиеттерін көрсете алатын әлсіз қышқыл аниондарынан туындауы мүмкін. Kb константасы неғұрлым жоғары болған сайын, анион негіздерінің рөлі соғұрлым жоғары болады.

Осылайша, карбонат - ион гидрокарбонат - ионға қарағанда күштірек негіз болады, себебі үрдістің тепе-теңдік константасы төмендегідей өрнектеледі:

Kb = = = 2,14 · 10-4,

онда, HCO3- + Н2О ↔ H2CO3 + OH-үдерісінің тепе-теңдік константасы мына теңдеуге тең:

Kb = = = = = 2,24 · 10-8,

Мұнда дәлелденіп тұрғандай ионы ионына қарағанда әлсіз негіз болып тұр. Топырақ ерітінділерінде және сығындылардың сілтілік реакцияларында басқа да аниондар қатысады:

pKb = 1,4 S2- + H2O ↔ HS- + OH- pKa = 12,6

pKb = 2,0 PO43- + H2O ↔ HPO42- + OH- pKa = 12,0

pKb = 4,1 H3SiO4- + H2O ↔ H4SiO4 + OH- pKa = 9,9

pKb = 4,8 H2BO3- + H2O ↔ H3BO3 + OH- pKa = 9,2

Протонды қосуға қабілетті кез-келген зат қышқылмен өзара әрекеттесуі мүмкін болғандықтан, жалпы сілтілікті шартты түрде қабылданған нөлдік деңгейге қатысты протон тапшылығының өлшемі ретінде қарастырылуы мүмкін. Сонымен қатар, протондардың акцепторлары ретінде диссоциациялану константасына Kb тең немесе 10-9,5 (pKb=9,5) –дан асатын негіздер болып саналады. Топырақта жалпы сілтілік әрқашан кешенді болып табылады, ол топырақта кездесетін химиялық қосылыстардың көптеген түрлерімен және ондағы өтетін химиялық реакциялармен ерекшеленеді.

Топырақ сілтілігінің белсенді және потенциалды түрлері болады. Белсенді сілтілік топырақ ерітіндісінде гидролиттік сілтілік тұздардың болуымен байланысты, олардың диссоциациясы кезінде гидроксил ионы түзіледі. Табиғи сулар мен топырақ ерітінділерінің белсенді сілтілігін сипаттағанда жалпы сілтілік, қалыпты карбонаттардан сілтілік және гидрокарбонаттардан сілтілік болып бөлінеді. Жалпы сілтілікке гидролиттік сілтілік тұздардың жалпы мөлшерін қоспағанда, аниондар - негіздер әсер ете алады. Қалыпты карбонаттардан сілтілік сіңірілген натрийді құрайтын алмасу реакцияларының нәтижесі болып табылады. Сонымен қатар, ол анаэробты жағдайда және органикалық заттардың қатысында соданың түзілуімен натрийдің сульфатты тұздарын тотықсыздандыратын сульфатты азайтатын бактериялардың тіршілік әрекетінің нәтижесінде пайда болады. Қалыпты карбонаттардан сілтілік шамасына негізгі қасиеттері айқын байқалатын негіздік аниондардың болуы да әсер етеді: сульфид- және фосфат- иондары, кремний және бор қышқылы аниондары, сонымен қатар кейбір металдардың гидрокешендері, мысалы Al(H2O)2(OH)4-:

Al(H2O)2(OH)4- + H2O ↔ Al(H2O)3(OH)3- + OH-

Потенциалды сілтілік құрамында сіңірілген натрий бар топырақта байқалады. Топырақ көмір қышқылымен әрекеттескен кезде, топырақ сіңіретін кешендегі сіңірілген натрий сутегімен алмастырылады және ерітіндіні сілтілендіретін сода пайда болады:

[ТСК2-]2Na+ + H2CO3 ↔ [ТСК2-]2H+ + Na2CO3.

Сілтілі топырақты химиялық мелиорациялау үшін гипс, кальций нитраты және басқа заттарды қолданады. Топырақ сілтілігін анықтауды [4] біз қоршаған ортаның химиялық мониторингі сабағында пайдаланамыз.

Жұмыста [5] топырақ ластағыш заттарға қатысты буферлік бола отырып, ландшафтағы заттардың миграция үдерістерін реттейтіні; қышқыл топырақтар сілтілі қосылыстарды, ал карбонатты – қышқыл жауын-шашындарды бейтараптауы мүмкін туралы айтылған. Топырақ бетіне техногенді ағындармен келетін элементтердің маңызды бөлігі топырақтың жоғары горизонтында тұрып қалады. Тұрып қалған элементтердің құрамы мен мөлшерінен басқа қышқылдық-негіздік қасиеттеріне де тәуелді.

*Буферлік* дегеніміз химиялық немесе антропогендік сипаттағы ағындардың әсерінен топырақтың химиялық күйін өзгеріссіз деңгейде сақтап тұру қабілетін айтады. Топырақтың буферлігі қышқыл агенттерге қарсы және сілтілік агенттерге қарсы деп бөлінеді. Топырақтардың буферлік қасиеттері иондардың сіңірілуі және жылжуымен, қосылыстардың молекулалық немесе иондық формаға ауысу үдерістермен, топырақта түзілетін қосылыстардың бейтараптануы мен тұнбаға түсуімен байланысты.

Топырақтың қышқылмен әрекеттесуі кезінде алмасатын катиондар мен қышқылдың сутек ионы арасында өзара алмасу реакциясы жүреді, нәтижесінде сутек ионы топырақтың қатты фазасымен байланысады, ал ерітіндіде катиондар пайда болады:

[ТСК2-]Ca2+ + HCl = [ТСК2-]3H+ + CaCl2.

Егер топырақта сілті пайда болса, сіңірілетін кешендегі сутек немесе алюминий сілтінің катиондармен алмасып, бейтараптанады:

[ТСК2-]2H+ + Ca(OH)2 = [ТСК2-]Ca2+ + H2O.

Топырақ коллоидтерін басқа, топырақтың қатты фазасында басқа буферлік факторлар – ерітінділермен өзара әрекеттесіп және реакцияның ығысуын әлсірететін негіздік немесе қышқылдық сипаттағы аз еритін жай тұздар болуы мүмкін. Жұмыста [6] топырақ ерітіндісінің қышқылдық-негіздік буферлігі құрамында әлсіз қышқылы және оның тұзы немесе әлсіз негізі және оның тұзы болатын буферлік жүйелердің болуымен байланысты деп айтылған.

CH3COOH−H2O−CH3COONa (1)

NH4OH−H2O−NH4Cl (2)

Бұл жүйелердің буферлік қабілеті біріншісіне күшті қышқыл қосқанда, ал екіншісіне күшті негіз қосқанда әлсіз диссоциацияланатын қышқыл CH3COOH немесе әлсіз диссоциацияланатын негіз NH4OH түзілуімен байланысты, ол H+ және OH- иондарын байланыстырады және реакция ортасы айтарлықтай өзгермейді. Тұз/қышқыл=1 және тұз/негіз =1 қатынастары орындалғанда және pH = pK болғанда ерітіндінің максималды буферлігі пайда болады. Жауын-шашынның яғни «қышқыл тұнбалардың» өсуіне байланысты топырақтың мұндай қасиеттерін зерттеу аса өзекті болып отыр.

**Бақылау сұрақтары және тапсырмалар:**

1. Топырақтың белсенді (активті) және потенциалды сілтіліктерінің арасындағы айырмашылықты түсіндіріңіз.
2. Қалыпты карбонаттардан сілтілік қандай реакциялардың нәтижесінде болады?
3. Топырақтың потенциалды сілтілігі немен байқалатынын түсіндіріңіз.
4. Топырақтың буферлігі дегеніміз не?
5. Топырақ буферлігінің мағынасын түсіндіріңіз.

**Пайдаланылған әдебиеттер**

1 Муравин Э.А., Ромадина Л.В., Литвинский В.А. Агрохимия – М. Изд. Центр «Академия» 2016

2.Агрохимия (под ред. Минеева В.Г.) - М., 2004

3. Минеев В.Г. История развития агрохимии в России и за рубежом (в 2 томах). – М., 2005

4. Малимбаева А.Ж. Применение удобрений в интенсивном земледелии. Алматы, 2011

5.Почвоведение в 2 частях (Часть 1. Почва и почвообразование)/под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 б.

6.Глинка Н.Л. Общая химия. Издание тридцатое, исправленное. – М., 2006. – 727 б.

7.Джанпеисов Р. Карбонатные малогумусные черноземы Центрального Казахстана / Тр. Ин-та почвоведения. - Алматы: АН Каз ССР, 1959. - Т. 9. - С. 3-57.

8.Практикум по агрохимии / под редакцией Б.А. Ягодина. – М., 1987. – 512 б.

9.Аммосова Я.М., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Охрана почв от химического загрязнения. – М., 1989. – 95.

10.Орлов Д.С., Малинина М.С., Мотузова Г.В., Садовникова Л.К., Соколова Т.А. Химическое загрязнение почв и их охрана. – М., 1991. – 303 б.

**1.10. Топырақ ерітіндісінің тотығу-тотықсыздану жағдайлары**

Республика аумағындағы топырақтың көп мөлшері тотығу жағдайлары басым болатын автоморфты топыраққа жатады. Дегенмен, су тасқынында жұмыс істеу шарттары, күріш егістігін суаруда, сортаң топырақтар өте ерекшеленеді және оларды топырақ түзілудің тотықсыздану жағдайындағы топқа жатқызады.

*Топырақтың тотығу-тотықсыздану жүйелері.* Топырақта негізі бір емес, бірнеше тотығу-тотықсыздану жүйесі болады (ТТ), бейорганикалық және органикалық, сондай-ақ, топырақта бір уақытта белгілі бір жүйелерді құрайтын әртүрлі қосылыстардың тотыққан және тотықсызданған түрлері болады. Топырақта келесі тотығу-тотықсыздану жүйелері жиі кездеседі:

О2 - О2- ; Fe3+ - Fe2+; Mn4+ - Mn3+ - Mn2+; NO3- - NO2-; H2 – 2H+; SO42- - H2S; CO2 – CH4.

Сондай-ақ топырақта органикалық тотығу-тотықсыздану жүйелері кездеседі.

Топырақтың тотығу-тотықсыздану потенциалы (Еһ) – бұл жеке жүйелердің орташа Еһ мәндері және ол топырақта көп мөлшерде болатын тотыққан және тотықсызданған түрдегі Еһ мәніне жақын болады. Бұл жүйе *потенциал анықтаушы жүйелер* атауымен аталады.

Топырақтың негізгі тотықтырғышы топырақ ауасындағы және топырақ ерітіндісіндегі молекулалық оттек болып табылады. Атмосферадағы оттек топыраққа ене отырып, топырақ құрамындағы компоненттермен оларды тотықтыра отырып әрекеттеседі. Тотықтырғыштар ретінде, сондай-ақ Fe3+, Mn4+, S6+ әрекет етуі мүмкін, бірақ олар топырақ ерітіндісінде аз кездесетіндіктен, тотығу үдерістеріндегі рөлі де аз болады. Топырақта тотықсыздандырғыш ортаны құру, негізінен, органикалық заттардың анаэробты ыдырау мен микроорганизмдердің тіршілік әрекетінен алынған өнімдердің, сондай-ақ топырақта кездесетін темірдің (II), күкірттің және кейбір басқа металдар қосылыстарының аз мөлшерде (Fe3+, Mn4+, S6+ және т.б.) болуымен байланысты.

Тотығу-тотықсыздану реакцияларының көп бөлігі биохимиялық табиғатқа ие және топырақта жүретін микробиологиялық үдерістермен өте тығыз байланыста болады.

Микроорганизмдер тіршілік әрекетінде топырақ ауасындағы оттекті сіңіреді және минералды қосылыстарды тотықсызданған түрге ауыстырып, топыраққа тотықсызданған өнімдер мен көміртек диоксидін бөледі. Микробиологиялық үдерістердің қарқындылығы тотығу-тотықсыздану үдерістерінің сипаты мен даму деңгейіне тікелей әсер етеді.

Топырақта көп жағдайда потенциал анықтаушы жүйе топырақ ерітіндісінде ерітілген оттек (ол топырақ ауасындағы оттегімен тепе-теңдікте болады) және топырақты микроорганизмдердің тірщілік әрекетіндегі өнімдер болып табылады.

Сонымен қатар, топырақ ерітіндісіндегі оттек мөлшері топырақтағы Eh-тың ықтимал мәндерінің жоғарғы шегін анықтайды (+ 600 - +700 мВ дейін), ал микробиологиялық белсенділік нәтижесінде тотықсызданған қосылыстардың жинақталуы, сутек қосылыстарын қоса алғанда, төменгі шегін анықтайды (+ 100 ÷ -100 мВ дейін және сирек жағдайларда төмен).

*Тотығу-тотықсыздану сыйымдылығы және топырақтың буферлігі***.** Топырақтың тотығу-тотықсыздану күйін сипаттау үшін тотығу-тотықсыздану сыйымдылығы мен топырақ буферлігі деген ұғымдар қолданылады. Бұл көрсеткіштер топырақта басым тотығу-тотықсыздану жүйелерінің мәселелерін шешу үшін және ылғалдандыру мен аэрацияның түрлі жағдайларында топырақ әрекетінің болжамдық сипаттамаларын құрастыру үшін маңызды. Топырақтың тотығу-тотықсыздану сыйымдылығы топырақпен байланысы болуы мүмкін тотықсыздандырғыштың (тотықтырғыштың) максималды мөлшеріне сәйкес келеді. Топырақ үшін тотыққан компоненттің тотықсызданған формаға, ал тотықсызданғаннан тотыққан түрге толық ауысуы қиын болғандықтан, тотығу-тотықсыздану сыйымдылығын бөлшектік анықтау ұсынылды. Бұл жағдайда топырақ әр түрлі концентрацияда немесе қалыпты тотығу потенциалында тотықтырғыштармен (тотықсыздандырғыштармен) байланысқа түседі. Нәтижесінде тотықтырғыштар мен тотықсыздандырғыш- тардың әрекетіне тұрақтылығы бойынша ерекшеленетін топырақ компоненттерінің сандық құрамын және қатынасын жасауға мүмкіндік береді (11-кесте).

11-кесте

**Топырақтағы тотығу-тотықсыздану жүйелерінің KMnO4 және K2Cr2O7  реакцияларындағы бөлшектік құрамы**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 20°С-тағы реагент | Тотығу-тотықсыздану сыйымдылығы, мг-экв 100 г топырақ | |
| Күлгін түсті шым топы- рақтар | Қара топырақ |
| KMnO4 1 н  0,5 н  0,1 н | -  52  33 | 466  316  50 |
| K2Cr2O7 1 н  0,5 н  0,1 н | 445  138  23 | 466  316  66 |

*Тотығу-тотықсыздану буферлігі негізінен топырақтың тотығу-тотықсыздану* тепе-теңдігін бұзатын әртүрлі факторлардың әсерінен ТТҮ-ның өзгеруіне қарсы тұру қабілетімен түсіндіріледі. Ылғалдау, аэрация және температураның дәл сол жағдайларында генетикалық қасиеттермен ерекшеленетін топырақтар ТТҮ-нің өзгеруінің, тотықсыздану үдерістері дамуының әр түрлі «сәйкестігіне» ие.

Осылайша, артық ылғалдануы бар шым-күлгіндеу топырақтарда тотықсыздану үдерістері артық ылғалдану жағдайында ТТ-дың өзгеруіне төзімді болып табылатын қара және күрең топырақтарға қарағанда тезірек дамиды және керісінше бастапқы мәніне дейін біртіндеп кептіру арқылы потенциалын тез қалпына келтіреді. Топырақтың әртүрлі ТТ-буферлігі негізінен қарашірік мөлшері мен оның сапалық құрамының айырмашылығына, сондай-ақ темірдің силикатты емес түрлерінің мөлшері мен олардың гидратациялану дәрежесіндегі айырмашылықтармен байланысты.

Шым-күлгіндеу топырақтардың қара шірігінің аз болуы, қара шіріктің фульваттық сипаты, силикатты емес темір қосылыстарының жинақталуы осы топырақтардың артық ылғалдану кезіндегі ТТҮ-нің өзгеруі төмен буферліктің себебі болып табылады. Қара және күрең топырақтар үшін аз қозғалатын қарашіріктің гуматты түрі, темірдің минералды түрлерінің консервативтік сипаты тән. Сондықтан олардың артық ылғалдануы кезінде ТТҮ баяу өзгереді, яғни олар тотықсыздану үдерістерін дамытуда жоғары буферлікке ие.

*Топырақ рН-қа Eh-тың тәуелділігі*. Ережеге сәйкес, қышқыл ортада тотығу сілтілік жағдайларымен салыстырғанда Еһ жоғары мәндерінде жүреді, яғни топырақта рН мәні жоғары болған сайын, әртүрлі элементтер қосылыстарының тотықсызданған түрлері басқа жағдайларда соншалықты төмен болады. Топырақтың қышқылдануы кері реакцияны - тотығудың ең төменгі дәрежесімен сипатталатын қосылыстардың жинақталуын тудыруы қажет.

Әртүрлі рН мәндері бар ортада тотығу-тотықсыздану жағдайының болжамды мәндерін алу үшін, шарттылығын ескере отырып сутек потенциалы (rH2) түсінігін жиі пайдаланады:

rH2 = + 2рН

rН2 сутек потенциалы молекулалық сутек концентрациясының теріс логарифмі болып табылады. rН2 27-ден жоғары мәні тотығу үдерістерінің басымдылығын сипаттайды. Топырақта тотықсыздану ортасын құруда rН2  22-25 мәндері аралығында өзгереді; тотықсыздану үдерістерінің қарқынды дамуында оның мәні 20-дан төмен болады.

*Топырақтың тотығу-тотықсыздану күйі.* Eh мәні әртүрлі топырақта және топырақ қабаттарында әдетте 100-750 мВ аралығында болады, кейде теріс мәндерге түседі. Топырақтар ТТ күйіне қарай үлкен 2 топқа бөлінеді:1) тотығу жағдайы басым және 2) тотықсыздану жағдайлары басым.

Тотығу жағдайлары басым топқа Еһ мәні өте тар шекте өзгеретін аморфтық топырақтардың басым көпшілігі жатады. Әдеттегі ылғалдандыру режимінде орналасқан осы топтың топырақтары үшін келесі орташа Еһ (мВ) мәндері тән:

- шым-күлгіндеу және сортаң топырақтары үшін 450-600;

- орманды сұр топырақ, қара топырақ және сұр топырақ үшін 500-650.

Шамадан тыс ылғалдылық кезінде, осы топырақтардың потенциалы, әсіресе қарашірік қабаттарында 350-250 мВ дейін төмендеуі мүмкін. Жай вегетативті суару кезінде суармалы қара топырақта ТТҮ (600-650-ден 400-300 мВ-қа дейін) төмендеуі мүмкін, бірақ ол қысқа мерзімді және бірнеше сағат ішінде немесе топырақты суарғаннан кейін Еһ мәні 1-2 күн ішінде өзінің бұрынғы мәніне жетеді.

Тотықсыздану жағдайлары басым топқа жартылай гидроморфтық және гидроморфтық топырақ, яғни жер асты суларына (шалғынды, жайылмалы, батпақты және күріш дақылдарында су тасқыны арқылы суарылатын су қоймалары мен су басқан топырақ) жақын жерлердегі топырақ жатады. Шалғынды және жайылмалы топырақтарда 450-ден 300 мВ-қа дейін ТТҮ-ның ауытқуы байқалады. ТТҮ-ның ең төменгі мәндері төменгі қабатты аймақтары мен жер асты суларының аймақтарына тән (+ 100 ÷ -100 мВ). Батпақты топырақтар көбінесе Еһ-тің тұрақты төменгі (Еһ=-200) және одан төменгі мәндерімен сипатталады.

*Топырақтың ТТҮ-ның оның күйіне тәуелділігі*. Топырақтың ТТҮ өте динамикалық болып келеді. Ол қандай да бір немесе бірнеше факторларға емес, топырақтың барлық қасиеттерінің жиынтығына және ондағы өтетін үдерістердің динамикасына тәуелді. Тотығу-тотықсыздану үдерістерінің қарқындылығын және бағытын анықтайтын негізгі шарт - ылғалдылық пен аэрация режимдері және микробиологиялық әрекетінің қарқындылығы болып табылады.

Топырақтың ылғалдану дәрежесінің ТТ жағдайына әсер етуінің негізгі ерекшелігі топырақ ылғалдылығының динамикасы оның аэрациясымен, яғни ТТ үдерісінің дамуын анықтайтын маңызды фактордың динамикасымен – топырақ ерітіндісіндегі және топырақ ауасындағы еркін оттек концентрациясымен тығыз байланыста болуымен анықталады. Сондай-ақ топырақ ылғалдылығының мөлшері оттекті тұтыну жылдамдығын анықтайтын микробиологиялық үдерістердің қарқындылығына тікелей әсер етеді. Сонымен қатар, топырақтың ылғалдылығын жоғарылату топырақтың ТТҮ-на тікелей немесе жанама әсер ететін әр түрлі органикалық және минералды қосылыстардың жылжымалы күйге көшуіне ықпал етеді.

Топырақ ылғалдылығының жоғарылауы немесе оның тығыздалуы нәтижесінде, жер бетінде қыртыс қалыптасуына және атмосфералық ауамен қалыпты газ алмасуына кедергі келтіретін басқа себептерге байланысты аэрацияның нашарлауы, сондай-ақ топырақтың ТТҮ-ның төмендеуіне әкеледі.

Топырақтағы ауа алмасу негізінен аэрацияның кеуектілігі арқылы анықталады. ТТҮ елеулі өзгерістерге ұшырамаған қалыпты ауа алмасу аэрация кеуектілігі 20% болғанда қамтамасыз етіледі. Аэрацияның кеуектілігін 10% -ға немесе одан да төмендеуі топыраққа оттектің түсуін күрт бұзады, бұл оның ТТҮ-ның тез төмендеуін тудыратын диффузия жылдамдығын бәсеңдетеді. Шамамен, топырақтың қара шірік қабаттары үшін тотыққан күйден тотықсызданған күйге ауысу кезіндегі топырақ ауасындағы оттек мөлшерін 2,5-5% деп қабылданған.

Температура көрсеткіші топырақтың ТТҮ-на тікелей әсер етуімен қатар жоғары дәрежеде биологиялық үдерістердің қарқындылығын күшейте немесе төмендете отырып жанама әсер етеді. ТТҮ-ның төмендеуі әдетте топырақтың қара шірік қабаттарында жоғары температурада (20-30ºС) және топырақтың ылғалдылық интервалында ең төмен ылғалдылықтан жоғары ылғалдылыққа дейін байқалады. Мұндай жағдайларда микробиологиялық белсенділіктің жоғарылауы байқалады, ол оттекті сіңіру және микроорганизмдердің тіршілік әрекетінен алынған өнімдердің – тотықсызданған қосылыстардың жинақталуымен бірге жүреді.

**1.11.Өсімдіктердің әр түрлі өсу кезеңдерінде қоректік заттарды сіңіруі. Қоректік заттардың ауылшаруашылық өнімдерімен шығымы**

Өсімдіктер қоректік элементтерді сіңіруіне байланысты айтарлықтай өзгереді. Бір немесе басқа қоректік элементтің сіңіру кезеңдерін жауапты және мейлінше көп пайдалану деп 2-ге бөледі. Жауапты кезең – қоректік ортада қандай да бір элементтің жетіспеуі өсімдіктердің өсуіне айрықша теріс әсер етеді және осы элементпен кейін қамтамасыз етсе де, жағдайды толықтай түзете алмайды.

Фосфор және азотқа қатысты ауылшауашылық дақылдары үшін жауапты кезең – көктегеннен кейінгі алғашқы 10-15 күн. Сонымен қатар, өсімдіктердің бастапқы даму кезеңдерінде калий қатты жетіспесе, өнімді айтарлықтай төмендетеді. Алайда, калий тыңайтқыштарын кейін енгізсе, өнімділікті едәуір жоғарылатуға мүмкіндік береді. Осы кезеңде фосфор немесе азот жетіспесе, кейін орнын толтыра алмайды.

Далалық жағдайларда жауапты кезең минералды қоректенуге қатысты, әдетте топырақтың органикалық заттарын минералдаушы микроорганизмдердің төмен белсенділігімен сай келеді. Ол ерте көктемде ауа райының төмен температурасы топырақтың микробиологиялық қызметін тежеген кезде байқалады.

Өсімдіктер қоректенуінің мейлінше көп пайдалану кезеңі деп қоректік элементтің орташа тәуліктік тұтынуы өз максимумына жеткен кезең аталады. Бұл период өсімдіктер дамуының соңғы кезеңдеріне сәйкес келеді. Көп жағдайда ол құрғақ массаның көбірек жиналу кезеңімен сәйкес келеді, дегенмен тура пропорционалды бола бермейді. Жас өсімдіктерде қоректік заттардың түсуі әрқашан құрғақ массаның жиналуынан асып түседі.

Сондықтан өсімдіктер кеш даму кезеңіне қарағанда, жас кезінде құрғақ зат ретінде көбірек азот, фосфор, калий және басқа да қоректік элементтерді қабылдайды. Мысал ретінде жүгеріге қоректік заттардың түсу динамикасын алайық (12-кесте).

12-кесте

**Жүгері үшін құрғақ заттар мен қоректік элементтер жиналуының динамикасы, максималдыдан % түрінде**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Даму кезеңдері | Құрғақ зат | N | P2O5 | K2O |
| 9-10 жапырақ  Шашақ түсуі  Гүлдену  Сүттік жетілу  Балауыздану  Толық жетілу | 1  24  35  80  100  94 | 4  44  61  89  100  93 | 3  33  61  88  94  100 | 4  69  79  95  100  82 |

Өсімдіктер қатарында қоректену кезеңі вегетация кезеңінен едәуір қысқа болады (кендір, зығыр және көп астық дақылдары). Басқаларында созылған және соңғысымен сәйкес келеді (қант қызылшасы, картоп, орамжапырақ және басқалары). Өсімдіктердің қоректенуін, олардың биологиялық ерекшеліктерін есепке алумен, өсу кезеңдері бойынша реттеуге болады, ол өнімнің мөлшерін және сапасын қалыптастыруға мүмкіндік береді.

Өсімдіктер қоректенуінің кезеңділігі тыңайтқыштарды бөліп қолданудың негіздемесін құрайды (топырақтың түрлі уақытта және түрлі қабаттарына). Тыңайтқыштарды топырақтың бір қабатына бір реттік енгізуде олардың потенциалды мүмкіндіктерін әрқашан толық қолдануға қол жеткізу мүмкін емес. Сондықтан, далалық жағдайларда өсімдіктер қоректенуінің дұрыс жүйесі негізгі тыңайтқыш (15-25 см тереңдікке), егіс кезінде (3-10 см) және кейде тамырлы, тамырлы емес қоректендіруді үйлестіруді қарастырады.

*Қоректік заттардың ауылшаруашылық өнімдерімен шығымы.* Бір топырақтан әр түрлі өсімдіктер қоректік заттардың тек біркелкі емес мөлшерін ғана емес, сондай-ақ әр түрлі қатынаста қабылдайды. Өсімдіктердің түр-тұқымдық және сұрыптық ерекшеліктерінен басқа, қоректік заттарды сіңіруде топырақ-климат жағдайлары маңызды рөл атқарады. Дақылдардың қоректік заттарды қажет етуі туралы деректер жалпы өнім шығымымен немесе қосымша өнімнің сәйкес мөлшерін қоса есептегендегі негізгі өнім бірлігімен сипатталады (сабан, сабақ). Өсімдіктерде минералды қоректік элементтердің жиналуы пісіп жетілудің басында максимумға жетеді. Бұл «қоректік заттардың өсімдіктерге қажеттілігі» түсінігіне сай келеді. Соңғы даму кезеңдерінде жапырақтардың түсуі, заттардың тамыр жүйесінен топыраққа кетуі нәтижесінде қоректік элементтердің шығыны орын алады. Қоректік заттардың биологиялық шығымын шаруашылық шығымнан айыра білу қажет.

*Биологиялық шығым* – өнімнің (дән + сабан + аңыздық тамырлы қалдықтар, сонымен қатар бірен-саран топыраққа қайтарылған қоректік заттар) биологиялық массасын құру үшін өсімдіктермен тұтынылатын қоректік заттардың мөлшері. Биологиялық шығым шаруашылық және қалдық шығым деп бөлінеді.

Шаруашылық шығым жинау кезінде егістен алып кетілетін өнімнің тауарлық бөлігін құрайтын қоректік заттар мөлшері болып табылады (мысалы, дән және сабан, тамыржеміс және сабақ). Егер өнімнің тауарлық емес бөлігін (сабан немесе сабағы) егісте қалдырса, оның құрамындағы қоректі заттарды шаруашылық әкетілуде ескермейді.

Шығымның қалдық бөлігін егісте аңыздық-тамырлы қалдықтар, түскен жапырақтар түрінде егісте қалған қоректік заттар, дән шығыны, сонымен қатар тамырдан топыраққа өткен қоректік заттардың кейбір мөлшері құрайды. Жиі ауылшаруашылық дақылдары өнімінің шаруашылық бөлігіндегі N, Р2О5 және К2О шамаланған мөлшерін қолданады, биологиялық шығымнан % түрінде.

Қалдық шығым минералдау нәтижесінде басқа дақылдарға әсер еткеннен кейін, тәжірибелік мақсатта қоректік заттардың өсімдікке қажеттілігін жиі қосалқы өнімнің сәйкес мөлшерін ескере отырып, негізгі өнімнің 1 т есептегендегі шаруашылық шығыммен сипаттайды және оны тыңайтқыштарды енгізу нормасын анықтауда қолданады. Кейбір дақылдардың бірлік өнімдегі N, Р2О5 және К2О шамаланған шығымы бар.

Дәнді дақылдарға қоректік заттарды мынадай қатынаста қолданады: (N:Р2О5:К2О) 2,5-3,0:1:2,2-3,0; сүрлемде 2,1-2,7:1:3,3-3,8; көкөністе 2,0-2,9:1:4,2-4,7. Демек, сүрлем және көкөністі дақылдар дәнді дақылдарға қарағанда калийді қарқындырақ қолданады, бірақ азотты, әсіресе калийді картоп, жемдік тамыржемістер және қант қызылшасына қарағанда азырақ тұтынады.

Негізгі өнім (қосалқы өнімді есептегенде) бірлігінде қоректік заттардың шығыны тұрақты шама болып табылмайды. Ол топырақ-климат жағдайлары, сұрып, өнім мөлшеріне, қолданатын тыңайтқыштар деңгейіне, суаруға байланысты айтарлықтай өзгеруі (1,5 есеге дейін және одан көбірек) мүмкін.

**1.12. Топырақ құрамынан қоректік заттарды пайдалану коэффициентін анықтау**

Өсімдіктер топырақтан қоректік элементтердің жылжымалы түрінің қорын толық пайдаланбайды. Өйткені олардың шамалы бөлігі физикалық-химиялық, биологиялық құбылыстардың нәтижесінде топырақта қиын еритін қосылыстар түзеді немесе алмаспайтын түрге ауысады, шамалы бөлігі тамыр жүйесі орналасқан қабаттан төменгі қабатқа шайылады, біраз бөлігін микроорганимдер пайдаланады. Сондықтан тыңайтқыш мөлшерін белгілегенде оның қанша мөлшерін өсімдіктің пайдаланатынын білу керек. Өсімдіктің топырақ құрамындағы қоректік заттарды пайдалану коэффициентін мына формуламен анықтайды:

К =

мұнда а – тыңайтқыш берілмеген топырақтан өніммен кететін қоректік зат мөлшері, кг; b – топырақтың белгілі қабатындағы қоректік заттың жылжымалы түрінің жалпы қоры, кг/га.

Қоректік элементтің мөлшеріне (кг/га) жыртылған қабатта (әдетте 0-20 см) картограмма бойынша (мг/100 г топырақ ) қайта есептеу коэффициентін көбейту арқылы анықтайды. Мысалы, 10 мг Р2О5/100 г топырақ ∙30 = 300 кг/га Р2О5.

Топырақтың құнарлылығы және қышқылдылығы, ауа райы мен агротехниканың деңгейлерінің т.б. өзгерістердің әсерінен топырақ құрамындағы қоректік заттардың жылжымалы түрлерінің пайдалану коэффициенті өзгеруі мүмкін. Бұл пайдалану коэффициентін тыңайтқыштардың есептік мөлшерін есептеуге қолдануда қиындық тудырады.

Топырақтың мүмкін түрінде қоректік элементтің құрамы қаншалықты жоғары болса, онда өсімдіктің пайдалану коэффициенті соншалықты төмен болады. Топыраққа органикалық, минералды тыңайтқыштарды және ізбесті енгізсе, қоректік заттардың жылжымалылығы мен өсімдіктің пайдалану коэфициенті өседі. Суарудың әсері жақсы болады. Бұл жағдайда пайдалану коэффициенті 1,5- 2 есе өсуі мүмкін. Топырақты, агротехника деңгейін өңдеу осы коэффициенттердің өлшеміне әсер етеді. Мысалы, таза буда қарашіріктің жылдық қарқындылығы дәнді- дақылдармен айналысатын топырақтарға қарағанда 3- 5 есе жоғары.Мұның нәтижесінде таза буда әр түрлі топырақтар 240 кг/га – ға дейін жинақталады, түбірлі қабатта минералды азот 0- 60 см болып, топырақтың құнарлығы және өнімділігі, қоректік заттардың пайдалану коэффициенті жоғарылайды.

Коэффициент шарттылығы топырақтың тек жыртылған қабатындағы қоректік элементтің мөлшеріне ғана есептелуімен түсіндіріледі. Өсімдік те қоректік заттарды біршама тереңірек қабаттан алады.

Топырақтың берілген түрі үшін әрбір жалпыға ортақ агрохимиялық талдау әдісінде фосфордың және калийдің қозғалмалы формасын анықтауда өздерінің топырақтағы қоректік заттардың пайдалану коэфициенті болуы керек. Топырақтарды қышқылдану дәрежесі мен қоректік заттардың құрамы бойынша топтастыру маңызды орын алады(13- кесте)

*13-кесте*

**Қоректік заттардың құрамы бойынша топырақты топтастыру, мг/100 г топырақ**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Топырақтағы фосфор және калийдің жылжымалы түрлерінің құрамы | Р2О5 | | К2О | |
| Чириков бойынша | Мачигин  бойынша | Чириков бойынша | Мачигин  бойынша |
| Өте төмен  Төмен  Орташа  Орташадан артық  Жоғары  Өте жоғары | ≤2,0  2,1-5,0  5,1-10,0  10,1-15,0  15,1-20,0  >20,0 | ≤1,0  1,1-1,5  1,6-3,0  3,1-4,5  4,6-6,0  >6,0 | ≤2,0  2,1-4,0  4,1-8,0  8,1-12,0  12,1-18,0  >18,0 | ≤5,0  5,1-10,0  10,1-20,0  20,1-30,0  30,1-40,0  >40,0 |

Органикалық және минералды тыңайтқыштардан өсімдіктердің қоректік заттарды сіңіруі, минералды тыңайтқыштар: азотты, фосфорлы, калийлі, күрделі. Органикалық тыңайтқыштар: көң, садыра, сабан, торф, құс саңғырығы, нәжіс, қорда, шірік тұнба, шаруашылық қалдықтары, жасыл тыңайтқыштар.

Азот тыңайтқыштарындағы элементтер құрамы: NaNO3 – (N – 15-16%, Na – 26%); Ca(NO3)2 – (N – 13-15%); (NH4)2SO4 – (N – 20,5-21%); NH4Cl – (N – 24-25%, Cl – 66,6%); NH4NO3 – (N – 34,6%); СO(NH2)2 – (N – 46%). Фосфор тыңайтқыштарындағы элементтер құрамы: 14-22%‒суперфосфат , 40-43%‒қос суперфосфат, 25-35%‒преципитат. Калий тыңайтқыштарындағы элементтер құрамы:: KCl – (K – 53,7-60%); сильвинит (KCl+NaCl) – K2O – 12-15%, NaCl -75-80%.

Ірі қара малдың құрғақ қиының әрбір тоннасында 20 кг-ға жуық азот-10, фосфор (Р2О5)-10, калий (К2О) және басқа да қосылыстар бар. Шірінді көңде (ылғалдылығы 75%) 0,5% - азот, 0,25 – фосфор, 0,60 – калий бар.

Тыңайтқыштардан қоректік заттарды пайдалану коэффициенті ,өнімділікті арттыру үшін қолданылатын тыңайтқыштарды қоректік элементпен енгізудің жалпы мөлшерінен өсімдіктердің қанша мөлщеріне қолданатынын көрсетеді. Көбінесе, бұл коэффициент (K,%)- тыңайтқышты және бақылау (тыңайтқышсыз) нұсқаларының тәжірибесінде берілген элементтің өніммен бірге шығарылуының тыңайтқышпен топыраққа енгізілген қоректік заттардың мөлшеріне қатынасы болып табылатын- айырымдық әдіспен анықталады.

К = ∙100,

мұндағы, Ву ‒ тыңайтылған аумақтағы қоректік заттардың өніммен шығарылуы, кг/га; В0 ‒ бақылау аумағындағы (тыңайтылмаған) қоректік заттардың өніммен шығарылуы, кг/га; С ‒ тыңайтқышпен енгізілген, қоректік заттардың мөлшері, кг/га.

Өсімдіктердің тыңайтқыштардан қандай да бір қоректік заттарын қолдану коэффицентін, тыңайтқышсыз енгізу нұсқасының тәжірибесімен (абсолютті бақылау) салыстырғанда тыңайтқыштарды басқа да қоректік заттармен енгізу арқылы анықтау дұрысырақ. Оны нақты айқындау тек изотопты әдіспен ғана жүзеге асырылады.

Тыңайтқыштардан қоректік заттарды пайдалану коэффициенттері мынадай жағдайда төмендейді: қолданылатын тыңайтқыштардың мөлшерлерінің жоғарылауы, осы элементтің топырақтағы мөлшері жоғарылауы, топырақ қышқылдылығының артуынан, тыңайтқыштарды жергілікті жерге қарағанда біркелкі шашпаудан.

**Бақылау сұрақтары және тапсырмалар:**

1. Ауылшаруашылық дақылдарының қажеттіліктерін тыңайтқыштарда анықтаудың физиологиялық негізі қандай?
2. Өсімдікке қоректік заттардың жауапты және мейлінше көп пайдалану аралықта енуі қалай түсіндіріледі?
3. Қоректік заттардың биологиялық және шаруашылық шығыны дегеніміз не?
4. Негізгі ауылшаруашылық дақылдарының өнім бірлігіндегі азот, Р2О5 және К2О шығыны қандай?
5. Өсімдіктердің топырақтан қоректік заттарды қолдануына не әсер етеді?
6. Әр түрлі топырақ түрлеріндегі жылжымалы азот, фосфор, калийді ауыл шаруашылығы дақылдарымен пайдаланудың орташа коэффициентін атаңыздар?
7. Өсімдіктердің минералды тыңайтқыштардан қоректік заттарды пайдаланудың орташа коэффициенті қандай?
8. Тыңайтқыштардан және топырақтан қоректік заттарды пайдалану коэффицентін қалай анықтауға болады?

**Пайдаланылған әдебиеттер**

1 Муравин Э.А., Ромадина Л.В., Литвинский В.А. Агрохимия – М. Изд. Центр «Академия» 2016

2.Агрохимия (под ред. Минеева В.Г.) - М., 2004

3. Минеев В.Г. История развития агрохимии в России и за рубежом (в 2 томах). – М., 2005

4. Малимбаева А.Ж. Применение удобрений в интенсивном земледелии. Алматы, 2011

5.Агрохимия: Учебник для вузов / Под ред. Б.А.Ягодина. – М., 1989. – 655 б.

6.Почвоведение в 2 частях (Часть 1.Почва и почвообразование) / под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 б.

7.Практикум по агрохимии / Под ред. Ягодина Б.А. – М.: Агропромиздат. – 1987. – 512 б.

**1.13. Минералды тыңайтқыштардың тиімділігіне әртүрлі факторлардың әсері. Тыңайтқыштар және оны енгізудің тәсілі**

***Т****опырақты-климаттық жағдайлар*. Шалғынды-орман, орманды-дала аймақтарының күлгін түсті шым топырақ және тоғайлы-орман топырақтарында, сондай-ақ солтүстік және батыс өңірлердегі орман-далалы, суармалы егіншіліктің барлық топырақтарында тұзды, қопсытылған аймақтарында азотты тыңайтқыштардың әсері айқын көрінеді. Нашар және құрамы бай қарашірік азотты тыңайтқыштар ТМД елдерінің еуропалық бөлігіндегі дала аймағының оңтүстігі мен шығысында, ылғалдың жеткіліксіздігінен әлсіз және азырақ әсер етеді. Фосфор және калий мөлшері аз топырақта, азотты тыңайтқыштардың тиімділігінің төмендеуі байқалады.

Әдетте, фосфор тыңайтқыштарының өнімділігіне ең көп әсер ететін қасиет: оңтүстіктің жергілікті, қарапайым қарашірік топырақтары және қара-қоңыр мен сұр топырақтарға тән. Бұл дегеніміз, жылжымалы фосфордың мөлшері орманды-дала, дала, құрғақ дала, жартылай шөлді және шөл аймақтарында аз екенінің айғағы. Шалғынды-орман аймағының топырақтарында фосфордың үлкен тапшылығы болғандықтан, фосфор тыңайтқыштарын жеткілікті дәрежеде азотпен қамтамасыз ету әсері жоғары болып келеді.

Калий тыңайтқыштарының әсері механикалық композицияда (құмды және құмды-сазды) құм дауытты-күлденген, сондай-ақ шымтезек-батпақты және жайылма топырақтарда айқын көрінеді. Әдетте, орташа құмды, ауыр сазды және сазды топырақтар калиймен жақсы қамтамасыз етілген. Калий тыңайтқыштарының ең аз тиімділігі жылжымалы калиймен жақсы қамтамасыз етілген: қарашіріктерде, қара-қоңыр, қоңыр топырақтарда және сұр топырақтарда байқалады.

Тыңайтқыштарды пайдаланған кезде ағымдағы және алдыңғы жылдардағы ауа райы жағдайларын ескеру қажет. Осылайша, күзгі жауын-шашынның жеткіліксіз мөлшерімен азот тыңайтқыштарының тиімділігі төмендейді және келесі жылы фосфорлы тыңайтқыштардың рөлі артады. Егер күзде жауын-шашын мөлшері көп болса, келесі жылы азот тыңайтқыштарының тиімділігі артады. Артық ылғалдылық жағдайында өсімдіктер калийді қатты қажет етсе, ал қысқа мерзімді көктемдік суықта – фосфорды қажет етеді. Тыңайтқыштар (әсіресе органикалық) шығымдылық бірлігін қалыптастыру үшін суды тұтынуды 10-20% -ға азайтады және құрғақшылықтың зиянды әсерлерін азайтады. Өз кезегінде, топырақты суару немесе ылғалдандыру тыңайтқыштарды анағұрлым тиімді пайдалануға мүмкіндік береді.

Шөлейтті аймақтарда жиі жағдайда топыраққа бір ғана фосфордан тұратын тыңайтқыш енгізумен шектеледі.

Өсімдіктің өсуінінің бастапқы кезеңінде төмен температураның болуы азотты және фосфорлы қоректендіру кезінде барынша теріс әсерін тигізеді. Шамадан тыс температураның жоғары болуы да өсімдіктерге элементтерді сіңіру шамасын азайтуға ықпал етеді. Тыңайтқыштардың тиімділігіне топырақтың микробиологиялық белсенділігі, егін айналымы да әсер етеді.

Егістік айналымы белгілі бір реттілікпен дақылдарды біріктіріп, тыңайтқыштардың қолданылуының тиімділігіне әсер етпей қоймайды. Топырақтағы тыңайтқыштардың қоректік зат ретінде барынша толық пайдаланылуына байланысты, егістік айналымының қолданылу тиімділігі бастапқы дақылдардың қолданылу тиімділігінен айтарлықтай жоғары.

Тыңайтқыштар жүйесін дайындау келесі тәртіпте жүзеге асырылады.

1. Әр саладағы егін айналымын немесе дақылдарды жылдар бойынша кезектестіруді анықтайды. Жеке егістік айналымдар мен егістік алқабындағы жылдар бойынша дақылдарының өнімділік деңгейін, сондай-ақ егістік айналымының сол жылдағы игерілу өнімділігінің анықтайды. Осының бәрі тұтастай алғанда шаруашылық бойынша көрсеткіштермен байланыстырылуы керек.
2. Әрбір егістік айналымы бойынша әктасқа немесе гипсқа мұқтаж қышқыл немесе сортаңданған топырақтардың ауданын анықтайды. Орта есеппен әр бір егістік алқабындағы айналымдары және орташа барлық егістік айналымдары үшін қажетті фосфор және калийдің жылжымалы түрлерін есептейді. Шаруа қожалығында сортаңданған топырақ болса, онда гипс қолдану орны және дақылдардың биологиялық ерекшеліктерін ескере отырып, олардың енгізілген мерзімі сияқты нормалар анықталады. Жыл сайын, егістік айналымының бірден бастап бірнеше аумақтарын гипстеуді, қажет болған жағдайда жоспарлайды.
3. Минералды тыңайтқыштардың жекелей дақылдарға бөлінуін жоспарланған өнім шамасына немесе 1 га егістік айналымының минералды тыңайтқыштармен қамтамасыз етілуіне байланысты жүргізеді.

Егістік айналымы - топырақ құнарлылығын және агроценоздардың өнімділігін қамтамасыз етуге ықпал ететін ауылшаруашылық дақылдарының егістік аумақтары мен плантациялардағы егіндердің ұтымды ауысуы. Жиі мелиоративтік іс-шараларымен (ұрықтандыру, суару, құрғату) жүреді.

Ауылшаруашылық дақылдарының, жоспарланған өніміне байланысты, егістік айналымына минералды тыңайтқыштарды бөлу. Бұл жағдайда екі ықтимал нұсқау туындайды:

- егістік айналымы игерілген немесе игерілмеген, бірақ жоспарланған өнім деңгейін алуға байланысты, егістік аумағының агрохимиялық көрсеткіштері айтарлықтай өзгеріп отырады;

- егістік айналымы игерілген, егістік аумағы дақылданған және өңдеу (дақылдану) дәрежесі жақын.

Егістік айналымын игерместен бұрын ашық сұр-топырақтарда күздік бидайдың өнімділігі 7 ц / га-дан аспады, 10 рет толыққанды егістік айналымын игергеннен кейін өнімділік деңгейі 1 ротация 9,6 ц-ден, 5 ротация үшін 18,9 ц/га ұлғайды.

Күлгін түсті шым топырақ және сұр орманды топырақтардағы (14-кесте) қоректік элементтердің құрамына байланысты, егістік айналымы үшін қоректік заттардың берілген балансының нормативтері топырақтың басқа түрлеріне теориялық жағынан сай келеді.

14-кесте

**Күлгін түсті шым топырақ және сұр орманды топырақтардағы қоректік элементтердің құрамына байланысты, егістік айналымы үшін қоректік заттардың берілген балансының нормативтері**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Топырақ  класы | Фосфор мен калийдің жылжымалы формаларының топырақтағы құрамы | Егістік айналымына қоректік заттарды тыңайтқышпен ендіру шығымы, % | | |
| N | Р2О5 | К2О |
| 1-2  3  4  5  6 | Өте төмен және төмен  Орташа  Көтеріңкі  Жоғары  Өте жоғары | 120-130  120-130  110-120  100-110  80-100 | 200-250  170-200  140-170  100-140  70-100 | 130-150  110-130  80-100  60-80  40-60 |

Дегенмен, практикада егіншілікте олардан үлкен ауытқуларға жол беріледі. Бұл минералды тыңайтқыштардың, ең алдымен, жоғары қайтарымдылық (өнімділік) беретін жерлерде пайдаланылуымен түсіндіріледі. Сондықтан ылғалдың жеткіліксіз жерлерінде минералды тыңайтқыштардың тиімділігі төмен және шағын нормаларды енгізумен шектеледі де қоректік заттардың теріс балансы (ең алдымен азот пен калий бойынша) пайда болады.

Егістік айналымының тыңайтқыштар жүйесін жасағанда жиі жағдайда топырақтың негізгі түрлерінің қоректік элементтер балансы кестедегідей жасалады (15-кесте).

Егістік айналымының ротациясы үшін қоректік заттардың баланс шамасы, топырақ құнарлылығын реттеуге (оны белгілі бір деңгейде арттыру немесе сақтау) көмектеседі және агрохимикке жер ресурстарын пайдалануға саналы түрде жоспарлауға мүмкіндік береді.

15-кесте

**Әртүрлі топырақтағы қоректік заттардың шығын балансы,%**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Топырақ | N | Р2О5 | К2О |
| Күлгін түсті шым топырақ және сұр орманды топырақтар (жеткілікті ылғал аймағы)  Нашар қарашірік, әдеттегі және қарапайым қара топырақтар (тұрақсыз ылғалдандыру аймағы)  Қарапайым, оңтүстік қара топырағы және қара-қоңыр топырақтар (жеткіліксіз ылғал аймағы)  Оңтүстік қоңыр топырағы және қара-қоңыр топырақтар (суару арқылы) | 120-130  65-85  30-35  80-100 | 170-250  100-180  60-90  130-170 | 85-130  30-75  10-35  30-75 |

Бұл жағдайда, сонымен қатар, тыңайтқыштардың қоректік заттарын жыл бойынша бөлу коэффициенттерін (әдетте 3 жылдан аспайды) пайдаланылады. Бұл коэффициенттер тыңайтқыштардың қоректік заттарды пайдалану коэффицентінен туындайды (16-кесте). Қоректік элементтің әр шамасы 3 жыл ішінде 100% -ды құрайды.

16-кесте

**Тыңайтқыштардың қоректік заттарын бөлу коэффиценттері (Кp) және** **бұршақты аңыздық дақылдардың тамырындағы азот** **қалдықтары, %**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Қолданылу мерзімі | Органикалық тыңайтқыштар | | | Минералды тыңайтқыштар | | | Бұршақ тұқымының аңыздық тамырындағы азот қалдықтары |
| N | P2O5 | K2O | N | P2O5 | K2O |
| 1-ші  2-ші  3-ші  Барлығы | 40  40  20  100 | 65  25  10  100 | 80  20  -  100 | 100  -  -  100 | 55  30  15  100 | 70  30  -  100 | 50  30  20  100 |

Минералды және органикалық тыңайтқыштардың тиімділігі қышқыл топырақтар және гипстің сортаңдануында айтарлықтай артады.

*Тыңайтқыштар және оны енгізудің тәсілі*.Қолдану әдісі үздіксіз (шашыраңқы), жергілікті (ұяшықты, ошақты, қатарлы), жергілікті ленталы, резервтегі, жерасты, ауадан және тағы басқалар. Ендіру тәсілі - соқалар, культиваторлар, диск тартпасы және басқалар. Тыңайтқыштарды енгізу техникасы-негізгі тыңайтқыштарды, егістік тыңайтқыштарын және тыңайтқыштарды байыту үшін қолданылатын машиналар болып табылады.

Тыңайтқыштарды топыраққа енгізгенде, олар өсіп-өну кезеңінде өсімдіктер үшін ең қолжетімді, түбірлік жүйенің даму аймағында орналасуы, оның өсімін қамтамасыз етуге және топырақта минималды түрде бекітіліп енгізілуі тиіс. Терең, дымқыл шөгінді қабатқа енгізілген тыңайтқыштар өсімдіктердің өсу кезеңде өте жақсы пайдаланылады. Жеңіл топырақ үшін, ендіру тереңдігі ауыр топыраққа қарағанда тереңірек болуы керек.

Тыңайтқыштарды топыраққа қолдану кезінде қоректік заттардың топырақта диффузия нәтижесінде гравитациялық сулармен қайта таралуын, сондай-ақ кез-келген жағдайда шығындалуын ескеру қажет. Қоректік заттардың диффузиялық қозғалысы, әсіресе фосфор қосылыстары үшін өте әлсіз. Ең бастысы, тыңайтқыштағы қоректік заттардың топырақта судың түсіп, көтерілетін ағымдарымен қозғалысы есепке алынуы керек. Ең алдымен, нитраттардың шаймалануы нәтижесіндегі азоттың жоғалуына және қоршаған ортаны ластауға әкеліп соғатын азот тыңайтқыштарына қатысты болады. Ылғалды климаттық жағдайда нитратты азоттың (20 кг / га және одан да көп) маңызды шаймалауы тек жеңіл топырақтарда және булы егістік аумақтарында байқалады. Тыңайтылған топырақтарда азот мөлшері азаюынан, нитраттардың шаймалауы салдарынан азотты тыңайтқыштарды қолданудың орташа жылдамдығы әдетте төменірек.

Негізінен, ерте көктемде және кеш-күзгі кезеңдерде, егістік аумақтарында өсімдіктер болмаған кезде, нитраттардың шаймалауы болады.   
 Ыстық ауа райында, аудандарды суару жағдайында нитраттар судың капиллярлық ағынымен (булану нәтижесінде) жер бетіне көтеріледі және топырақтың жоғарғы құрғатушы қабатында жиналады. Сондықтан азоттық тыңайтқыштарды енгізу уақыты және аммиакты азоттың нитрификациялау үдерісінің қарқындылығына назар аудару керек. Топырақта нитраттардың едәуір мөлшерінің жинақталуы денитрификациялау нәтижесіндегі азоттың азаюына әкеліп соғады, ол қосылған шаманың 10-35% жетеді. Нитрат тыңайтқыштарындағы азот шығыны аммиак тыңайтқыштарына қарағанда әлдеқайда көп. Сондықтан, азот тыңайтқыштары қолданылған кезде, нитрификация қарқындылығын мүмкіндігінше азайту керек. Бұл жағдайда азоттық тыңайтқыштарды егістікке дейін енгізу мерзімі қаншалықты аз болса, азоттың жоғалуы соғұрлым аз болады.

Беттік қабатқа қатты аммоний және амидті тыңайтқыштарды немесе оларды майдалап енгізгенде, рН мәніне, тыңайтқыш мөлшеріне, топырақтың ылғалдылығының ұлғаюына байланысты аммиак жойылуы мүмкін. Егер беттік қабатқа аммоний нитратын және аммоний сульфатын қолданғанда аммиак шығыны әдетте 1-3% -дан аспаса, онда мочевинаның жоғары мөлшерін қолданған кезде шығындар енгізілген азот мөлшерінің 20-30% құрайды.

Сұйық аммоний тыңайтқыштарын қолданған кезде аммиак шығыны тереңдіктің ұлғаюымен, енгізумен және топырақтың ылғалдығымен кеми түседі. Құмды-сазды топырақта шығындар аммиак суы 10-12 см, ал сусыз аммиак 16 см тереңдікте іс-жүзінде байқалмайды, құмды-сазды топырақтың ең төменгі тереңдігінде аммиак суының минималды тереңдігі 7-8 см, ал сусыз аммиак 12-14 см енгізуді құрайды.

Фосфор тыңайтқыштары қолдану аймағында шоғырланған және тіпті жеңіл (құмды және құмды-сазды) топырақта өте нашар тасымалданады. Сондықтан түбір қабатынан фосфорды шаю ықтималдылығы аз.

Калийдің жұтылуы көбінесе алмасу жолымен жүреді және ол әсіресе біртекті байланысқан топырақтарда жақсы сақталады. Құмды және құмды-сазды топырақтарда оның шаймалануы мүмкін.

Топырақта фосфор мен калий тыңайтқыштарын тұрақтандыру үдерісі негізінен енгізілгеннен кейін бірден пайда болады (24 сағат ішінде) және бірінші айда аяқталады. Сонымен бірге фосфор калийге қарағанда әлдеқайда көп мөлшерде (50-70%) аз жылжымалы қосылыстарға өтеді. Фосфор құрамында көп мөлшерлі жартылай тотыққан темір және алюминий бар күлгін түсті шымтезек топырақтарға күшті бекітіледі. Монтмориллонит тобының минералдары бар топырақты калий күшті дәрежеде түзетеді. Калийдің гумусты және ізбесті күлгін түсті шымтезек топырақтарда бекітілуі күшейеді. Топырақтағы ылғалдылық тербелісі кезінде (баламалы кептіру және ылғалдандыру) калий тыңайтқыштарының бекітілуі айтарлықтай күшейеді, ал фосфорда өзгеріс орын алмайды. Айта кету керек, біртекті байланысқан топырақтарға калий және фосфор тыңайтқыштарын енгізу күзде және көктемде, ендіру кезеңіне дейін бірдей екенін атап өткен жөн. Ең алдымен, бұл, фосфорлы тыңайтқыштардың суда еритін ұнтақ және цитраттыеріткіш формаларына қатысты. Түйіршікті суперфосфатты отырғызуға жақын немесе отырғызу уақытында енгізу керек, сонда топыраққа фосфордың бекіту дәрежесі төмендейді. Түйіршікті суперфосфат фосфорды бекіту дәрежесін төмендететін ұнтақпен салыстырғанда топырақпен аз байланысты қамтамасыз етеді. Бірақ түйіршіктелген суперфосфат отырғызуға дейін ұзақ уақыт енгізілсе, онда түйіршік еріп, фосфордың топыраққа бекітілуі ұлғаяды.

Калий мен фосфорлы тыңайтқыштардың енгізуге дейінгі кішігірім ендірілуі топырақтың құрғақ қабатында қалий және фосфордың өте аз жылжымалылығына байланысты өсімдікке сіңірілмейді, нәтижесінде түбір жүйесі таяздалу пайда болғаннан кейін, ылғал іздеп тереңдей түседі. Осы тыңайтқыштарды культиватор-өсімдік қоректенуімен қосымша азық қорына енгізгеннен кейін, олар топырақтың жеткіліксіз ылғал қабатына түсіп, енгізуге қарағанда егуді себу арқылы жүргізгенде аздаған тиімділік береді. Сондықтан фосфор және қалийлі тыңайтқыштарын, олардың шағын бөлігін қоспағанда, өсімдіктің түбір жүйесі дамуының негізгі зонасында, егу кезінде соқаның алдынғы жағымен топырақтың ылғалды қабатына қатарлап отырғызылады.

Топырақтың механикалық құрамына, оның су режиміне және қолданған тыңайтқыштардың мөлшеріне қарай (азот тыңайтқыштарының қолданылатын мөлшерінің 1-10%) жыл сайын 1 гектардан 1-30кг азот, 0,4-60 кг -K2O, 8-360 -Ca, 3-90 -Mg, 4-60 -S, 100 кг дейін Cl және аз мөлшерде фосфор шаймалануы мүмкін.

Су эрозиясы жыл сайын топырақтың үлкен көлемін (10 тонна / га және одан да көп) алып тастай алады. Жылына 40 кг / га азот, 50-ге дейін фосфор, 3-1600-калий, 7-50-ден кальций, 230-ға дейін магний, 1,5-29-күкірт және 1450 кг-ға дейін органикалық заттар шайылады.

Қолда бар мәліметтерге сәйкес, тыңайтқыштардың дұрыс қолданылмауына байланысты, судың жалпы мөлшерінен 60% дейін нитрат, жер асты сулары мен резервуарларға түсе алады. Дегенмен, ғылыми негізделген тыңайтқыш жүйесі озық агротехникамен және еңбекті ұйымдастырудың прогрессивті нысандарымен үйлесімде тиісті сапалы шаруашылық дақылдардың жоғары өнімділігін алуға және қоршаған ортаның ластануына елеулі қаупі жоқ топырақтың құнарлылығын арттыруға мүмкіндік береді.

Негізгі (енгізуге дейінгі) тыңайту. Бұл әдіс, әсіресе өсімдіктің қоректік заттарды ең көп тұтынуының қарқынды өсу кезеңінде, өсімдіктердің өсіп келе жатқан кезеңінде қоректенуін қамтамасыз етеді. Негізгі тыңайтқышта жалпы мөлшердің көп бөлігін қоректік заттар құрайды. Оны күзде немесе көктемде әкелуге болады. Ол топырақ-климаттық жағдайларға, тыңайтқыштардың ерекшеліктеріне, шаруашылықта болуына және басқа да ұйымдық себептерге байланысты. Топыраққа тыңайтқыштарды ендіру құралдарына байланысты.

Терең отырғызу соқаның алдыңғы жағымен, содан кейін соқаның алдыңғы жағынсыз және ауыр диск тәрізді тырмамен қол жеткізуге болады. Бірдей тереңдікте топырақты тыңайтқышпен өңдеуде оралмалы культиватор әмбебап ланцетке қарағанда енгізуді жақсырақ қамтамасыз етеді. 10 см тереңдікпен, тыңайтқыштардың шамамен 80% топырақтың жоғарғы (0-5 см) кептіру қабатында қалады, бұл әсіресе фосфор мен калий тыңайтқыштары үшін қажет емес.

Негізгі тыңайтқышты қолданудың оңтайлы мерзімдерін таңдау, негізінен, топырақтың механикалық құрамы, тыңайтқыштардың ылғалдандыру шарттары мен қасиеттері арқылы анықталады. Азоттың қажетсіз жоғалтуын болдырмау үшін көктемде сары тұзды, сұр орман топырақтарында сіңірілетін және қара шірікті, қара топырақтарда артық және жеткілікті ылғалдылық жағдайында нитраттар мен аммиак-нитратты азоттық тыңайтқыштар енгізу керек. Бұл жағдайда оларды сепкенде көбінесе, культиватор қолданады. Нитрат азотының жауын-шашынмен топырақ бойына тез өтетінін ескере отырып, культиватормен терең енгізудің жоқтығы туралы үлкен алаңдаушылық болмайды. Аммиакты азот көктемгі кезеңде екі апта ішінде толықтай дерлік нитраттарға еркін айналып, атмосфералық жауын-шашын немесе суару суымен жолымен төменге оңай енеді.

Шаймалы емес режимде топыраққа жеткіліксіз ылғалдандыру аймақтарында (кәдімгі, типтік, оңтүстік қара топырақтары, қара-қоңыр топырақ) күзден бастап қысқа дейін азоттық тыңайтқыштарды енгізу ұсынылады. Көктемгі аз мөлшерлі енгізуде, олар топырақтың жылдам құрғататын қабатына түседі және әсіресе, жауын-шашын ұзақ уақытқа созылмаса олардың әсері азаяды.

Барлық жағдайларда фосфорлы тыңайтқыштарды тереңірек енгізу жағдайы, яғни, жырту үшін немесе көктемде оның айдалуы үшін жақсы. Калий тыңайтқыштарын көктемде ылғалды аймақтың (немесе суару) құмды және құмды саз топырақтарында қолданады. Басқа топырақтарда хлоры бар тыңайтқыштарды күзде себеді. Күзгі-көктемгі кезеңде хлор топырақтың жоғарғы қабаттарынан жауын-шашынмен жуылады және хлорофобтық дақылдарға теріс әсері анағұрлым аз болады.

Тыңайтқыштардың біркелкі қолданылуы 15-20% -дан аспауы керек. Негізгі тыңайтқышты кездейсоқ және жергілікті түрде қолдануға болады. Қазіргі уақытта жергілікті тыңайтқыштарды қолданудың келесі әдістері сынақтан өткізіледі – ленталы әдістердің әртүрлі тәсілдермен. Бұл әдістер-фосфор мен калий тыңайтқыштарын қосымша енгізу тәсілдері болып табылады.

**1.14. Іле Алатау бөктерінде қызылша мен картоп өсіру кезінде минералды тыңайтқыштардың мөлшерін анықтау тәсілдері**

Жоспарланған егістіктерде минералды тыңайтқыштардың мөлшерін анықтау (қарапайым баланс әдісі). Бұл әдісте топырақтан, тыңайтқыштардан және тамыр қалдықтарынан (әдетте бұршақ дақылдардан) қоректендіру коэффициенттерін ескере отырып, егістіктің негізгі өнімінің бірлігіне (1 т немесе 10 т-ға) арналған қоректендіретін заттар туралы деректерді пайдаланады. Жоспарланған егінді алу үшін топырақтың қоректік заттар жетіспейтін бөлігіне органикалық және минералдық тыңайтқыштарды енгізу арқылы толықтырылады.

Қазіргі зерттеушілер топырақтың құнарлығын ескере отырып алатын өнімді, топырақты құнарландыру жолдары туралы жалпы жоспар жасай алады. Бұрын жоспарланған егістік дақылдары нарықтық жағдайларды ескермеді, бірақ әрқашан барынша аз шығындалып көбірек өнім алуға бағытталды.

Жаңа қысқа ротационды ауыспалы егістіктер пайда болды (дәнді-көкөністі, көкөніс-шөпті және басқа да). Тыңайтқыштарды енгізу кезінде дозаны дәл есептеу талап етіледі, техникасын және оның жүргізу реттілігін қатаң сақтай отыра, оларды қабылдайтын өсімдіктердің түрлі кезеңдерде өсуі ескеріледі. Әртүрлі тыңайтқыштардың қолданылуы үшін қажетті бастапқы мәліметтер топырақтағы қоректік заттарды анықтау мазмұны болып табылады.

Іле Алатау бөктеріндегі қара-қоңыр топырақта картоп өсіру үшін қолайлы жағдай жасауға деген тәсілдер маңызды міндет болып саналады, өйткені олар минералды тыңайтқыштардың нормаларын ұтымды мөлшерде қолдануға мүмкіндік береді. Зерттеліп отырған Іле Алатау бөктеріндегі қара- қоңыр топырағының құрамын: 1,85 – 2,34%-гумус, 0,12-0,16%- жалпы фосфор, 2,31-2,58%- жалпы калий, 0,112-0,140%-жалпы азот құрайды. Аграрлық орталықтың картоп және көкөніс шаруашылығы Институтының тәжірибе аймағында орналасқан учаскесі топырақ құрамында артық және жоғары мөлшерде 33-46 мг/кг жылжымалы фосфор болуымен және жоғары деңгейде 400-500мг/кг алмасатын калийдің мөлшерімен сипатталады.

Өсімдік қоректенуі үшін топырақта осындай қолжетімді элементтер мөлшерінің болуы, өсіріліп отырған дақылдардың жоғары өнімді болуын қамтамасыз етеді. Бұл тұрғыда өңделген топыраққа суару және оған минералдық тыңайтқыштарды енгізу әдістері қолданылды. Картоп және көкөніс шаруашылығы Институтының мәліметтеріне сәйкес қысқа ротационды ауыспалы егістікте көкөніс дақылдарының өнімі (17-кесте), тәжірибенің әр түрлі нұсқаларында тыңайтқыштардың мөлшерінің жоғарлауына байланысты ұлғаюда.

Жоғарыда аталған өнімдерді алу үшін әр түрлі нұсқалар қолданылды. Тәжірибе сызбаларын белгілеу: Бақылау – стерниді тыңайтқыштарсыз жырту. Сабан (С) – сабан өнімі. 40 және 60 т/га–. Қи (Қ). 20– азот, 60– фосфор және 60 кг/га – калий.

Бұл дақылдарды дамыту шарты топырақты қоректік элементтермен жоғары дәрежеде қамтамасыз етуді міндеттейді. Егер дәнді дақылдар өсетін қабатта ауыспалы калий мөлшері топырақ деңгейінің 0-30 см құраса, топырақ артық және жоғары деңгейде осы элементпен қамтамасыз етіледі, ал көкөніс және өңделген дақылдардың топырақтары үшін бұл деңгей элементтің бұданда көп мөлшерде қолданылуымен сипатталады [2].

Іле Алатау бөктеріндегі қара-қоңыр топырақтарда картоп өсірудің оңтайлы жағдайын құру, топырақтың элементтермен қоректенуінің жан-жақты есепке алуын талап етеді. Бірінші кезекте бұл топырақтағы әрбір негізгі элементтің мөлшері, екіншісі –жоспарланған өніммен олардың шығуы. Үшіншісі – бұл топырақ пен тыңайтқыштардан оларды шығару коэффициент есебі.

17-кесте

**Тәжірибенің әр түрлі нұсқаларында қысқа ротациялық ауыспалы егістегі көкөніс дақылдарының өнімділігі, ц/га**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Тәжірибе нұсқалары | Қияр | Қырыққабат | Қызанақ | Пияз | Егістік айналымының өнімділігі | |
| ц/га | % |
| 1  2  3  4 | Бақылау  Сабан С  С+Н40+NPK  С+Н40+NPK  P  HCP | 182  195  220  229  5,1  18 | 242  260  325  300 | 280  295  320  355  6,4  29 | 260  295  356  345 | 964  1035  1221  1229 | 100  107  126  127 |

Осылайша, фосфордың көп мөлшерімен қамтамасыз етілген топырақ қара-қоңыр аумақтың құнарлығын арттыруға ықпал етеді. Олар жоғары өнім алу үшін, ауыспалы егістіктің көптеген дақылдарын өсіп-өнудің кез-келген кезеңінде суда еритін фосформен қамтамасыз етуге қабілетті. Бұл кезде минералды фосфорлы тыңайтқыштарды қолдану жарамсыз, өйткені оны өсімдіктерге пайдалану коэффициенті төмендейді. Дәл осы уақытта өнімділіктің ары қарай дамуын қамтамасыз ететін және дақылдардың сапасын арттыратын басқа тыңайтқыш түрлерін қолдану үшін оптималды жағдай туады.

Минералды тыңайтқыштардың енгізу мөлшерін алдын ала, олардан қоректік заттар ретінде қолданылу, қосылысқа айналу есептеулерімен жүргізеді.

Минералды тыңайтқыштардан қоректік заттарды пайдалану коэффициенті азот және калий үшін 60%-ға , ал фосфор үшін-30% - ға дейін асуы мүмкін. Азот, фосфор және басқа да элементтерді шамадан тыс топыраққа енгізу, өсімдік дақылдарының оларды толық пайдаланбауына және олардың бөліктерінің су қоймаларында шығарылуына алып келді.

Біздің бақылауымыз бойынша, фосфорлы тыңайтқыштардың ұзақ уақыт бойы шығару есебінсіз қолданылуы, оның топырақтың кейбір бөліктерінде жиналуына алып келеді. Шаруашылықтың кейбір аймақтарында фосформен қамтамасыз етілу деңгейі артылды (31-45мг) және оданда жоғары деңгейге (60мг/кг) көтерілді. Тыңайтқыштарды қолдану жүйесінің әдісімен топырақтың суармалы немесе жаңбырлы аймағында егістіктегі өнімді көбейтуге болады.

Мұндай тыңайтқыштарды, толыққанды, еліміздің оңтүстігінің суармалы аймақтарында көп қолданады. Әсіресе, өнімнің қосымша көбеюіне алып келетін көкөніс алуда тиімді қолданылады.

Орын ауысу есебінің және химиялық қосылыстардың топырақта және өсімдікте жиналуының баланстық есептеулері, оларды дәл бағалау мен сандық мөлшерін болжауға мүмкіндік береді. Бұл заттардың таралуы мен тәртібінің моделін жасауға мүмкіндік беретін химиялық қосылыстардың эмпирикалық немесе теориялық ортада есептеу жолымен концентрацияны сандық анықтау үдерісі. Ауыл шаруашылығында әрбір компоненттің концентрациясын тұтас анықтау мүмкін болмаған жағдайда, химиялық заттардың тәртібі мен таралуын модельдеуді жүргізу неғұрлым орынды болады.

Жоспарланған егістіктерде минералды тыңайтқыштардың мөлшерін анықтау (қарапайым баланс әдісі). Бұл әдісте топырақтан, тыңайтқыштардан және тамыр қалдықтарынан (әдетте бұршақ дақылдардан) қоректендіру коэффициенттерін ескере отырып, егістіктің негізгі өнімінің бірлігіне (1 т немесе 10 т-ға) арналған қоректендіретін заттар туралы деректерді пайдаланады. Қант қызылшасының тамырында K2O мүлдем құрғақ зат ретінде орташа мөлшері 1%, ал сабағында 3%-ды құрайды. Яғни 1 тонна абсолютті құрғақ өнім шамамен 40 кг калий қажет. Алайда, 1 т негізгі өнімдегі K2O мөлшерін есептегенде (жанама санымен сәйкес келетін) қантқызыл шасымен 6,7-7,5 кг шығарылады.

Картопта бұл көрсеткіштер бойынша абсолютті құрғақ затқа тиісінше – 2,4 және 3,7 % сай келсе, калий сәйкесінше 61 кг құрайды. Ал 1 т негізгі өнімдегі K2O мөлшерін есептегенде 7-9кг (жанама санымен сәйкес келетін) шығарылады.

Қант қызылшасының тауарлық өнімінен 30 т, қосымша өнімнен 20 т/га, калийдің жалпы шығарылымы 175кг/га құрайды. Картоп өсіру кезінде 20 т/га, қосалқы өнімде 12 т, калийдің жалпы шығыны 1 гектарга 200 кг құрайды. Жоспарланған егінді алу үшін топырақтың қоректік заттар жетіспейтін бөлігіне органикалық және минералдық тыңайтқыштарды енгізу арқылы толықтырылады. Тыңайтқыштар нормаларын есептеу үшін қолдануға болатын болжамды коэффициенттер 18-кестеде берілген.

Топырақтан оңай гидролизденетін азотты қолдану коэффициенті әдетте 0,2 (немесе 20% ), кейде 0,25-0,3 құрайды.Қарапайым элементарлы баланс әдісін нақты мысалда қарастырайық. Күлгін түсті шымтопырақ, орташа сазды топырақта 20 т/га картоп өнімін алу жоспарлануда [2]. Екі жылғы агрохимиялық картограмма бойынша 100 г топырақ құрамында P2O5‒5-10 мг және K2O‒8-12 мг болады. 30 т/га органикалық тыңайтқыштарды енгізілу бекітілмек.

Ауыспалы егістік буынында картоп өсіреді: арпа+көпжылдық шөптер, 1-ші жылғы пайдаланған шөптер, 2-ші жылғы пайдаланған шөптер, күздік бидай, картоп.

Бұл деректерді ескере отырып, картоп өнімділігі үшін минералды тыңайтқыштың қажетті жоспарланған нормасын анықтау керек.

18-кесте

**Өсімдіктердің топырақтан және тыңайтқыштардан қоректік заттарды пайдалану коэффициенті, %**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Дақылдар | Топырақтан (орташа және жоғары қоректік заттар болған кезде)\* | | 1-ші жылғы минералды тыңайтқыштардан | | | 1-ші жылғы органикалық тыңайтқыштардан | | |
|  | P2O5 | K2O | N | P2O5\*\* | K2О | N | P2O5 | K2O |
| Картоп  Қызылша | 5  5 | 20  10 | 60-70  50-60 | 20-25  15-20 | 50-70  50-60 | 20-25  20 | 30  20 | 50-60  50 |

\*Топырақтағы қоректік заттардың мөлшері аз болған жағдайда пайдалану коэффициенттері 1,5-2 есе өседі.

\*Суперфосфаттан Р2О5 -30-60 % енгізілуде қолданылады.

10т картоп түйнектері сабақпен бірге N‒60 кг, P2O5‒20 кг және K2O‒90 кг шығарады.

Қоректік заттарды топырақтан пайдалануды осылай анықтайды. Топырақ құрамының 100 г-да (картограмма бойынша) орта есеппен P2O5‒7 мг, K2O‒10 мг бар. Демек, 1 га-да егістік қабатынының құрамында P2O5‒210кг және K2O‒300 кг болады. Картоп топырақтан шамамен жылжымалы фосфорды-5 %-тей (10 кг P2O5) және калийді-20% (60 кг K2O) сіңіре алады.

Топырақтан азоттың қолданылуын анықтау қиын. Мұны азоттан кейін минимумда орналасқан элементпен азотты шығару бойынша анықтауға болады. Мәселен, күлгін түсті шым топырақ, орташа сазды топырақтың бірінші минимумында азот, екіншісінде – фосфор орналасқан. Топырақтан 10 кг фосфор, картоп өнімділігін - 5 т/га-ға (0,1 т түйнектер пен сабақтардағы P2O5 шығарылымы 0,2 кг құрайды) қамтамасыз ету үшін қолданылады. 5 т/га түйнектер өнімділігі үшін топырақтан 30 кг азот пайдаланылады, себебі 10 т түйнектер сабақтармен 60 кг азот шығарады.

Картоп топырақтан шамамен 20% немесе 30 кг жеңіл гидролизденетін азот пайдалана алады. Картоп бойынша минералды тыңайтқыштардың жылдық мөлшерлерінің бүкіл барысын есептеуді 19- кестеден көруге болады.

Тау етегіндегі табиғи жағдайлар тыңайтқыштарды егістікте, көкөніс дақылдары және бақшаларда, суармалы түр ретінде, сонымен қатар суарылмайтын жерде қолдануға мүмкіндік береді. Бұл ретте суармалы егіншіліктің экономикалық тиімділігі суарылмайтын егіншіліктен 5,2 есе жоғары.

19- кесте

**Картопқа қолданатын минералды тыңайтқыш мөлшерін есептеу**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Көрсеткіштер | N | P2O5 | K2O |
| * Жоспарланған егістіктердегі қоректік заттарды шығару, 20 т/га,кг * Минералды тыңайтқыштарды ерте енгізу салдары (N50P80K80), кг * Көпжылдық шөптердің тамыр қалдықтарына азоттың әсері, кг * Топырақтан қоректік заттарды қолдану, кг * 30т органикалық тыңайтқыштарға 1 га қоректік заттар шығарылады, кг * 1-жылдық енгізілген органикалық тыңайтқыштардан қоректік заттарды пайдалану коэффициенті, % * 1-ші жылы органикалық тыңайтқыштардан алынған қоректік заттар қолданылады, кг * Минералды тыңайтқыштардан қажет қоректік заттар, кг * 1-ші жылғы өсімдіктердің енгізілген минералды тыңайтқыштардан қоректік заттарды пайдалану коэффициенті, % * Пайдалану коэффицентін ескере отырып, минералды тыңайтқыштармен енгізу қажет, кг/га | 120  -  18  30  90  20  18  54  60  90 | 40  8  (10%)  -  10  45  30  13  9  20  45 | 180  16  (20%)  -  60  120  50  60  44  60  70 |

Жұмыста [3] ақшыл-қоңырқай топырақтағы қант қызылшасының азот-фосфорлы тыңайтқыштардың арақатынасы мен нормаларына тәуелділігіне байланысты өнімділігі келтірілген. Автор 575-600 ц/га реттіліктегі, 17% қанттылығымен, қант қызылшасының тамырын алу үшін фосфор құрамы аз мөлшердегі ақшыл-қоңырқай топырақтан N:P:K=1:1:1 қатынаста P2O5‒120 кг/га алу қажет деп ұсынады.

Әдеби мәлімет [4] бойынша жылжымалы фосфордың топырақтағы мөлшері негізінен төмен. 500-550 ц/га түйнек дақылдарының өнімділігі және қант қызылшасы сабағына сәйкес мөлшердегі егістік аймағындағы гектардан орташа есеппен сәйкес тамыр егіндерінен орташа есеппен 200 кг азот, 75 кг фосфор және 300 кг калий шығарылады.

Қордай ауданының «Алмалы» өндірістік шаруашылық аймағында сұр топырақты жерлерді суару кезінде құрамындағы қант мөлшері бойынша ерекшеленетін қант қызылшасының өнімі алынды. Қант қызылшасы біздің жағдайда 250-300 ц/га түйнек жемістерін береді. Тамыр жемістерінің құрамындағы қант мөлшері қыркүйек айының басында жинау кезінде 11%-ды құрайды.Кеш жиналған тамыр жемістерінің құрамында қант мөлшері 12,14,15,18 % жоғары болды. Ал, қазан айының соңында жиналған тамыр жемістеріндегі қант мөлшері 22%-ға жетті. Тамыр жемістерінің құрамындағы қант мөлшерінің жоғары пайызда болуы қызылшалардың ұзақ уақыт күн радиациясын алуына байланысты.

Қызылша егу қожалықтарына ауыспалы егістіктің мынандай сызбасы ұсынылады:

*Сегіз өрісті*. 1. Дәнді дақылдар (бидай, арпа немесе сұлы)+ жоңышқа; 2. 2-жылдық жоңышқа; 3. 3-жылдық жоңышқа; 4. Қант қызылшасы;5. Қант қызылшасы; 6. Күздік бидай + сидерат (жасыл тыңайтқыш); 7. Қант қызылшасы; 8. Жүгері; Ауспалы егістікті қант қызылшасымен қанықтыру – 37,5%.

*Тоғыз өрісті* 1. Дәнді дақылдар (бидай, арпа немесе сұлы)+ жоңышқа; 2. 2-жылдық жоңышқа; 3. 3-жылдық жоңышқа;4. Қант қызылшасы; 5. Қант қызылшасы; 6. Күздік бидай + сидерат (жасыл тыңайтқыш); 7. Қант қызылшасы; 8. Жүгері; 9. Күздік бидай+жоспарлау. Қант қызылшасының үлес салмағы-33,5%.

Аймақтарға бірнеше ауыспалы егістікке әртүрлі дақылдарды қолданудың келесі сызбасы беріледі. Алқа тұқымдасты дақылдардың көкөністі ауыспалы егістік үлес салмағы - 33% құрайды: 1. Алқа тұқымдастар (қызанақ, бұрыш); 2. Қияр; 3. Кеш егілген қырыққабат; 4. Бұршақ (жем); 5. Алқа тұқымдастар (қызанақ, картоп); 6. Тамыр жемістері, пияз. Алқа тұқымдасты дақылдардың көкөністі-картопты ауыспалы егістіктің үлес салмағы – 25% - ға: 1. 1-ші жылдық шөптер; 2. 2-ші жылдық шөптер; 3. Қызанақ ; 4. Қияр; 5. Қырыққабат; 6. Қызанақ; 7. Пияз, тамыр жемістері; 8. Дәнді дақылдардың көпжылдық шөптермен егілуі.

Алматы облысының барлық көкөніс-картопты және көкөністі ауыспалы егістік сызбаларында ең жақсы тыңайтқыштар орташа дозалы органо-минералды органикалық тыңайтқыштар (20-40 т/га) болып саналады. Әр түрлі типтегі және типтес топырақтар үшін минералды тыңайтқыштардың сәйкес мөлшері 20-кестеде берілген.

Бұл тыңайтқыштар қоректік элементтермен топырақтарды орташа байытуға арналған, сондықтан топыраққа тыңайтқышты енгізбес бұрын аймақты агрохимиялық картограммамен анықтап және тыңайтқыш мөлшерін диффренциалдау керек.

Тыңайтқыштарды қолдану жоспарын құра отыра, бірнеше заттарды ескеру керек.

20-кесте

**Алматы облысының картопты және көкөніс-бақша дақылдарына (200-350ц/га егістіктерде) қолданылатын минералды тыңайтқыштардың сәйкес мөлшері (Ц/га стандартты тыңайтқыш)**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Дақылдар | Сұр топырақтар | | | Ақшыл-қоңырқай топырақтар | | | Қара-қоңырқай топырақ | | | Қара топырақтар | | |
|  | N | P | K | N | P | K | N | P | K | N | P | K |
| Ерте егілген картоп | 5 | 5 | 1 | 4,5 | 5 | 1 | 4 | 5 | 1 | 3 | 1 | 5 |
| Орта-кеш егілген картоп | 5,5 | 5,5 | 1,2 | 5 | 5,5 | 1,5 | 4,5 | 5 | 1,5 | 3,5 | 1 | 5 |
| Орта-кеш егілген қырыққабат | 6 | 3 | 1 | 5,5 | 4 | 1,2 | 4,5 | 5 | 1,5 | - | - | - |
| Қызанақ, баклажан | 7 | 4 | 1,2 | 6,5 | 4,2 | 1,5 | 6 | 4,5 | 2 | - | - | - |
| Пияз | 7 | 5 | 1 | 5,5 | 6 | 1,5 | 4,5 | 7 | 2 | - | - | - |
| Қияр | 6 | 3 | 1 | 4,5 | 3 | 1 | 4 | 3 | 1 | - | - | - |
| Сәбіз, асханалық қызанақ | 5 | 3 | 1 | 5,5 | 3 | 1 | 4,5 | 3 | 1 | - | - | - |
| Бақша тағамдары | 6 | 4 | 1 | 5 | 4 | 1 | 4 | 4,5 | 1,5 | - | - | - |

Сонымен, фосфорлы және калийлі тыңайтқыштарға қажеттіліктің өсу себебі, жоғары техникалы аймақтарда және ескі топырақтарда, көпжылдық шөптің қабатында және ауыспалы егіске көкөніс-бақша дақылдары және картопты енгізу салдарынан болады. Бұрын жоңышқа егілген және көп жылдық емес шөп өскен ауыспалы егістіктік аймақтары үшін тыңайтқыштың азот және органикалық түрін қолданған тиімді.

Бес-алты өрісті ауыспалы егістіктерде органикалық тыңайтқыштар екі жазықтықтағы егістіктерден кем енгізілмеуі тиіс, көпжылдық шөптер қабатымен енгізілмесе, бірінші кезекте қияр, қырыққабат, картоп астына орналасады. Тамырлы жемістері, пияз және қызанақтарды органикалық тыңайтқыштардан кейін екінші дақылдар ретінде енгізген дұрыс.

**Бақылау сұрақтары және тапсырмалар:**

1. Топырақ-климаттық жағдайлар минералды тыңайтқыштардың тиімділігіне қалай әсер етеді?
2. Түрлі ауыл шаруашылық техникасының тыңайтқыштарды қолдану жүйесінің тиімділігіне әсерін сипаттаңыз.
3. Топырақтың қандай агрохимиялық көрсеткіштері тыңайтқыштардың әсерінен тез өзгеруі мүмкін? Және олардың қайсысы өте баяу?
4. Негізгі тыңайтқышты енгізудің әртүрлі деңгейлерінде бірқатар тыңайтқыштардың рөлі қандай?
5. Түрлі дақылдар үшін бірқатар тыңайтқыштардың құрамы қандай?
6. Әртүрлі сабан дақылдарын жем ретінде қашан қолдану орынды?

**Пайдаланылған әдебиетттер**

1 Муравин Э.А., Ромадина Л.В., Литвинский В.А. Агрохимия – М. Изд. Центр «Академия» 2016

2.Агрохимия (под ред. Минеева В.Г.) - М., 2004

3. Минеев В.Г. История развития агрохимии в России и за рубежом (в 2 томах). – М., 2005

4. Малимбаева А.Ж. Применение удобрений в интенсивном земледелии. Алматы, 2011

5.Козыбаева Ф.Е., Рыспеков Т.Р., Соколова Т.М., Шарыпова Т.М. Агрохимическая характеристика темно-каштановых почв агроландшафтов // Сб. трудов. “Научные основы воспроизводства плодородия, охраны и рационального использования почв Казахстана”. – Алматы: Институт почвоведения, 2001. – С. 133-136.

6.Агрохимия: Учебник */* Под ред. Б.А. Ягодина. – М., 1989. - 657 б.

7.Елешев Р.Е. Фосфорные удобрения и урожай. – Алма-Ата: Кайнар, 1984. – 151 б.

8.Рекомендации по системе ведения сельского хозяйства. Алма-атинская область. – Алма-Ата: Кайнар, 1978. – 342 б.

9.Тазабеков Т.Т. Повышение плодородия горных и предгорных почв. – Алматы: Кайнар, 1983. – 176 б.

10.Сыдык Д.А. Плодородие и продуктивность сельскохозяйственных культур на сероземах Юга Казахстана // Состояние и перспективы развития почвоведения / Матер. междунар. науч. конф. Посвящ. 60-летию Института почвоведения им. У.У. Успанова. – Алматы. – 2005. – С. 98-99.

**1.15. Жазғы масақты ауыспалы егістік. Тыңайтқыштарды қолданудың экономикалық тиімділігі**

Жаздық бидай мен арпа үшін құнарлы топырақта жүретін реакция ортасы бейтарап немесе бейтарапқа жақын болуы қажет. Олардың өнімі аз қызған және ауыр топырақтарда, сонымен қатар механикалық құрамы жеңіл болатын топырақтарда күрт төмендейді. Жаздық бидай мен арпа сұлыға қарағанда топырақ ерітіндісінің концентрациясына біршама сезімтал. Сұлы тамырлары жазғы бидай мен арпаға қарағанда топыраққа тереңірек енеді. Ол топырақтың қиын еритін қосылыстарының қоректік заттарын жақсы пайдаланады.

Жазғы дәнді дақылдардың қоректік заттарды тұтынуы жақсырақ жүреді (21-кесте).

21-кесте

**Қоректік заттардың жаздық дәнді дақылдармен түсу динамикасының шекті мөлшері, %**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Даму сатысы | Көктемгі бидай | | | | Сұлы | | |
| Құрғақ заттар | N | P2O5 | K2O | N | P2O5 | K2O |
| Түптену  Түбіріне ену  Масақтану (шашақтану)  Гүлдеу  Уыздану  Толық пісуі | 12  30  54  77  100  95 | 33  65  74  87  100  83 | 42  57  73  85  100  97 | 37  68  88  100  87  69 | --  --  51  82  90  100 | --  --  36  71  83  100 | --  --  54  100  88  83 |

Жаздық сабанмен бірге 1 тонна дәнге қоректік заттардың келесі мөлшерін енгізеді: жаздық бидай 38 кг N, 12- P2O5, 25- K2O; арпа 27-N, 11- P2O5, 24-K2O. Демек,негізгі өнім бірлігін құрау үшін жаздық бидай арпа мен сұлыға қарағанда 1,3 есе көп азотты тұтынады.

Жауын-шашын жеткіліксіз мөлшерде түсетін жаздық бидайды өңдейтін негізгі аймақтарда жауын- шашындармен бірге таза бу таралады (Сібір, Волга өңірі, Оңтүстік Орал). Солтүстік Кавказда, Орталық қара топырақты аймақтарда және Оңтүстік Украинада жүгеріден, күнбағыстан, картоптан, қант қызылшасынан, бұршақты дақылдардан және көпжылдық шөптерден кейін жаздық бидай жақсы өнім береді.

Батыс Сібірдің қарапайым және жоғары сілтіленген қара топырағында және Волга өңірінің қарапайым қара топырағында жаздық бидай мен басқа да дәндерде ылғал жеткіліксіз болған жағдайда, фосфор және азот тыңайтқыштарын енгізу арқылы олардың өнімі жоғарылайды. Оңтүстік және оңтүстік-шығыстың құрғақ дала аудандарында қарапайым, оңтүстік қара және қоңыр топырақтарында осы дақылдардың өнімінің артуы толығымен дерлік фосфор тыңайтқыштарына тәуелді, азот және калий тыңайтқыштары бұл жағдайда іс жүзінде әсер етпейді (22-кесте).

22-кесте

**Жаздық бидайға себілетін минералды тыңайтқыштардың шамаланған мөлшері, кг/га (БУАИ нұсқауы бойынша)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Аудан, топырақтар | N | P2O5 | K2O |
| Суарылмаған дала алқаптары, қара және қоңыр топырақтар  Жай жиналған дәндерден және жаңбырлы күзден кейінгі суарылмаған дала алқаптары, қара және қоңыр топырақтар  Тыңайтқыштардың шектелген қорларымен барлық алқаптарда | --  40  -- | 50  50-70  10 (қатарларға) | --  --  -- |

Еліміздің барлық аймақтарында жаздық дақылдарды қатарларға себу кезінде 10 кг/га-ға жуық түйіршіктелген суперфосфат немесе кешенді тыңайтқыштар түрінде P2O5 енгізіледі. Жаздық дақылдарда азот тыңайтқыштарымен көктемгі қоректендіруді жүргізбейді. Бұған тек азоттың бір бөлігін (30-40кг/га) топырақтың түбірлік қоректену қабатынан шайылуы мүмкін болатын жерлерге бөлу қажеттігі туындайтын суармалы жер егістіктері аймақтары ғана кірмеуі мүмкін.

Еліміздің әртүрлі топырақтың климаттық аймақтарында тыңайтқыштардың орташа мөлшерін енгізу (N40-60,P50-60,K0-40) жаздық дәнді дақылдардың 0,3-0,8 т/га шығымдылығын қамтамасыз етеді. Азырағы құрғақ аудандарда, үлкендері суарылатын және ылғалдылығы жеткілікті аудандарда байқалады.

Оңтүстік қара жерлер мен қоңыр топырақтарда суарылу жағдайында 40-45 ц/га дәнді дақыл алу үшін N90-120, P60-90, K0-60 енгізу керек. Егер күзден бастап ылғалдандырған суару жүргізілсе, онда азотты тыңайтқыштарды өңдейді немесе қопсытқыштың астында жүзеге асырады (аммиакты және амидті формада жақсырақ), ал фосфор және калий тыңайтқыштары күзден бастап соқаның астында жүргізіледі.

Дәнді дақылдардың сапасын арттыру мақсатында (ең алдымен жаздық бидайдың), өсімдіктердің мочевинамен масақтануы мен гүлдену кезеңінде тамырдан тыс қоректендіру қолданылады. 1га-ға мочевина ерітіндісінің 200л 30%-тігі жұмсалады.

Қарқынды технологияның арқасында жаздық дақылдарды күту агротехникалық шаралардың барлық ғылыми кешенін пайдаланады, өсімдіктерді қорғаудың біріктіру жүйесін қоса алғанда, өсу шегін реттейтін реттегіш қолданылады, технологиялық жол ескеріледі (10,8м). Фосфорлы (P10-20 қатарынан басқа) және калийлы тыңайтқыштарын негізгі өңдеудің алдында жергілікті сепкіштер СЗС-2,1 және СЗС-2,1Л 10см тереңдікте немесе сыдыра жыртқыш тыңайтқышты КПГ-2,2 және ГУН-4 16-18см тереңдікте енгізу ұсынылады. Азотты тыңайтқыштар 30-40кг азоттың негізгі енгізілуіне мочевинамен тамырдан тыс қоректенуін қолданады. Қарқынды технологияда дақылданған, құнарлы топырақтарды пайдаланады.

Далалы аймақтарда жаздық бидайды қарқынды технологиямен бу арқылы өсіру кезінде негізгі тыңайтқыш P40-70, K20-50  қолданады, ал будан кейінгі екінші дақылға N30-40, P40-60, K20-30; құрғақ аймақтарда таза буға сәйкес P30-60 және N20-30,  P30-50.  Бұған қоса, диагностика нәтижелері бойынша мочевинамен тамырдан тыс қоректендіру жүргізіледі.

Топырақтың климаттық жағдайларына тәуелді болатын әртүрлі егістік айналымдары бар. Алматы облысы ауыл шаруашылық жүйесін жүргізу бойынша 8-9 өрісті егістікке айналдыруды ұсынады. Егістікте күздік бидай үшін дәнді дақылдар ең нашар бастама болып табылады. Күздік бидайды қайта енгізу өнімнің төмендеуіне әкеледі. Сонымен қатар ұнды ұнтақтау-пісіру сапасы төмендейді. Сондықтан дәнді дақылдардың егістікте ауысуының келесі сызбасы ұсынылады:

*Тоғыз өрісті:* 1. Дәнді дақылдар (арпа немесе сұлы) + жоңышқа;2. 2 жылдық жоңышқа; 3. 3 жылдық жоңышқа; 4. Күздік бидай; 5. Күздік бидай; 6. Бұршақ; 7. Күздік бидай+сидераттар; 8. Астыққа арналған жүгері; 9. Күздік бидай. Егістікте дәнді дақылдар және бұршақты өсімдіктер-77,5% болса, соның ішінде күздік бидай - 44,4-55,5% болады.

*Сегіз өрісті*. 1. Дәнді дақылдар (арпа немесе сұлы) + жоңышқа; 2. 2 жылдық жоңышқа; 3. 3 жылдық жоңышқа; 4. Күздік бидай; 5. Күздік бидай; 6. Күздік бидай + сидераттар; 7. Астыққа арналған жүгері; 8. Күздік бидай. Егістікте дәнді дақылдар -75% болса, соның ішінде күздік бидай 50-62,5% болады.

Солтүстік және Орталық Қазақстанның негізгі айдалатын қоңыр жерлері көрсетілген, қоңыр топырақтар мен қара жерлер, ең алдымен, осы аймақтағы жаздық бидай өсіру үшін қолданылады. Солтүстік Қазақстанның оңтүстіктік карбонатты қара жерлерінде келешекті ауыспалы егістік құрғақ дала ежағдайында 4-6 өрісті будәнді ауыспалы егістік болады. Ауыспалы егістік құрылымында таза будың нақты салмағы 16-25% болуы тиіс, дәнді дақылдар 75-84%, бұл дәнді дақылдардың 4-6 өрісті ауыспалы егістігіне (23-кесте) сәйкес келеді. Мұндай ауыспалы егістікте бос алаңдардан шығатын дәнді дақылдардан, сонымен қатар, бидайдан да жемістірек. Ауыспалы егістікке арпаны қосқанда 4 өрісті ауыспалы егістікте 2,2ц/га орташа өнімнің жоғарылауына әкеледі және ауыспалы егістікте дәнді дақылдың 1,7ц шығады.

4 өрісті және 5 өрісті ауыспалы егістікті арпа дақылы шығатын ауыспалы егістікпен салыстырғанда мал азығы дақылының есебінен үлкен болуы мүмкін, мысалы 6 өрісті егістікте бу-бидай-бидай-сұлы-бидай-арпа.

Құрғақ далалы аймақтарда дәнді дақылдардың жоғары жиналуы 4 өрісті ауыспалы егістікті бу-бидай-бидай-бидай ауыспалы дақылмен қамтамасыз етеді.

23-кесте

Дәнді дақылдар өнімі және әртүрлі ауыспалы егістіктерден шығатын дәнді дақылдар ( Ғылыми зерттеу институтының мәліметі (Ресей) В. Н. Шрамко, 1968-1982ж.)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ауыспалы егістіктер | Өсімдік,ц/га | 1га ауыспалы егістіктен шығатын дәнді дақылдар,ц | |
| Барлығы | Соның ішіндегі бидай |
| Бу-бидай  Бу-бидай-бидай  Бу-бидай-бидай-бидай  Бу-бидай-бидай-арпа  Бу-бидай-бидай-арпа-бидай  Бу-бидай-бидай-1жылдық шөп-бидай-арпа  Жүгері-бидай-бидай-арпа  1961ж. тұрақты бидай | 18,3  16,6  15,8  18,0  16,2  17,0  14,9  9,4 | 9,1  11,1  11,8  13,5  13,0  11,3  11,2  9,4 | 9,1  11,1  11,8  8,8  9,3  8,3  7,1  9,4 |

Құрғақ далалы аймақта ауыспалы егістіктен дақылдың көбірек шығуы 4 өрісті ауыспалы егістікті қамтамасыз етеді.

*Тыңайтқыштарды қолданудың экономикалық тиімділігі*. Егістік тәжірибесі бойынша, минералды тыңайтқыштардың орташа мөлшері 1кг әрекет ететін заттың күздік және жаздық дақылдардың астығын-2,7-5,7 кг, жүгері дақылы-4,7-7,1, күріш дақылы-6-11, картоп-20-32, қант қызылшасы-26-52, шикі мақта-2,5-5,6, зығыр тұқымдары-4,5-6,1 және күнбағыс тұқымдары-2-3,5кг қамтамасыз етеді. Өсімдік түріне және өсімдіктің климаттық жағдайына байланысты таза кіріске 1тг шығыс, минералды тыңайтқыштардың қоданылуына байланысты агрохимиялық қызметтердің жауабы 1,5-8тг, орташа 3-4 тг құрайды.

Ауыл шаруашылық жағдайында өндірістің экономикалық тиімділігін анықтау үшін тыңайтқыштарды арнайы қолданудың немесе егістіктің тыңайтқышты алаңдарында өнімдерді салыстыру үшін бақылау (ыңғайсыз) жолақтары жүргізіледі. Егер бақылау жолақтарын қалдырмаса, онда ұқсас жағдайда болады.

**1.16. Топырақтың агрохимиялық қасиеттеріне тыңайтқыштардың әсері. Тыңайтқыштарды қолдануда қоршаған орта ластауын бағалаудың агрохимиялық және топырақтық әдістері**

Бұл оқулықта топырақтың биологиялық активтілігі мен агрохимиялық қасиеттеріне тыңайтқыштардың әсері туралы көбірек тоқталған. Егіс алқабында қолданылатын тыңайтқыштарды жүйелі қолдану әсерінен топырақ құнарлылығының өзгеруін ұзақ зерттеулер нәтижесінде бағалау жоғары қызығушылыққа ие [1]. Авторлардың пікірінше, жер шаруашылығын көп химияландырудың нәтижесінде қоршаған орта талаптарына жауап беретін дәнді дақылдарды минералды қоректендіру жүйесі ойлап табылды [1].

Әртүрлі қаратопырақтарды ұзақ уақыт зерттеу нәтижесінде, кейбір агрохимиялық қасиеттердің артуы және бір уақытта басқаларының төмендеуі, жүйелік қолдану барысында минералды тыңайтқыштардың ұлғайған мөлшері туралы мәліметтер алынды. Орманды аймақта (орталық қаратопырақты аймақта, Ресей федерациясында) бейтараптанған қара топырақты енгізу салдары мен зерттеу әрекеттері қызылшалы егін алқабына енгізілетін тыңайтқыш мөлшерін анықтауға мүмкіндік береді. 1 га егін алқабына N35Р50К45 және 4 т/га көң енгізіледі, нәтижесінде азоттың, фосфордың және калийдің жылжымалы түрлерінің мөлшері 2-2,5 есе артады, тыңайтылмаған топыраққа қарағанда қарашірік сақталады, егін қоры артады және дәнді дақылдардың сапасын жақсарады. Қант қызылшасына енгізілетін минералды тыңайтқыштардың аз мөлшерден (N100Р135К130) көп мөлшерге жеткізу (N190Р195К190) егін қорын арттырмай, керісінше олардың сапасын төмендетті.

Орталық қара топырақта орманды аймақтың қаратопырағын бейтараптау ұзақ уақыт минералды тыңайтқыштар мөлшерінің (N45-135Р60-180К45-135) артуы арқылы, бір жағынан агрохимиялық қасиеттер артты- (зот, фосфор, калийдің жылжымалы түрлерінің мөлшері артып) агрохимиялық қасиеттері жақсарды, тағы бір жағынан- бір уақытта топырақтың қышқылдануы нәтижесінде қарашірік мөлшері төмендеді.

Жүйелік (13 жыл бойы) енгізу- бейтараптанған қара топыраққа минералды тыңайтқыштардың мөлшерін арттыру арқылы, Воронеж облысында ВҒЗИ жүгерілерін стационарлық зерттеу шарттарында азот білігінің, жылжымалы фосфордың, алмасушы калийдің топырақтағы мөлшерінің артуына әкелді. Сонымен қатар, гидролитикалық қышқылдығы артып (0,2-1,4 мг∙экв/100 г топырақ), қарашірік мөлшері (0,17-0,38%-ға) төмендеді.

Д.Н.Прянишников көң мен минералды тыңайтқыштар өсімдіктердің қоректі сіңірудің бірінші кезеңі, қоректік заттар әсерінің (көң түрінде) ену уақыты бірге ескеріледі деп санады.

Минералды тыңайтқыштарды асқын мөлшерде көңмен бірге енгізу ақшыл-сарғыш топырақтың агрохимиялық қасиеттерін арттыруға мүмкіндік береді, дегенмен дақылдардың, әсіресе дәнді дақылдардың егіс қорын арттырмайды.

Көп мөлшерде енгізу агрохимиялық қасиеттерді арттырады, бірақ алынатын өнімнің сапасын төмендетуі мүмкін. Ұзақ уақыттық тәжірибе бойынша, минералды тыңайтқыштарды жоғары мөлшерде 60т/га көң енгізу өнім қорының айтарлықтай мәнге артуына әкелгенмен, түйнегінің сапасы төмендейді- түйнектегі крахмал мен ақуыз мөлшері артады.

Тыңайтқыштарды қолдану әсерінен қоршаған ортаның ластануын бағалаудың агрохимиялық және топырақтық әдістері. Тыңайтқыштарды енгізуде оның мөлшерін дәл анықтау, техниканы қатаң бақылау мен әр түрлі тіршілік кезеңінде олардың қатысуымен, өсімдікпен пайдаланудың кезектілігін талап етіледі. Әр текті тыңайтқыштарды қолдану үшін қажетті мәліметтер топырақта сіңірілетін элементтердің мөлшері болып табылады. Мысалы, фосфор тыңайтқыштарының қолдану қажеттілігі Қазақстанның далалы аймағында дәнді дақылдарды жылжымалы фосформен аз (11-15 мг) және өте аз (10 мг/кг-тан аз) мөлшерде қамтамассыз етілуімен байланысты. Минералды тыңайтқыштарды енгізу мөлшері олардың пайдаланылатын құнарлы заттарын есептеу мәнінен анықталады.

Минералды тыңайтқыштардың сіңірілетін заттарын қолдану коэффициенті азот пен калий 60%, фосфор 30%-ға жетуі мүмкін. Топыраққа азот, фосфор және басқа элементтерді асқын мөлшерде енгізу өсімдіктерді дұрыс қолдана алмай, олардың көп бөлігін су қоймаларына тастауға тура келеді.

Іле Алатауы баурайындағы қою-талшынды топырақты және оңтүстіктегі карбонатты қаратопырақты далаларда жылжымалы фосфорды зерттеулер олардың мөлшерінің жоғары екенін көрсетті. Тыңайтқыштардағы фосфорды қолдану коэффициенті үш жылдың ішінде 6%-дан 13%-ға дейін жетті.

Дегенмен, тыңайтқыштарды енгізу нормасын негізсіз арттыру қоршаған ортаның қосалқы элементтермен ластануына алып келеді. Мысалы, фтор суперфосфатта еріген күйде кездеседі және өсімдікке оғай ене алады. Фтор концентрациясын арттыру фотосинтез, тыныс алу мен өсу үдерістерінің тоқтап қалуына, ассимиляциялық аппараттың құрылымының бұзылуына әкеледі.

Суперфосфаттың әр тоннасымен бірге фтордың 160 кг еніп отырады. Жай суперфосфатта мыстың мөлшері шамамен 20 мг/кг, мырыш- 100, мышьяк- 300 мг/кг. Фосфор тыңайтқыштарымен бірге әдетте топыраққа ванадий және тағы басқа элементтер енеді.

*Калий тыңайтқыштары* - негізінен калиймен бірге жүретін аниондар: хлоридтер, сульфаттар және т.б. теріс әсер береді. Көп мөлшерде хлор картоп сияқты ауылшаруашылығы өсімдіктеріне кері әсерін тигізеді. Калийдің асқын мөлшері азықтық шөптерге еніп, жануарлардың улануына алып келуі мүмкін [2]. В.Д. Баранников және басқалары минералды тыңайтқыштардағы химиялық элементтердің мөлшері туралы толық ақпарат береді. [4]

Осы сипаттамалардың ішіндегі маңыздысы топырақтағы зат концентрациясы, олардың өсімдіктерге биологиялық тиімділігі, топырақта ыдырауы мен топырақтың тамырлы қабатында өздігінен тазаруы болып табылады. Ластаушы заттардың үздіксіз түсіп отыру әсерінен оның динамика қарқындылығы мен топырақтағы мөлшері тепе-теңдік баллансымен анықталады [4].

= VsCa + rCr – (ωCω + gCg + mυCυ + ψa + λσs),

мұндағы σs – ластану тығыздығы (бірлік ауданы бойынша зат саны, г/м2)

Cа –тыңайтқыштағы ластаушы зат концентрациясы (мг/кг); Cr – атмосфералық қалдықтағы ластаушы зат концентрациясы; Cω – судың беткі қабатындағы ластаушы зат концентрациясы (1 л); Cg – судың төменгі қабатындағы ластаушы зат концентрациясы (1 л); Cυ – жер үсті фитомассасындағы ластаушы зат концентрациясы (1 кг); r – атмосфералық жауын-шашын қарқындылығы (тәулігіне л/м2); ω – жер үсті су ағыны (тәулігіне л/м2); g – грунттық ағын (тәулігіне л/м2); Vs –топырақтың беткі қабатын ластаушы құрғақ шөгінділер жылдамдығы (м/тәулік); mυ – жер үстінен бөлінетін фитомасса (тәулігіне кг/м2); ψa – топырақтан атмосфераға өту қарқындылығы (тәулігіне г/м2); λ – химиялық заттың тұрақты ыдырауы (тәулік)

Теңдеудің оң жақ бөлігіндегі бірінші және екінші мүше химиялық заттың топыраққа енетін мөлшерін тәулігіне есептейді, үшінші және төртінші мүшелер топырақ қабатының бетінен ауытқитын және грунт суларының тәуліктік шамасын анықтайды, бесінші- өнімнің жұмсалуы; алтыншы және жетінші- (атмосфераға) ауысы және ыдырау процестерінің тәуліктік шығыны.

Топырақтағы және қоршаған ортадағы химиялық қосылыстардың дәл сандық мөлшерін анықтау үшін тасымалдануы мен жинақталуын есептеу үшін баланстық есептерді қолдану. Сандық талдау процесі химиялық қосылыстардағы концентрациясын эмпирикалық немесе теориялық есептеулер арқылы жүргізіледі. Нәтижесінде қоршаған ортада зиянды заттардың таралу моделін туындатады.

Әр табиғи компоненттің жалпы концентрациясын анықтай алмаған соң, қоршаған ортадағы химиялық заттардың таралуы мен моделдеу ретін жүргізу дұрысырақ.

Ластанудың потенциалды нүктесінде заттың сандық шамасын анықтау мүмкін емес болған жағдайда, концентрацияға әсер етуін болжауда модель немесе тепе-теңдік баллансын ескеруге болады. Топырақтың әр түрлі аймақтарында минералды тыңайтқыштарды қолдануына байланысты зерттеудің жан-жақты әдістері бар. Тыңайтқыштардың мөлшерін, топырақтың құрылымы мен қасиеттерін, химиялық қосылыстарын қате есептеу, бақылануы қиын өсімдіктердің газ тәрізді күйінде ластаушы заттардың топырақтың ылғалдылығына ауысуын және жинақталуын тудырады.

**Бақылау сұрақтары және тапсырмалар:**

1. Топырақ құнарлылығына тыңайтқыштардың әсер етуін қалай түсінесіз?
2. Тыңайтқыштардың көп мөлшері топырақтың агрохимиялық қасиеттері мен алынатын өнімге қалай әсер ететінін түсіндіріңіз?
3. Заттардың тепе-теңдік баллансының қандай критерийлері бар екенін түсіндіріңіз?
4. Уақыт бірлігінде топыраққа енетін химиялық заттардың тәуліктік енуіне қандай шарттар әсер ететінін көрсетіңіз?
5. Топырақтан тыс қабатта және грунт суларында тәуліктік бөлінетін заттар қандай шарттарды сипаттайтынын көрсетіңіз
6. Химиялық заттардың тыңайтқыштардан ажыратылуын сипаттайтын шарттарды көрсетіңіз?
7. Агрохимияда балланстық есептерді не үшін қолданатынын көрсетіңіз?

**Пайдаланылған әдебиеттер**

1 Муравин Э.А., Ромадина Л.В., Литвинский В.А. Агрохимия – М. Изд. Центр «Академия» 2016

2.Агрохимия (под ред. Минеева В.Г.) - М., 2004

3. Минеев В.Г. История развития агрохимии в России и за рубежом (в 2 томах). – М., 2005

4. Малимбаева А.Ж. Применение удобрений в интенсивном земледелии. Алматы, 2011

5.Минеев В.Г., Ремпе Е.Х. Агрохимия, биология и экология почвы. – М.: Росагропромиздат, 1990. – 206 б.

6.Агрохимия / под ред. Б.А. Ягодина. – М.: Агропромиздат, 1989. – 655 б.

7.Рыспеков Т.Р. Фосфор в почвах агроландшафтов Северного Казахстана // Актуальные проблемы почвоведения (к 50-летию освоения целинных и залежных земель) / Сборник. – Алматы, 2004. – С. 109-114.

8.Баранников В.Д., Кириллов Н.К. Экологическая безопасность сельскохозяйственной продукции. – М.: Колос, 2006. – 351 б.

9.Почвоведение в 2 частях (Часть 1. Почва и почвообразование) / под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 б.

10.Почвозащитная система земледелия. Справочник. – Алма-Ата: Кайнар, 1985. – 199 б.

**2 ТОПЫРАҚ ЖӘНЕ ӨСІМДІКТЕРДІҢ АГРОХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАУЫ**

**2.1. Таразылық талдау операциясының техникасы**

Топырақ пен өсімдікті талдауда химиялық әдістерді қолданылатын «Химия с сельскохозяйственным анализом» (Цитович, 1974) кітабында таразылық талдау операциясының техникасы көрсетілген. Егер қандай да бір элементтің химиялық құрамын анықтау қажет болса, онда алдымен талдауға қажетті қоспаларды асқын кристалдау арқылы тазалаудан өткізеді. Затты ыстық судың өте аз мөлшерінде ерітіп, ерітіндіні сүзеді де, сүзіндіні суытады. Еріген зат кристалданады, ал қоспа ерітінді күйінде қалады. Кристалдарды сүзу арқылы бөліп, сүзгіш қағаздарында кептіреді.

*Заттың үлгісін алу.* Заттың үлгісі деп -талдауға қажетті зат мөлшерін айтады. Үлгі мөлшерін жұмысқа ең қолайлы тұнба мөлшерінен анықталынады. Ең қолайлылары массасы 0,5 г кристалдық тұнбалар мен массасы 0,1-0,3 г көлемді аморфты тұнбалар. Үлгідегі анықталатын элементтің жуық мөлшері мен тұнба нормаларын біле отырып, үлгінің мөлшерін анықтауға болады.

Сағат шынының (сынауық немесе бюкс) массасын дәл өлшеп, үлгінің қажетті мөлшерін салып, шыныны қайта өлшейді. Екі өлшенген массалардың айырмашылығы арқылы үлгінің мөлшерін табады. Кейде шыныға заттың бірнеше үлгінің керекті мөлшерін салады. Стаканға ерітуге қажетті заттың үлесін салып, сағат шынысын қалған затпен бірге қайта өлшейді. Бірінші және екінші өлшенген массаның айырмасы арқылы алынған үлгінің мөлшерін анықтайды.

*Зат үлгісінің еруі*. Зат үлгісін қажетті көлемдегі таза химиялық стаканға ауыстырады. Егер үлгі суда еритіні белгілі болса, онда 100-150 мл дистилденген су қосады, қажет болған жағдайда асбест торда немесе су моншасында қыздырады. Үлгіні ақырын ерітеді, өйткен ерітінді тамшыларын алып кететін газдар (СО2, Н2S, Н2) бөліну арқылы, заттың шығыны болуы мүмкін.

Тұндырғыш ретінде ұшқыштығы жоғары зат алынады, өйткені тұнбаны шайған кезде тұндырғыш қалып қалатын болса, күйдіру кезінде ұшып кетеді. Мысалы, Ва2+ BaSO4 күйінде тұнуы үшін Na2SO4, K2SO4 емес күкірт қышқылы қолданылады. Себебі күкірт қышқылының ұшқыштығы жоғарырақ. Тұндырғышты таңдаған соң Ва2+ ионы толық тұну үшін қанша мөлшері қажет екенін есептейді.

*Есептеу мысалы*. ВаС12·2Н2О өлшендісінің 0,4526 г ерітілді. Тұндыруды 2 н. күкірт қышқылымен жүргізеді. Ва2+ тұндыру үшін оның қанша көлемі қажет?

ВаС12·2Н2О + H2SO4 = BaSO4↓ + HCl + 2Н2О

теңдеуден 241,31 г ВаС12·2Н2О ерітуге 1 л 2 н . H2SO4 ерітіндісінің 98 г жұмсалады. Пропорция құрамыз:

244,31 г ВаС12·2Н2О 1000 мл 2 н. H2SO4-ның ерітіндісі,

0,4526 г ВаС12·2Н2О Х мл 2 н H2SO4-ның ерітіндісі қажет.

Осы жерден: H2SO4 ерітіндісі

Заттардың барлығы ериді, және ерітіндіде ВаSO4 тұнбасында шөкпеген Ва2+ иондары болады. Олардың концентрациясын азайтып, аса таза тұнған қоспаны алу үшін, ерітіндідегі SO42- концентрациясын арттыру керек, яғни Н2SO4 –тің артық мөлшерін алу қажет. Аса таза тұнбаны алу үшін, тұндырғыштың жартылай асқын мөлшерін алу жеткілікті екені анықталынған.

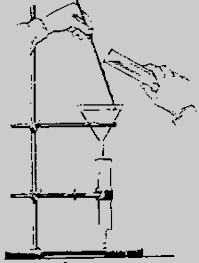
Біздің жағдайымызда 2 н.күкірт қышқылы ерітіндісінің 3 мл-ін алу қажет.

Тұнба бетіндегі ерітінді мөлдір болған кезде, тұну үдерісі толық жүргенін тексеретін сынама алынады. Стаканның қабырғасы бойынша тағы тұндырғыштың 2-3 тамшысын тамшылатады. Егер ерітінділердің қосылған тұсында кішкене бұлдыр пайда болса, онда тұну аяқталмады деген сөз. Стаканға бірнеше мл. тұндырғышты қосып, қоспаны араластырып, қыздырып тұнба пайда болғанша қалдырып қояды. Сүзуді бастаудан бұрын, толық тұнбаға түскенін тексеру керек.

*Сүзу*. Сүзудің мақсаты- қоспадағы тұнбаны ерітіндіден бөлу. Сүзуде күл қалдырмайтын, минералды заттардан тазартылған сүзгіш қағазын пайдаланады.

Сүзгіш қағазын таңдауда сұйықтық көлемін емес, тұнба мөлшерін ескереміз. Ол сүзгіш қағазының көлемінің жартысынан аспау керек.

Сүзу үшін сүзгіш қағазының сыртқы бұрыштарын сүзгінің шеті құйғының шетінен 5-10 мм төмен болатындай етіп доға (60° бұрыштық) бойынша қию керек. Бүктелген сүзгінің төрттен бір бөлігін ашып, құйғыға қояды да, дистилденген сумен сулай отырып, саусақпен сүзгінің қабырғасына жабыстырады. Сүзгі қағаз құйғы қабырғасына тығыз жабысып тұруы қажет (4-сурет).



4-Сурет

Құйғышты сүзгіш қағазымен бірге тұрғы сақинасына орналастырып, сүзінді үшін астына стакан қояды. Сүзгіден өткен ерітінді сүзінді немесе еріген затты айырып алғаннан кейін қалатын сұйықтық деп аталады. Cұйықтықты тұнбадан бөлу кезінде сұйықтықты көлбеу тұрған шыны таяқша бойымен ғана құяды. Сұйықтық деңгейі қағаз шетінен 3-5 мм төменде болу керек. Сұйықтық аз қалғанда тұнбаны шайқап сүзгіге құяды Стаканды алу кезінде құйғыш бөлігін таяқша бойымен төгілмейтіндей етіп жоғары қаратып алады. Таяқшаны тек стакан ішінде немесе (декантация кезінде) сүзгіш қағазы үстінде ұстаған жөн. Сүзгідегі қалған қалдықты шайғыштағы дистилденген сумен жуады (1- сурет). Қалдықты жуу үшін су немесе арнайы ерітінділерді аз-аздан құйып тұрып шайқайды. Содан кейін ерітінді толық ағып кеткен соң келесі бөлігін құяды. 4-5 рет жуғаннан кейін оның жуылу сапасын тексереді. Ол үшін таза сынауыққа бірнеше тамшы сүзгіден аққан ерітіндіні жинап, жуылатын ионға реакция жүргізеді. (Мысалы: С1- ионын AgNO3-пен; SO42- ионын-BaCl2-мен). Лайланудың пайда болуы тұнбаны әрі қарай жуу керектігін көрсетеді.

*Тұнбаны шаю.* Жуылған ерітіндіні негізгі сүзгіден бөлек жинайды(не үшін?). Қиын еритін және баяу сүзілетін ерітінділерді бөлу және жуу үшін декантация әдісі қолданылады. Сүзер алдында алынған тұнбаның ыдыс түбіне шөгуіне мүмкіндік береді. Тұнық ерітіндіні абайлап тұнбадан алып таяқша бойымен сүзгіш қағазына құяды. Тұнбаға тағы да еріткіш құйып, шыны таяқшамен араластырып ертіндіні шөгуге қойып қояды. Ерітіндіні қайта төгіп, ол тұнбаға еріткіш құяды да, осылайша бірнеше рет қайталайды. Декантацияны бірнеше рет қайталаған соң, тұнбаны сүзгіш қағазына ауыстырады: шайғыш сұйықтықты стаканға ауыстырады, тұнбаны лайландырып, суспензияны шыны таяқша бойымен сүзгіш қағазына құяды (сұйықтықтың бір де бір тамшысын төгіп алмау керек).

Шайғышты пайдаланып, стаканды бірнеше рет шая отырып, оны сүзгіш қағазына құяды. Стакан қабырғасында тұрып қалған бөлшектерді таяқшаның резиналы ұшымен түсіреді. Тұнбаға жанасқан күлденбейтін сүзгіш қағазын бөлік-бөлігімен алады және оны тұнбаға қосады. Стаканда және шыны таяқшада тұнба бөлшектері таусылған кезде, сүзгіш қағазындағы тұнбаны көп мөлшерлі сұйықтықтың ең аз үлесімен бірнеше рет құйып, толықтай ағып кетуіне мүмкіндік береді.

Тұнбаның толық шайылуын тексеру үшін үлгі алады: құйғыштан сынауыққа аздаған сүзінді алып, ион бөліну реакциясын беретін реактивті құяды. Сүзу мен шаюды бір сабақта бітіреді.

Тұнбаны кептіру және күйдіру. Тұнбаны шайғаннан кейін ылғал болады, оны кептіріп, күйдіреді.

Тұнбаны сүзгіш қағазымен бірге кептіреді: құйғыны дымқыл сүзгіш қағазымен жауып, 20-30 минутқа кептіргіш шкафқа шамамен 90-105°С-қа қояды.

Тұнбаны әдетте кәрлен тигельде күйдіреді. Тигельді алдын – ала электрлік муфель пешінде тұрақты массаға жеткенге дейін күйдіреді.

Қыздырылған затты ауада суытар болсақ, онда ол су буын сіңіреді және оның массасы көбейеді. Оның алдын-алу үшін, қыздырылған затты эксикаторда суытады.

Эксикаторды кептіргіш шкафтан таразыға апару үшін, алдымен қақпағын бас бармақпен нығыздап жауып, тайып кетпейтіндей етіп бекітеді. Эксикаторды қақпағын жанына қарай жылжыту арқылы ашады. Эксикатор жанындағы таразыда, өлшем дұрыс болу үшін ауа температурасында 20-25 минутқа қалдырып содан соң өлшейді.

Тигельді өлшеп, массасын жазып алған соң, оны қайтадан күйдіреді де, эксикаторда суытып, қайта өлшейді.

Егер екінші өлшеу нәтижесі мен біріншінің айырмасы ± 0,0002 г болса, тигель тұрақты массаға келді дегенді көрсетеді. Әйтпеген жағдайда, оны қайта күйдіріп, суытады да, қайта өлшейді. Барлық өлшеулер нәтижелерін зертханалық журналға жазып алады.

Тұнбаны күйдіріп, кристалданған немесе конституциялық суды алып тастап, құрамы нақты анықталған затты алады. Тұрақты массаға келтірілген тигельді жылтырақ қағазға қойып, құйғыдан тұнбаны сүзгіш қағазымен бірге алады да, тигель үстінде ұстап, тұнба пакетте қалатындай етіп бүктейді, ең соңында сүзгіш қағазын тигельге салады. Құйғының ішкі бөлігін сүзгіш қағазымен сүртеді де, оны да тигельге салады. Тигельді қыздырғышпен қыздыру арқылы күйдіреді. Мейлінше күл шықпайтындай ету керек, себебі ол тұнба бөлшектерінің шығынына алып келеді.

Сүзгіш қағаз күлденіп біткен соң, тигельді муфель пешіне 20-30 минутқа қояды. Ыстық тигельді эксикаторда суытып, массасын өлшеп, журналға жазып алады. Күйдіруді 15-20 минут бойы, суыту, өлшеу процестерін тұнбалы тигель тұрақты массаға келмейінше қайталай береді.

Таразылық анықтаулар қателігін абсолютті және салыстырмалы деп бөледі. Абсолютті қателік- зерттелетін заттағы анықталатын элемент мөлшері мен алынған нәтижелердің әр түрлі болуы. Мысалы, кристалданған

тұздың ВаС12·2Н2О-дағы мөлшері 14,75% құрайды, ал талдау нәтижесінде 14,68%. Абсолютті қателігі:

14,68% - 14,75% = - 0,07%.

Салыстырмалы қателік шамасы абсолютті қателіктің шамасының өлшенетін шамаға қатынасына тең болады. Салыстырмалы қателікті пайызбен көрсету үшін, қатынасты 100-ге көбейтеді:

Мысалы. Химиялық таза барий хлоридіндегі барийдің мөлшерін анықтау. Таза ВаС12·2Н2О массасыі 0,4872 г-ға тең. Күйдіруден кейін 0,4644 г BaSO4 тұнбасы алынды.

Шешуі. Алынған барий күкіртқышқылды тұнбасында қанша барий (атомдық массасы 137,40) бар екенін есептейді:

233,40 г BaSO4 –те 137,40 г Ва,

0,4644 г BaSO4–те 𝑥 г Ва,

.

Барийдің бұл мөлшері ВаС12·2Н2О өлшендісінің құрамына кіреді. Сәйкесінше:

0,4872 г ВаС12·2Н2О 100%-ды құрайды,

0,2733 г Ва𝑥% құрайды,

.

**2.2. Ерітінді концентрациясы, оның түрлері . Пайыздық ерітінділер . Молярлы ерітінділер**

Құрамында еріген зат мөлшері аз ерітінділер – сұйытылған, ал жоғары мөлшерде болса – концентрлі деп аталады.

Ерітінді концентрациясының түрлері: а) пайыздық ; б) молярлы (1 л ерітінді құрамында болатын еріген заттың грамм - молекула санымен есептеледі) ; в) нормальды (1 л ерітінді құрамындағы заттың грамм эквивалент санымен есептеледі ).

Ерітінділердің пайыздық концентрациясы 100 г (массалық үлес) немесе 100 мл (көлемдік үлес) ерітіндідегі заттың мөлшерін білдіреді. Мысалы, 5% - ды хлорлы калий ерітіндісінің 100 г – да (немесе 100 кг) сәйкесінше 5 г (немесе 5 кг) калий хлориді және 95 г ( немесе 95 кг) су болады.

Қандай да бір еріткіш массасындағы еріген заттың массасы белгілі болған жағдайда, пайыздық концентрацияны анықтау оңай болады.

*1-мысал*. 2 кг селитра 30 кг суда ерітілді. Ерітіндінің пайыздық концентрациясын анықтау.

Шешімі. Алынған ерітіндінің жалпы массасы анықталады: 2+30=32 кг . Ары қарай пропорция құрып есептейді :

32 кг ерітіндіде 2 кг селитра,

Ал 100 кг ерітіндіде x кг селитра болады:

32:2 = 100:𝑥

Сәйкесінше, 6,25% селитра ерітіндісі алынды.

Пайыздық концентрациялы ерітінді дайындау үшін, еритін зат мөлшері мен еріткіш (су) мөлшерін есептейді.

*2-мысал.* Картоптың қорегі үшін кейде 0,4% - ды калий хлориді ерітіндісі қолданылады. 10 кг ерітінді дайындау үшін калий хлориді мен судың қанша мөлшері қажет?

Шешімі . Алдымен, калий хлоридінің қажетті мөлшерін есептейді :

100 кг 0,4% - ды ерітіндіде 0,4 кг тұз ,

ал 10 кг 0,4% - ды ерітіндіде х кг тұз болады :

100:0,4 = 10:𝑥

Содан соң , судың қажетті мөлшері анықталады : 10 кг – 0,04 кг = 9,96 кг (немесе 9,96 л).

Еритін зат құрамында кристалданған су болған жағдайда, пайыздық ерітіндінің концентрациясын сусыз тұзға есептейді .

*3-мысал.* Сусыз тұзға есептелген, 10 кг 8% - ды ерітінді дайындау үшін қанша килограмм мыс купорасы CuSO4·5H2O қажет?

Шешімі . Алдымен, 8% - ды 10 кг ерітінді құрамында болуға тиісті сусыз мыс сульфаты мөлшері есептеледі:

100 кг 8% - ды ерітіндіде 8 кг CuSO4 ,

ал 10 кг 8% - ды ерітіндіде х кг CuSO4

100:8= 10:х;

Содан соң , табылған 0,8 кг сусыз тұз қандай мөлшердегі CuSO4·5H2O сәйкес келетінін анықтаймыз .

CuSO4-тің молекулалық салмағы 160, ал CuSO4·5H2O-тің молекулалық салмағы 250 г. Сәйкесінше,

250 кг CuSO4·5H2O құрамында 160 кг CuSO4

х кг CuSO4·5H2O құрамында 0,8 кг CuSO4

160:250=0,8:𝑥;

Сусыз тұзға есептелген мыс купорасының 8% - ды 10 кг ерітіндісін дайындау үшін , 1,25 кг CuSO4·5H2O және 10 кг – 1,25 кг =8,75 кг су (жуықтап алғанда 8,75 л су) алу керек.

Басқа екі ерітіндіні концентрациясы белгілі ерітіндімен араластыру арқылы, берілген пайыздық концентрацияда ерітінді алу үшін «диагональды сұлба» қолданылады .

*4-мысал*. 76% - ды және 15% ерітінділерді араластыру арқылы 25% - ды күкірт қышқылы ерітіндісін алу қажет. Ерітінділерді қандай массалық қатынаста араластыру қажет?

Шешімі. Шартты түрде алынған шаршының сол жақ жоғарғы бұрышына жоғары концентрленген ерітіндінің концентрациясы, яғни 76, ал сол жақ төменгі бұрышқа концентрлену дәрежесі төмен ерітінді концентрациясы, яғни 15, жазылады. Шаршының ортасына алынатын ерітіндінің берілген концентрациясы белгіленеді – 25 .

Содан соң, диагональ бойынша үлкен саннан кішкентай санды азайтады, біздің жағдайымызда , 76 - дан 25 - ті , ал 25-тен 15-ті азайтып тастайды . Жауаптары диагональдың қарама - қарсы соңына жазылады :

76 10

25

15 51

Күкірт қышқылының 25%-дық ерітіндісін алу үшін , 76%-дық ерітіндінің 10 салмақтық бөлігімен 15%-дық ерітіндінің 51 салмақтық бөлігін араластыру қажет .

*5-мысал*. Қандай тыңайтқыш азотқа бай: натрий нитраты NaNO3 немесе калий нитраты KNO3. Натрий және калий селитралары деп аталатын бұл қосылыстардың құрамындағы азот мөлшері пайызбен есептеледі .

А) Алдымен, натрий нитратының граммен молекулалық салмағы есептеледі:

NaNO3 – бұл Мr = 23+14+48 = 85;

Mr = 85 г.

Яғни , 85 г NaNO3 құрамында 14 г азот , ал 100 г NaNO3 құрамында х г азот бар . Пропорция құрып есептейді :

85:14 = 100:𝑥;

𝑥 = = 16,5 г.

Сәйкесінше , натрий нитратының құрамында 16,5% азот бар.

Б) Басқа қосылыстағы азот мөлшерін дәл осылай анықтайды :

КNO3 –бұл Мr = 39+14+48 = 101;

Mr = 101 г.

Ары қарай :

101 г құрамында 14 г азот, ал 100 г КNO3-та х г азот бар. Пропорция құрып есептесек :

101:14 = 100:𝑥;

𝑥 = = 13,9 г.

Калий нитраты құрамында 13,9% азот. Яғни, бұл қосылыстың құрамындағы азот мөлшері натрий нитратына қарағанда аз.

*6-мысал* . 435 кг калий сульфаты К2SO4 бар топыраққа қанша килограмм калий енгізілген ?

Алдымен заттың молекулалық салмағы анықталады :

К2SO4 М = (39∙2) + 32 + (16∙4) = 174.

К белгісімен калийдің грамм - атомын , яғни 39 г , ғана емес , сонымен қатар 39 кг деп белгілеуге болады . Бұл жағдайда S - 32 кг , О - 16 кг оттек деп алу қажет . Осыған байланысты :

174 кг К2SO4 құрамында 78 кг калий , ал 435 кг К2SO4 құрамында х кг калий бар:

174:78 = 435:𝑥;

𝑥 = = 195 кг.

Сонымен тыңайтқышпен бірге топыраққа 195 кг калий енгізілді.

*7-мысал.* 40%-ды 2 кг КС1 ерітіндісін дайындау үшін құрамында 90% КС1 бар техникалық калий хлоридінің қанша мөлшерін алу қажет?

Жауабы : 0,89 кг техникалық калий хлориді.

8-мысал. Өсімдіктерді қоректендіру үшін 250 кг 0,5%-ды калий селитрасының ерітіндісі қажет. Селитра мен судың қанша мөлшері шығындалады?

Жауабы: 1,25 кг КNO3 және 248,75 кг су .

*9-мысал*. 0,2 н 300 мл ерітінді даярлау үшін натрий селитрасының NaNO3 қанша мөлшерін алу керек ?

Жауабы: 5,1 г

*Молярлы ерітінділер*. Молярлы ерітінділердің концентрациясын 1 л ерітіндідегі еріген заттың грамм - молекула (моль) санымен белгілейді. 1 л ерітіндіде еріген заттың 1 грамм-молекуласы болса - бір молярлы (немесе молярлы), 0,5 грамм-молекула - жарты молярлы, 0,1 грамм-молекула - децимолярлы , 0,01 грамм-молекула - сантимолярлы деп аталады .

Сонымен молярлылық 1 л ерітіндідегі еріген заттың грамм-молекула санын көрсетеді . Оны М әрпімен белгілейді , мысалы : бес молярлы ерітінді - 5М , екі молярлы - 2М , децимолярлы – 0,1М және т.б.

Молярлылықты табу үшін, 1 л ерітіндідегі еріген зат массасын сол заттың грамм- молекулалы салмағына бөледі .

*1-мысал* . Егер 500 мл ерітіндіде 24,5 г күкірт қышқылы болса , бұл ерітіндінің молярлығы қандай?

*Шешімі .* 500 мл ерітінді құрамында 24,5 г , ал 1 л 24,5 ∙ 2 = 49 г H2SO4 бар .

H2SO4грамм-молекуласы 98 г тең . Сондықтан :

98 г H2SO4 1М ерітінді құрамында , ал 49 г H2SO4 х М ерітінді құрамында болады :

98:1=49:𝑥;

Бұл ерітінді 0,5 М .

Молярлығы берілген , белгілі бір көлемде ерітінді дайындау үшін еритін заттың массасын есептейді. Заттың керекті мөлшерін өлшеп, қажетті көлемдегі өлшеуіш құтыға салып суда ерітеді. Құтының белгісіне дейін сумен толтырады. Судың мөлшерін есептемейді.

*2-мысал.* 0,1М 1л ерітінді даярлау үшін кристалдық соданың Na2CO3·10H2O қанша граммы қажет?

*Шешімі*. Na2CO3·10H2O грамм-молекуласы 286 г тең. 1л 0,1М ерітінді құрамында 0,1 грамм молекула сода болады, яғни 286·0,1 = 28,6 г.

Сондықтан, 0,1М 1л ерітінді даярлау үшін 28,6 г Na2CO3·10H2O өлшеп, көлемі 1 л өлшеуіш құтыға ауыстырады. Ерітіп, белгісіне дейін сумен толтырады.

**Бақылау сұрақтары және тапсырмалар:**

1. Құрамы 80% көміртекпен 20% сутектен тұратын газтекті заттың молекулалық формуласын анықтаңыздар. Қалыпты жағдайда бұл газдың 1 л 1,34 г тең.
2. Аммиак селитрасындағы NH4NO3 азоттың пайыздық құрамын анықтаңыздар.
3. Қос суперфосфаттағы Са(Н2РО4) Р2О5 пайыздық құрамын анықтаңыздар.
4. Калий селитрасындағы КNO3 К2О пайыздық құрамын анықтаңыздар.
5. 330 кг азот қышқылы арқылы 85 кг аммиак өткізілді. Аммиак селитрасының қанша килограмм – молекуласы алынды?

**Пайдаланылған әдебиеттер**

1 Муравин Э.А., Ромадина Л.В., Литвинский В.А. Агрохимия – М. Изд. Центр «Академия» 2016

2.Агрохимия (под ред. Минеева В.Г.) - М., 2004

3. Минеев В.Г. История развития агрохимии в России и за рубежом (в 2 томах). – М., 2005

4. Малимбаева А.Ж. Применение удобрений в интенсивном земледелии. Алматы, 2011

5.Цитович И.К. Химия с сельскохозяйственным анализом. М.: Колос, 1974. – 527 б.

6.Глинка Н.Л. Общая химия. Издание тридцатое, исправленное. – М., 2006. – 727 б.

7.Практикум по агрохимии / под ред. Б.А. Ягодина. – М.: Агропромиздат, 1987. – 512 б.

**2.3. Топырақты агрохимиялық талдау**

Топырақ құрамындағы қоректік заттарды талдау – топырақтың құнарлылығын, тыңайтқыштарды қолданудың қажетті шартын, егістік шығымдылығын болжаудың маңызды бөлігі болып табылады. Қорыта айтқанда, бұл еліміздің өнімдік қауіпсіздігімен тікелей байланысты.

**2.3.1. Потенциометрлік әдіспен топырақ реакциясын анықтау**

Топырақ ерітіндісінің реакциясы өсімдіктер мен топырақта кездесетін микроорганизмдер үшін маңызды рөл атқарады. Дақылдардың көпшілігі бейтарап немесе әлсіз қышқыл реакцияларында жақсы дамиды. Қоршаған орта реакциясы топырақтың биологиялық және химиялық үдерістерінде де өте маңызды рөл атқарады. Өсімдіктердің қоректік заттарды қабылдауы рН-қа байланысты.

Топырақтағы сутегі иондарының күйіне байланысты қышқылдығы активті және потенциалды түрлерге жіктеледі, өз кезегінде потенциалды алмасу және гидролиттік деп екіге бөлінеді. Активті қышқылдық топырақ ерітіндісінде гидроксид иондарымен салыстырғанда сутегі иондарының концентрациясының жоғары болуымен сипатталады. Бұл топырақ ерітіндісінде суда еритін қышқылдардың: көмір, май, қымыздық, лимон, фульвоқышқылдар және гидролиттік сілтілі тұздардың болуымен анықталады.

Топырақтың қышқылдығын су және тұз сүзінділерінің рН мәні арқылы анықтайды. Су сүзіндісінің рН мөлшері активті қышқылдықты, ал тұз сүзіндісі топырақтың потенциалды қышқылдығын көрсетеді. Активті қышқылдық мөлшері өсімдіктер мен оның тұрақты әсеріне ұшырайтын топырақ микроорганизмдері үшін үлкен маңызға ие. Оның мөлшері мен тұрақтылығы, ең алдымен, топырақтың буферлік қасиеттерімен анықталады. Активті қышқылдық потенциалды қышқылдықпен тығыз байланысты. Тұз сүзіндісінің рН-ына байланысты топырақтың реакциясы келесідей жіктеледі: 4 – қышқылдығы өте күшті; 4,1 - 4,5 – қышқылдығы күшті; 4.6 - 5 – қышқылдығы орташа; 5,1 - 5,5 – қышқылдығы әлсіз; 5.6 - 6 – бейтарапқа жақын; 6.5 - 7 – бейтарап.

*Әдістің мәні.* Топырақ реакциясын (рН) анықтаудың потенциометрлік әдісі – топырақ суспензиясына (су немесе тұз сығындысы) екі түрлі: өлшеу және салыстырмалы электродтарды салған кезде пайда болатын электр қозғаушы күшін (ЭҚК) өлшеуге негізделген. Салыстырмалы электрод ретінде хлорлыкүміс электродтары жиі пайдаланылады, ал өлшеу электроды ретінде шыны және мембраналы электродтар қолданылады. Шыны электродтарының артықшылығы әдістің дәлдігіне ерітіндідегі тотықтырғыш, тотықсыздандырғыш, коллоидтер және ауыр металдар әсер етпейді. Өлшеуді pH мәндерінің кең ауқымында жүзеге асыруға болады.

Сүзіндіні топырақтың сумен немесе 1 М KCl (тұзды) ерітіндісімен 1: 2,5 қатынасында дайындайды.

*Жұмыс барысы.* Топырақтан талдау үшін дайындалған үлгіден 40 г алып, оны сыйымдылығы 200 см3 конус тәрізді құтыға салады. Үлгіге 100 cм3 дистилденген су (су сүзіндісі) немесе 1 М калий хлориді ерітіндісін (реактив

1) қосады және ерітінді мен топырақты шайқап немесе электромеханикалық араластырғышта 1 минут араластырады. Содан кейін алынған суспензияның рН мәні pH-метрмилливольтметрде анықталады. Ол үшін аспапты бір қалыпқа келтіргеннен кейін шыны электроды мен салыстырмалы электродтың тұзды түйісуін топырақ суспензиясы бар стаканға салады және 1,5 минуттан кейін рН өлшейді.

pН көрсеткішінің баптауы рН мәні 4,01; 6,86; 9,18 болатын буферлік ерітінділерге сәйкес жүзеге асырылады. Осы мақсатта қолданылатын барлық тұздар химиялық таза болуы керек.

Реактивтер: 1) 1,0 М калий хлориді ерітіндісі – 75 г KCl дистилденген суда ерітеді және көлемі 1000 cм3 өшеуіш құтыға салып, дистилденген сумен белгісіне дейін жеткізеді. Алынған ерітіндіде рН 5,6-6 болуы керек.

**2.3.2. Топырақтың сілтілігін анықтау**

Топырақ ерітіндісінің сілтілік реакциясы негізінен сілтілік және сілтілік жер металдар карбонаттары мен бикарбонаттарының болуымен байланысты, олар сумен әрекеттесу кезінде су сүзіндісінің сілтілік реакциясын анықтайтын әлсіз қышқылдар мен күшті негіздер түзеді. Топырақ ерітіндісінің сілтілігі сонымен қатар гидролитикалық сілтілік кремний тұздары мен органикалық қышқылдармен айқындалуы мүмкін. Өсімдіктер бикарбонаттар мен қалыпты карбонаттардан туындайтын сілтілі реакцияларға бейім емес.

*Әдістің принципі*. Бұл әдіс күкірт қышқылымен сулы сүзіндінің аликвотын жүйелі түрде титрлеуге негізделген, бастапқыда рН 8,3-ке дейін, содан кейін рН 4,4-ке дейін.

а) рН 8,3-ке дейін титрлегенде карбонат-ионының бикарбонат-ионына дейін бейтараптануы жүреді (қалыпты карбонаттар тудыратын сілтілік) :

2 + = +

(реакция теңдеуіне сәйкес кальций карбонаты жартылай титрленеді, яғни бикарбонат түзілгенше);

б) рН 4,4-ке дейін титрлегенде бикарбонат-ионының бейтараптануы жүреді (жалпы сілтілік):

+ = + +

*Жұмыс барысы*. Су сүзіндісі мынадай түрде дайындалады. 30 г ауада кептірілген топырақты алдын-ала ұнтақтап, тесігінің диаметрі 2 мм електен өткізеді, сыйымдылығы 300-500 см3 болатын конус тәріздес құтыға салып, көмір қышқылынан тазартылған 150 см3 дистилденген су құйылады. Құтыдағы ерітіндіні 3 минут шайқап, сүзгіш қағазбен (ақ жолақ) сүзеді. Алғашқы сүзіндіні (5-10 с) төгіп тастайды. Егер сүзінді лай болса болса, мөлдір болғанша бірнеше рет сүзеді. Сыйымдылығы 100 см3 химиялық стаканға немесе конус тәрізді құтыға тамшуырмен 20 см3 су сүзіндісін алып, магнитті араластырғышқа қояды. Ерітіндіге шыны электродын және салыстыру электродын салып, рН-метр көмегімен рН мәнін анықтайды. Егер рН мәні 8,3-тен кем болса, бұл қалыпты карбонаттың жоқтығын көрсетеді. Бұл жағдайда тек бикарбонат-ионын 0,02 н күкірт қышқылымен (реактив 1) рН 4,4-ке дейін титрлеу арқылы анықтайды. Ал егер сүзіндінің рН мәні 8,3-тен жоғары болса екі сілтілік түрін титрлейді.

Бюретканың автоматты титрлеу блогын күкірт қышқылымен (реактив 1) толтырады. Сүзінді үлгісіне электродты жұп пен бюретканың өлшеу түтігінің ұшы салынады. Автоматты титрлеу блогына соңғы титрлеу нүктесін белгілейді (pH 8,3). Көрсетілу орнатылған соң, бюретка шүмегі ашылады және үлгі рН 8,3-ке дейін титрленеді. Титрлеуге кеткен қышқылдың көлемі жазылады. Бұдан соң автоматты титрлеу блогында рН соңғы мәні 4,4 белгіленіп, титрлеуді жалғастырады.

Зертханада рН-метр болмаған жағдайда сілтілік эквивалентті нүкте арқылы фенолфталеин (рН 8,3 – карбонатты сілтілік) мен метилоранж (рН 4,4 – бикарбонатты сілтілік) қатысында титрленіп анықталады. Бұл үшін 20 см3 сүзіндісіне сыйымдылығы 100 см3конусты құтыда 1-2 тамшы фенолфталеин тамызады. Сұйықтықтың қызғылт түске боялуы құрамында қалыпты карбонаттар бар екенін көрсетеді және H2SO4-пен (реактив 1) түс жойылғанша титрлейді.

Титрлеуге кеткен қышқыл көлемі жазылады. 1-2 тамшы метилоранж тамызып, H2SO4-пен сарғыш түстен әлсіз байқалатын қызғылт түске дейін титрлеуді жалғастырады. Егер сүзінді фенолфталеин ерітіндісімен түс бермесе қалыпты карбонаттардың жоқтығын көрсетеді. Бұл жағдайда тек бикарбонаттарды метилоранж қатысында титрлейді. Титрлеуді «үлгі» ерітіндісімен салыстыра отырып титрлеген жөн, яғни ақ қағаз үстіне дәл осындай құтыға, дәл сондай көлемде сұйықтық құйып метилоранж тамызады. Титрлеу құтысындағы сұйықтық «үлгі» ерітіндісімен салыстырғанда сәл өзгергенде (сәл қызғылттанады) титрлеуді тоқтатады.

*Нәтижелерді есептеу.* Карбонат-иондар () тудыратын сілтілік келесі формуламен анықталады (топырақтың мэкв/ 100 г):

=

Мұнда, V – рН 8,3-ке дейін үлгіні титрлеуге кеткен 0,02 н күкірт қышқылы көлемі, см3; N – күкірт қышқылы ерітіндісінің нормалдылығы, мэкв/ см3; 2 – рН 8,3 кезінде карбонат-ион жартылай титрленгенін көрсететін коэффициент; m – анықталатын сүзінді көлеміне сәйкес топырақ массасы, г; 100 –100 г топыраққа шаққандағы коэффициент.

Карбонат-иондардың массалық үлесі (%) анықталатын формула:

M =

Мұнда, С – анықталатын топырақтағы карбонат-иондарының құрамы, 100г –дағы м∙экв, Э – карбонат-иондардың эквивалентті массасы (30); 1000 – граммға шаққандағы коэффициент.

Бикарбонат-иондар (*Н*) тудыратын сілтілік келесі формуламен анықталады (топырақтың мэкв/ 100 г):

=

Мұнда, N – ерітіндісі нормалдылығы, м∙экв/см3; V – рН 8,3-тен жоғары сығындыны титрлеуге кеткен ерітіндісі көлемі (немесе төмен бастапқы сығындыда карбонат-ион болмағанда) pH 4,4 дейін, с; – рН 8,3-ке дейін үлгіні титрлеуге кеткен ерітіндісі көлемі, см3; 100 –100 г топыраққа шаққандағы коэффициент; m – топырақ массасы, анықталатын сүзінді көлеміне байланысты, г.

Бикарбонат-иондардың массалық үлесі келесі формуламен анықталады:

=

Мұнда, С – анықталатын топырақтағы бикарбонат-иондарының құрамы, 100г-дағы м∙экв, Э – бикарбонат-иондардың эквивалентті массасы (61); 1000 – граммға шаққандағы коэффициент.

Қайта анықтау нәтижелерінің арифметикалық ортадан рұқсат етілген ауытқуы – 0,10 м∙экв/100 г топырақ.

Реактивтер: 1) күкірт қышқылы ерітіндісі , (х.т. немесе т.ү.т.) концентрация 0,01 моль/д (0,02 н) стандарт-титрден дайындайды немесе 0,56 с күкірт қышқылын алады (тығыздығы 1,84 г/с), сыйымдылығы 1000 с өлшеуіш құтыға құйып, белгісіне дейін дистилденген сумен жеткізеді. ерітіндісінің дәл концентрациясын натрий тетраборқышқылы концентрациясымен 3,82 г/д келтіреді;

2) фенолфталеин, 1% спирттегі ерітінді;

3) метилоранж, 0,05% спирттегі ерітінді.

**2.3.3. И.В. Тюрин әдісімен қара шіріндіні анықтау**

*Талдаудың маңызы.* Қара шірінді – топырақ құнарлығының және өсімдіктердің азотпен қамтамасыз етілуін көрсететін маңызды көрсеткіш. Ол агрохимиялық бағалы құрылымның құралуының маңызды факторы болып табылады. Қара шіріндінің болуы топырақтың сіңіру қабілеті, су өткізгіштігі, ылғал сыйымдылығына әсер етеді. Сонымен қатар, қара шірінді өсімдіктің өсуін жақсартады.

*Жұмыс барысы.* Топырақтың – құрғақ массасын, диаметрі 3 см сағат шынысын қолдана отырып, қателігі 0,001 г – нан аспайтын аналитикалық таразыда өлшейді. Егер құрамындағы қара шірінді мөлшері 7% асатын болса үлгіні 0,05 – 0,10 г есеппен, 4-7% кезінде 0,1-0,2 г; 2-4% кезінде - 0,25-0,35 г; 2% аз кезінде -0,50-0,70 г есеппен алады.

Топырақты талдауға дайындық оның құрамын тамырлар мен органикалық қалдықтардан тазарта отырып жасалынады. Тесігінің диаметрі 2 мм електен өткізілген құрғақ топырақтың үлгісінен қосымша майдалауға 5 г алып қалады. Оның ішінен тамырлар мен өсімдіктердің қалдықтарын қысқыш арқылы қағаз бетіне жұқа қабатқа шашып теріп алады. Топырақты тесігінің диаметрі 0,25 мм болатын електен өткізіп, електе қалып қалған бөлшектерді фарфорлы табақшада майдалайды.

0.1-0,4 г топырақ үлгісін 50 см3 сынауыққа ауыстырады. Осы сынауыққа және бір уақытта салыстырудың жұмысшы шкаласын жасау үшін тағы да қосымша тұрғыда (штативте) орнатылған 8 сынауыққа 10 см3 хромдық қоспаны (күкірт қышқылында ерітілген калий бихроматы) қосады.

Сұйықтығы бар сынауықтарға шыны таяқшаларын салып араластырады. Содан кейін, тұрғыда орналасқан сынауықтарды қайнап тұрған суы бар ыдысқа орналастырады. Әрбір 20 минут сайын сынауықтың ішіндегі қоспаларды шыны таяқшамен араластырып тұрады. Бір сағаттан соң тұрғыны сынауықтармен ішінде суы бар ыдысқа көшіреді де суытады.

Одан кейін топырағы бар сынауықтарға 40 см3 – тан дистилденген су құяды.

Салыстырмалы ерітінділер шкаласын дайындауға арналған сынауықтарға тотықсыздандырғыш ерітіндісін және 24-кестеде көрсетілген көлемде дистилденген су қосады. Қара шіріндінің массасы ерітіндінің ішіндегі тотықсыздандырғыштың мөлшеріне сай келеді. Тотықсызданғыштың 1 см3 қолданылған көлемі 0,517 мг қара шірінді массасына сай келеді (24-кесте). Содан соң, сынауықтардан шыны таяқшаларын суырып алып, резеңкелі груша арқылы пайда болатын ауаның барбатациясы көмегімен мұқият араластырады. Сынауықтарды топырақ түйіршектерінің шөгіп, толықтай түссіз болғанынша қойып қояды. Егер тұндырудан кейін де тұнба бетіндегі ерітінді мөлдір болмаса, онда сынауықтарды ертеңгі күнге дейін толық түссізденгенше қалдырады.

*24-кесте*

**Салыстырмалы ерітінділер шкаласын дайындау үшін қажет су мен еріткіштің көлемдері**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Көрсеткіш | Құты нөмірі (ерітінді) | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | 8 | 9 |
| Судың көлемі, см3 | 40 | 38 | 36 | 32 | 30 | 25 | | 20 | 15 | 10 |
| Тотықсыздандыр-ғыш ерітінді көлемі, см3 | 0 | 2 | 4 | 8 | 10 | 15 | | 20 | 25 | 30 |
| Қара шірінді массасы, мг | 0 | 1,03 | 4 | 8 | 10 | 15 | | 20 | 25 | 30 |

Бұдан кейін салыстырмалы ерітінділерін, содан соң зерттелетін ерітінділерді, қалыңдығы 1 – 2 см болатын кюветаға құйып, 590 нм толқын ұзындығында сары-қызыл светафильтрінде колориметр құралында оптиқалық тығыздықтарын өлшейді. Зерттелетін ерітіндіні ФЭК кюветасына түбіндегі тұнбаны араластырып алмай құяды.

Салыстырмалы ерітінділерінің оптикалық тығыздықтарымен қарашірінді мөлшерінің негізінде сәйкестендіру графигін сызады. Ол үшін ордината өсінің бойына салыстымалы ерітінділердің оптикалық тығыздықтарын абцисс өсінің бойына қарашірінді массасын немесе тотықсыздандырғыш ерітіндісінің көлемінің көрсеткіштердің мәнін салады. Қиылысқан нүктелерді сызықпен қосады.

*Нәтижелерді есептеу мен реагенттер.* Дайындалған салыстырмалы ерітінділердің құрамындағы қара шірінді массасын табады. Қарашірінді мөлшерін (%) мына формула бойынша есептеледі:

Г = ,

мұнда Қ – қара шірінді, М – график бойынша алынатын қара шірінді массасы, мг; K – қара шіріндіге ауыстыру коэффициенті; 100 - пайызға айырбастау коэффициенті; m– топырақ үлгісінің массасы, мг. Орташа арифметикалық қайталанатын талдаудан рұқсат етілген ауытқулар: топырақта гумустың құрамы 5% болса, онда 20% дейін, ал егер 5% -дан артық болса, ауытқу 10% -ды құрайды.

Ерітінділер мен реагенттерді дайындау: 1) Хром қоспасы - K2Cr2O7 (х.т. немесе а.ү.т.) 40 г ұнтағын (ауытқу 0,1 г аспайтындай өлшенеді), дистилденген суда ерітіледі және сүзгіш қағаз арқылы сыйымдылығы 1000 см3 өлшеуіш құтыға құйып, белгіге дейін дистилденген сумен жеткізіледі. Ерітінді кәрлен ыдысына немесе 3-5 дм3 стаканға құйылады және (1,84 г / см3) 10-15 минут аралығындағы 70-100 см3 шамасындағы шағын бөліктермен 1000 см3 күкірт қышқылы қосылады, олардың әрқайсысы мұқият араластырады. Содан кейін ерітінді құйғыш арқылы шыны бөтелкелерге құйылады және шексіз уақытқа сақталады.

2) тотықсыздандырғыш - 39,2 г Мор тұзы (МемСТ 4208 - 72, х.т. немесе а.ү.т.) немесе 27,8 г жетісулы темір сульфаты (а.ү.т.) 0,1 г-нан астпайтын қателікпен, 700 см3-де 0,5 моль/дм3 күкірт қышқылының ерітіндісінде ерітіледі. Ерітіндіні екі қабат сүзгі арқылы сүзіп, көлемі 1000 см3 құтыға құйып, белгіге дейін дистилденген су құяды, мұқият араластырады.

Әдетте 8-10 дм3 ерітінді дайындайды және қара шыны бөтелкесінде сақталады, мұнда бюретка сифон арқылы бекітіледі. Бөтелкедегі ерітіндіні тотығудан сақтау үшін, натрий сульфатының сілтілі ерітіндісі (40 г сусыз натрий сульфаты немесе жеті сулы 80 г натрий сульфатын 700 см3 дистилденген суда ерітіледі) бар Тищенко бөтелкесіне жалғастырады. Алынған ерітінділерді араластырады.

Тотықсыздандырғыш агент ерітіндісінің концентрациясын әрбір 3 күнде стандартты-титрден (0,1 Н) дайындалған KMnO4 ерітіндісінде тексеріледі. Ол үшін 100 см3 3 конустық құтыға бюреткадан алынған ерітіндіні 10 см3 құйып, 1 см3 күкірт қышқылын (1,84 г / см3) қосады. Құтының ішіндегісін 40-50 см3 көлемінде ыстық дистилденген сумен сұйылтады және бірден 1 минут бойы сәл қызғылт түсі жоғалмағанша, калий перманганатының ерітіндісімен титрленеді.

Есептеу үшін үш анықтаманың орташа мәнін алады. Тотықсыздандырғыштың концентрациясын түзету мына формуламен анықтайды:

К = ,

мұнда V1 - титрлеу үшін кеткен KMnO4 ерітіндісінің көлемі, см3; V - Мор тұзының немесе титрлеу үшін жетісулы темір сульфатының ерітіндісінің көлемі, см3.

3) 0,5 моль/дм3 концентрациялы күкірт қышқылының ерітіндісі – 28 см3 күкірт қышқылын (тығ 1,84 г/см3) дистилденген суда ерітіп, 1000 см3 дейін жеткізеді.

**2.3.4. Кьельдаль бойынша топырақтағы жалпы азотты анықтау**

*Талдаудың мақсаты.* Азоттың жетіспеуінен өсімдік топырағы әлсіз дамып, жапырақтарының көлемі кішірейеді. Бұл әдіс топырақтағы органикалық заттардың тотығуына және азоттан аммиак, артық мөлшерде аммоний сульфаты түзілуіне негізделген:

2CH3CHNH2COOH + 13H2SO4 = (NH4)2SO4 + 6CO2 + 16H2O + 12SO2.

Осы реакциядан кейін ерітіндіні Кьельдалдың айдау құтысына ауыстырып, негіз арқылы аммоний сульфатынан аммиактың сулы ерітіндісін алады:

(NH4)2SO4 + 2NaOH = Na2SO4 + 2NH4OH.

Аммиакпен әрекеттеспей қалған күкірт қышқылының мөлшерін 0,02 н сілтімен титрлеу арқылы анықтайды.

*Жұмыс барысы.*2 г топырақ үлгісін (топырақ үшін гумус 2% кем емес) немесе 4 г (топырақ үшін гумус 2% кем) 0,001 г-ге дейін дәлдікпен өлшеп оны сынауық пен резиналы майтүтік (шлангы) арқылы мұқият 100-150см3 Кьельдаль құтысының түбіне салады. Бос сынауықты топырақтың қалдығымен бірге қайта өлшеп, олардың массаларының айырымы бойынша, топырақпен және топырақсыз сынауықтардың массасын анықтайды. Техникалық таразыда бос құтының массасың 0,001 г дейінгі дәлдікпен анықтайды.

Құтыға 4,5 г катализатор қоспасын қосады. Өлшеуіш цилиндр арқылы оған 10 см3 концентрлі күкірт қышқылын құяды. Құтыдағы ерітіндінің қыздыру кезінде тасып кетуін болдырмау үшін, оны тоқтаусыз араластырып, 2-3 сағатқа қалдырып қояды. Келесі кезекте құтыны қиғаш жағдайда ауа тартқыш шкафтағы электр қыздырғышына немесе газды қыздырғышқа қойып, төменгі температурада қыздырады. Ерітіндіде көпіршік пайда болған жағдайда, құтыны шешіп алып, үстіне 2-3 тамшы спирт немесе 0,3 г парафин тамызады. Көпіршіктің пайда болуы басылған кезде температураны жоғарылатып, ерітіндідегі SO2 буы құты мойнының төменгі жағында болуын қамтамасыз етеді. Қалдық масса толығымен түссізденуге ұшырағанда органикалық заттың күлденуі толығымен аяқталды деп есептеледі. Қайнатуды тағы да 15-20 мин жүргізіп, содан соң құтыны шешіп, оны салқындауға бөлме температурасына қалдырады. Бір мезгілде топырақтың суытуға арналған бақылау талдауын жүргізеді.

Жағудан кейін Кьельдаль аппаратында аммиакты айдау жұмысына кіріседі. Бұл үшін мойны бар құтыға немесе сыйымдылығы 200-300 см3 стаканға 20 см3 бюреткадан 20%-дық бор қыщқылын құйып, үстіне 2-3 тамшы индикатор қосады және байланыстырғышты алонж арқылы шарикті тоңазытқышқа жалғайды, ал трубканың ұшы қышқыл ерітіндісіне 2-3 мм-ге батырулы тұрады. Келесіде кері айдағыш аппараттың айдаушы құтысына құйғыш арқылы таяқшамен Кьельдаль құтысындағы затты ауыстырып оған (өлшенген) жуықтап қабырғасы арқылы 30-40 см3 дистилденген суды құяды және ақырын шайқайды.

Құтыдағы затты толығымен ауыстыру үшін, оны тағы да 4-5 рет 20-30 см3 сумен шаймалайды. Егер осыдан кейін құтыда топырақ үгіндісі қалса, оны ауыстырмай, 2-3 рет 15-20 см3 дистилденген сумен жуады. Айдағыш құтының көлемін 350-400 см3 дистилденген сумен жеткізеді. Ерітіндісі бар айдау құтыны қиғаш орналастырып ерітіндіні араластырмай, қабырғасы арқылы 40% сілтіні 80 см3 көлемінде құяды. Бұл әдіс кезінде құтыдағы ерітінділер бір-бірімен араласпауы керек. Қайнау бірқалыпты болуы үшін ерітіндіге 2-3 кесек түйіршікті цинк салады.

Сұйықтықты араластырмай, айдау құтысына тамшуыр арқылы тоңазытқышқа байланыстырады. Осыдан соң айдау құтысындағы ерітіндіні араластырып, тоңазытқышты қосады, артынан жылытқышты қосады. Қабылдағыштағы дистилят көлемі 50-70 см3-ке жеткенде және одан ерітінді алонжға тартыла бастағанда, қабылдағыш құтыны алонж соңындағы сұйықтық деңгейінен жоғары болуы үшін босатады. Айдауды дистилят көлемі байланыстырғышта 150-180 см3-ке жеткенше жалғастырады.

Айдаудың толық өтуін лакмус қағазымен немесе Несслер реактиві арқылы тексереді. Ол үшін алонждың соңын дистилденген сумен шайып, дистилят тамшысына лакмус қағазын қояды. Егер қағаз көк түске айналмаса, онда айдау толығымен айықталған болып есептеледі. Егер лакмус қағазы көк түске боялса, айдауды жалғастырады. Сонымен қатар, сынауыққа 0,5-1 см3 айдалған затты жинап, Несслер реактивінен 1-2 тамшысын қосуға болады; сары түстің байқалмауы (сынауықпен салыстырғанда 1 см3 дистилденген суға 1 тамшы реактив қосылған) айдаудың біткеніне негізделеді.

Айдау аяқталғанда қабылдағыш құтыны қалдырып қояды. Оның орнына басқа бос құты немесе стакан қойып, қыздыруды тоқтатады. Қабылдағыш құтыда пайда болған аммоний боратын 0,02 моль/дм3 күкірт қышқылымен индикатор түсі жасыл түстен қызыл, күрең түске ауысқанша титрлейді.

*Ерітінділерді дайындау мен реактивтер.* 1) Катализаторлар қоспасы – K2SO4–ның 15 массалық үлесіне CuSO4·5Н2О - ның 1 үлесін алып оған металдық селеннің 0,025 үлесіне қосады. Қоспаны кәрлен табақшасына салып ұсақ ұнтаққа дейін майдалайды.

2) 2% бор қышқылы ерітіндісі (Н3ВО3, а.ү.т.). 3) Гроака индикаторы - 0,4% метил-қызыл спирт ерітіндісі мен 0,2% метил-көк ерітіндісінің тең көлемін араластырады. 4) 40%-дық NaOHерітіндісін **(**немесе КОН) – 400 г натрий гидроксидін (калий) техникалық таразыда кәрлен тостағаншасында өлшеп оны сыйымдылығы 1000 см3 кәрлен стаканға ауыстырады және шыны таяқшамен тоқтаусыз араластыру арқылы 600 см3 дистилденген су құяды. Араластыруды топырақтың түйіршіктері толық ерігінге дейін жалғастырады. Ерітіндінің бетін қағазбен жауып, келесі күнге дейін қойып кояды. Егер ерітінді лайлы (таза емес) болса, оны шыны мақтадан немесе шыны ыдыстан сүзіп алады. NaOH-тың массалық үлесін ареометр арқылы тексереді. Негізді резинкалы тығынмен жабылған шыны ыдыста сақтайды. 5) 0,02 моль/дм3 H2SO4-тің 11,2 см3 көлемін (тығыздығы 1,84 г/см3)өлшеуіш цилиндрмен алып, 1000 см3 көлеміндегі өлшеуіш құтыдағы 100-200см3 дистилденген суға құяды. Осыдан кейін ерітіндіні белгіге дейін дистилденген сумен толтырады. Ерітіндіні араластырып, 10 дм3 құтыға ауыстырады. Құтыға 9 дм3 дистилденген су құйып, мұқият араластырады. Күкірт қышқылының массалық үлесін бура арқылы анықтайды. Бура ерітіндісін дайындау үшін 0,02 моль/дм3 массалық концентрациясынан 7,64 г қайта кристалданған он сулы бура алады (Na2B4O7·10Н2О), 1000 см3 құтыда ерітіп, белгіге дейін жеткізеді. Бураны қайта кристалдау үшін 150 гр тұзды өлшеп алып, 300 см3 дистилденген сумен қайнату арқылы ерітеді. Ары қарай қайтадан сумен немесе қармен қайта суытады. Түзілген бура кристалдарын сүзіп алып, сүзгіш қағазбен кептіреді. Тұзды тығыны бар шыны ыдыста сақтайды.

**2.3.5. Топырақтағы минералды азотты анықтау**

*Талдау мәні.* Органикалық азот (гумус азоты) өсімдіктер үшін қол жетімсіз. Сондықтан өсімдіктің топырақтық азотпен қамтамасыз етілуін топырақтағы азоттың минералды қосылыстарының (нитраттар мен аммиак) құрамы арқылы анықтайды. Нитраттық азот - ең оңай сіңіріледі, сондықтан оның топырақ құрамында болуы өсімдіктің азотпен қамтамасыз етілуінің басты көрсеткіші болып келеді.

Белгілі бір жағдайларда өсімдіктер аммонийлі азотты да оңай сіңіре алады. Аммонийлі азоттың негізгі бөлігі топырақта сіңірілген, ауыспалы күйде болады, сондықтан оның құрамынан тұзды сығындар жасайды. Аммоний катиондары мен нитраттарын анықтау арқылы топырақ құрамындағы өсімдіктер оңай сіңіретін құрамында азот бар заттарды анықтаймыз (25-кесте).

25-кесте

**Өсімдіктердің минералды азотпен қамтамасыз етілу шкаласы және топырақтағы азоттың жылжымалы формасы және егістік дақылдарына азот тыңайтқыштарының талабы ( Гамзиков бойынша):**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Өсімдіктердің азотпен қамтамасыз етілуі | Топырақ құрамындағы N интервалы  (0-20см), мг/кг | | Өсімдіктердің N-тыңайтқыштарға деген қажеттілігі | Шамамен енгізілетін азот мөлшері кг/га |
| N-NO3+  N-NH4 | Тұзда еритін |
| Өте төмен  Төмен  Орташа  Жоғары | <10  10-20  20-40  >40 | <45  45-75  75-100  >100 | Өте көп  Көп  Орташа  Қажет емес | 60-90  45-60  30-45  0 |
| Топырақ түрі | Сұр, қара топырақ(гумус) | | | |

Жасалынған тәжірибелер нәтижесінде тыңайтқыштарды рационалды түрде қолдануға мүмкіндік беретін, өсімдіктердің азотпен қамтамасыз етілу шкаласы өңделеді.

**2.3.5.1. Аммиакті азотты фотоколариметрлік әдіспен анықтау**

Белгілі бір жағдайларда өсімдіктер аммонийлі азотты өте оңай сіңіреді. Аммонийлі азоттың негізгі бөлігі топырақта сіңірілген, ауыспалы күйде кездеседі. Сондықтан оның құрамын анықтауды тұз сығындыларында жүргізеді.

*Жұмыс барысы.* Массасы 30 г топырақты техникалық таразыда 0,1 г дәлдікпен өлшеп, көлемі 150 мл болатын конустық құтыға салып, оған тамшуырмен немесе өлшеуіш цилиндрмен 75 мл хлорлы калийді қосады. Құтыны 1 минут бойы араластырып, 18-20 сағатқа қалдырып қояды. Содан кейін суспензияны араластырып сүзеді.

Тамшуырмен 2,5 мл сүзіндіні алып, сыйымдылығы 100 мл болатын құтыға құйып, 45 мл бояушы реактив пен 2,5 мл натрий гипохлоритінің ерітіндісін қосып, қоспаны араластырады. Бояуы қанығырақ болу үшін 1 сағатқа қойып қояды. Боялған ерітіндіні қалыңдығы 1 см болатын кюветаға құйып, толқын ұзындығы 655 нм жағдайында фотоколориметрде оптикалық тығыздығын анықтайды. Фотоколориметрлеуді натрий гипохлориті ерітіндісі қосылғаннан кейін, кем дегенде 2,5 сағаттан соң тоқтатады.

*Нәтижелерді есептеу және реактивтер.* Азот құрамын үлгі ертіндісінің шкаласы бойынша құрылған сәйкестердіру графигінен немесе формула бойынша анықтайды:

N – NH4 = ,

мұндағы: *a-*сәйкестердіру графигі бойынша азоттың құрамы*,* V-сүзіндінің жалпы мөлшері, см3; 1000-есептеу коэффициенті; V1-колориметрлеуге қажет сүзінді көлемі, см3; m-топырақ массасы, г.

Сәйкестендіру графигін салыстырмалы ерітіндінің жұмыс шкаласы бойынша құрады. Ол үшін үлгі ерітінділер шкаласы бойынша (26-кесте) дайындалған құтылардан 2,5 см3 ерітіндіні тамшуырмен алып, ерітіндіні топырақ сүзінділері бояған секілді түске келтіреді. Фотоколориметрлеу нәтижелері бойынша сәйкестендіру графигін тұрғызады.

26-кесте

**N-NH4 фотоколориметрлік әдіспен анықтауға арналған шкала**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Көрсеткіш | Құты нөмірі (салыстыру ерітіндісі) | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Бастапқы үлгі көлемі | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| N-NH4 құрамы | 0 | 0,005 | 0,010 | 0,020 | 0,030 | 0,040 | 0,050 | 0,060 |
| N-NH4 құрамы 1 кг-ға мг | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |

*Салыстырмалы жұмысшы үлгі ерітіндісін дайындау.*Алдымен бастапқы үлгі ерітіндісін дайындайды. 0,0012 г дәлдікпен 0,382 л аммоний хлоридін алып, концентрациясы 1 моль/дм3  болатын KCl ерітіндісінде ерітеді де, сыйымдылығы 1дм3  болатын құтыда белгіге дейін келтіреді. Пайда болған ерітіндінің 1см3 көлемінде 0,1 мг N-NH4 болады. Содан соң сыйымдылығы 250 см3 8 өлшеуіш құтыға бюреткамен немесе тамшуырмен үлгі ерітіндісін (26-кестеде көрсетілген) көлем бойынша құйып, KCl ерітіндісімен белгіге дейін келтіру қажет.

*Реактивтер.*1) концентрациясы 1моль/дм3 болатын KCl (х.т немесе а.ү.т.); 2) қосымша бояушы реактив -56,7 г натрий салицил қышқылы, 16,7 г Рошель тұзы және 26,7 г натрий гидрооксидін 600-700 см3 дистилденген суда стаканға құйып ерітіп, аммонийді жою үшін ерітіндіні 20 минут бойы қайнатады. Суытқаннан кейін, оған 0,4 г натрий нитропрусидін қосып (т.немесе а.ү.т.), сыйымдылығы 1000 см3 өлшеуіш құтыға ауыстырып, белгіге дейін жеткізеді. Реактив қара бөтелкеде бірнеше ай мұқият сақталады.

Жұмысшы бояғыш ерітінді дайындау үшін сыйымдылығы 1000 см3 құтыға 125 см3 қосымша бояушы ерітіндісі мен 125см3 2М натрий гидрооксидінің ерітіндісін алып, 2г трилон Б қосады да, ерітіндіні белгіге дейін келтіреді. Қоспаны трилон Б толық ерігенше шайқайды.

3) Натрий гипохлоритінің ерітіндісі. Сыйымдылығы 500 см3 стаканға 150 г хлорлы әкті салып, 250 см3 дистилденген сумен араластырады. Бөлек дәл осындай судың көлемінде 150 г натрий карбонатын ерітеді. Содан соң ерітіндіні үздіксіз араластыра отырып, қосады. Алынған ерітіндіні 1-2 күнге қойып, содан соң сүзеді. Алынған ерітінді шамамен 6-10% активті хлордың коцентрациялы және қара бөтелкеде 1 жылға дейін сақтауға болады.

Реактивті қолданбас бұрын оның құрамындағы активті хлор концентрациясын анықтайды. Ол үшін 1 см3 реактивті сыйымдылығы 100 см3 конустық құтыда 40-50 см3-ге дейін сұйылтып, 2 г калий иодидін және концентрацисы 1моль/дм3 10 см3 HCl қосады. Пайда болған йодты концентрациясы 0,1моль\дм3 натрий гипохлораты ерітіндісімен сарғыш түс жойылғанға дейін титрлейміз. 1см3 Na2S2O3··5H2·O ерітіндісіне 0,00355 хлор сәйкес келеді. Натрий гипохлоритін 0,125% концентрацияға дейін дистилденген сумен сұйылтып, дайындаған күні қолданады;

4) техникалық хлорлы әк тас;

5) тұз қышқылы (тығ.1,19 г/см3) х.т.немесе а.ү.т.

**2.3.5.2. Нитраттарды анықтаудың фотоколориметрлік әдісі**

*Тәжірибе мәні.*Нитратты азот өсімдіктерде оңай сіңіріледі, сондықтан оның топырақтағы құрамы - өсімдіктің қамтамасыз етілуінің маңызды көрсеткіші.

*Әдіс принципі.*Бұл әдіс - нитраттардың нитриттерге дейін гидразинмен мыс катализаторының қатысында тотықсыздануы барысында кейінгі фотоколориметрлік анықтауға негізделген. ЛАБАШҒА (Ленин атындағы бүкілодақтық ауылшаруашылық ғылым академиясы) СБ (Сібір бөлімі) мәліметтері бойынша әдіс төмендегідей нәтижелерді көрсетеді.

*Жұмыс барысы.*Массасы 30 г топырақты техникалық таразыда 0,1 г дәлдікпен өлшеп, көлемі 150 см3 конустық құтыға салып, оған тамшуырмен немесе өлшеуіш цилиндрмен 75 см3 хлорлы калийді қосады. Құтыны 1 минут бойы араластырып, 18-20 сағатқа қойып қояды. Содан кейін суспензияны араластырып, сүзеді. Тамшуырмен 5 см3 топырақ сүзіндісін алып, сыйымдылығы 100 см3 конустық құтыға ауыстырып, 10 см3 0,5%-тік натрий пирофосфор қышқылын қосады; 10 см3 тотықсыздандыратын ерітіндіні құйып, араластырады. 10 минуттан соң өлшеуіш цилиндрмен 23 см3 бояғыш ерітіндісін қосып, араластырып, 15 минутқа толық боялуға қояды.

Ерітіндіні қалыңдығы 1 см кюветада құяды, бояғыш ретінде N-этилендиаминдигидрохлорид немесе N-этил-1-нафтиламингидрохлорид болғанда фотоколориметрлеу толқын ұзындығы 545 нм жағдайында жүреді, ал бояғыш ретінде альфа-нафтиламин қолданылса, толқын ұзындығы 520 нм-де фотоколориметрленеді. Фотоколориметрлеу бояушы ерітінді қосқаннан кейін, 1,5 сағатта фотоколориметрлеу аяқталады.

*Салыстырмалы ерітіндінің жұмыс шкаласын дайындау.* Алдымен бастапқы нитрат-ионының үлгі ерітіндісін жасайды. Ол үшін аналитикалық таразыда 0,001г дәлдікпен 0,722 г KNO3 (х.т.) өлшейді.

100-105°C температурада тұрақты массаға дейін кептірілген калий нитратын концентрациясы 1моль/дм3 болатын калий хлоридінде ерітіп, көлемі 1 дм3 құтыда дәл осы еріткішпен белгіге дейін жеткізеді. Алынған ерітіндідегі азот (N-NO3) мөлшері 0,1 мг/см3 болады.

Бастапқы ерітіндіден салыстырмалы үлгі ерітінділерінің жұмыс ерітіндісін жасайды. Сыйымдылығы 250 см3 болатын құтыға 27-кестеде көрсетілген көлемде салыстырмалы ерітіндіні құйып, 1 М калий хлоридімен белгіге дейін жеткізеді.

Құтылардан сығынды үлгісі көлеміне тең етіп тамшуырмен үлгіні алып, оларды зерттелінетін сүзінді талдауы кезінде бояғандай қалыпта бояйды да, артынша фотоколориметрлейді. Фотоколориметрдің көрсеткіштерінің нәтижелері бойынша сәйкестендіру графигін тұрғызады.

*Нәтижелерді есептеу.* Талданатын топырақтағы азоттың құрамын сәйкестендіру графигі немесе формула арқылы анықтайды.

N-NО3 = ,

*27-кесте*

**Нитраттарды фотоколориметрлік әдіспен анықтауға қажетті шкала**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Көрсеткіштер | Салыстырмалы үлгі ертіндінісінің номері | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Бастапқы үлгі көлемі | 0 | 2,5 | 5,0 | 7,5 | 10,0 | 15,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 |
| N-NO3 құрамы | 0 | 0,005 | 0,010 | 0,015 | 0,020 | 0,030 | 0,040 | 0,060 | 0,080 | 0,010 |
| N-NO3 құрамы 1 кг-ға мг | 0 | 2,5 | 5,0 | 7,5 | 10,0 | 15,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 |

С - сәйкестендіру бойынша азоттың құрамы, V - талдауға алынған топырақтағы сүзіндінің жалпы мөлшері; 1000 – 1 кг топырақ үшін есептеу коэффициенті, V1 - талдауға алынған сүзінді көлемі см3, m-топырақ массасы,г.

*Реактивтер:*

1) 0,5%-тік 5 г (Na4P2O7) натрий пирофосфор қышқылын (а.ү.т.) концентрациясы 0,15 моль/дм3 натрий гидроксидінің 1000 см3 көлемінде ерітеді.

2) Тотықсыздандырғыш жұмыс ерітіндісі. Алдымен катализатор ерітіндісін дайындайды. 2,5 г CuSO4·5H2O (а.ү.т.) сыйымдылығы 1000см3 құтыда сумен ерітіп, белгіге дейін жеткізеді. Тотықсыздандырғыш ерітіндісін жасау үшін 27,5 г N2H4H2SO4-ті (а.ү.т.) сыйымдылығы 1000 см3 құтыда дистилденген сумен ерітіп, белгіге дейін жеткізеді. Ерітінді 6 ай бойы сақталады. Қажет болған жағдайда, 6 см3 катализатор ерітіндісін 200 см3 құтыға құйып, дистилденген сумен белгіге дейін жеткізіп, араластырады. Аузы жабық қара бөтелкеде ерітінді 1 апта бойы сақталады.

3) Бояғыш жұмыс ерітіндісін талдау жасалынатын күні қосымша бояғыш ерітіндіден дайындалады. Қосымша бояушы ерітінді жасау үшін 200 см3 ортофосфор қышқылын алып (H3PO4 а.ү.т.), оны 500 см3 дистилденген суға құяды. Алынған қоспада 10 г сульфаниламид (H2NC6H4SO2NH2) пен 2 г гидрохлорид N-этил-1- нафтиламид (реактив 4) немесе нафтиламин-альфа C10H7NH2  (реактив 5) немесе дигидрохлоридтің N-1-нафтил этилендиаминді (реактив 3) ерітеді.

Ерітіндіні 2000 см3 өлшеуіш құтыда араластырады да, белгіге дейін дистилденген сумен келтіреді. Реактивті қара бөтелкеде тоңазытқышта 1 айдан артық сақтауға болмайды. Талдау күні қосымша ерітіндіні 5 рет дистилденген суда ерітіп, жұмыс ерітіндісінің әрбір литріне 0,2 г трилон Б қосады.

**2.4. Ионселективті электродтың көмегімен топырақтық үлгілердегі N-NO3-ті анықтау әдістемелері**

*Ерітінділерді және элетродтарды дайындау.*Бұл әдіс ионселективті электрод көмегімен 1%-ды алюмокалийлі ашудастарының тұзды суспензиясының құрамындағы нитраттардың концентрациясын үлгі – экстрагент қатынасы 1:2,5 болатын жағдайда анықтауға негізделген. Алюмокалийлі ашудастың KAl(SO4)2∙12H2O 1%-ті ерітіндісінің қолданылуы, біріншіден, талданатын үлгідегі тұз мөлшеріне тәуелділігі аз болатын, ерітіндінің қандай да бір иондық күшін тудыруына байланысты; екіншіден, нитратты электродтың осы тұздың анионына деген талғампаздығы өте жоғары болуына байланысты болады.

Алюмокалийлі ашудасының 1%-ды ерітіндісін дайындау үшін ауытқуы 0,1 г аспайтын тұздан 10 г өлшеп алады, оны дистилденген суда ерітіп, көлемін 1л-ге дейін жеткізеді.

Стандартты ерітіндіні дайындау үшін, ауытқуы 0,1 г аспайтын химиялық таза калий нитратынан 10,1 г өлшеп алады да, оны көлемі 1 л өлшеуіш құтыда алюмокалийлі ашудаста ерітеді. Алюмокалийлі ашудастың 1%-ды ерітіндісін сұйылту әдісі көмегімен концентрациясы 0,01М; 0,001М; 0,0001М болатын стандартты ерітінділерді дайындайды. Дайындалған ерітінділерді қондырғыны калиберлеу үшін қолданады. Олар тоңазытқышта 1 ай көлемінде сақталады.

Талдау үшін массасы 20 г топырақ үлгісін, 50 мл 1%-ды алюмокалийлі ашудастың ерітіндісіне салады да, 3 минут бойы араластырады және алынған суспензиядан нитратты азоттың концентрациясын анықтайды.

Салыстырмалы хлоркүмісті электродты дайындау келесіге негізделген. ЭВЛ-1МЗ электродын дистилденген сумен жуады және 200С температурада KCl ерітіндісімен толтырады. Құюға арналған тесігін тығынмен жабады және электродты ең алдымен қайнап тұрған ыстық суда, одан кейін бөлме температурасындағы суда 15 минуттан ұстайды (3 айналым). Электродты тереңдігі 60-70 мм суға салады. Осы жұмыстар арасындағы үзілістерде, электродты сумен толтырылған және KCl құюға арналған тесігі тығынмен жабылған, қалпағы киілген түрде ұстайды. Ал жұмыс жағдайында KCl-ды құюға арналған тесігі ашық болуы керек.

Электродтың 20±20 C температурадағы қалыпты потенциалы 201±3 мВ, кедергісі – 2,20 кОм құрайды.

Ионселективті өлшеуіш электродты (ЭИ-NO3--01) дайындау үшін корпусының ішкі қуысын 2 рет дистилденген сумен, одан кейін 2 рет қоспа ерітіндісімен (0,1 М KNO3+ 0,005 M KCl) шаяды. Шайып болғаннан кейін электродтың корпусына 1,5 электродқа арналған қоспа ерітіндісін құяды және хлоркүмісті индикаторлы электродын енгізеді. Өлшеулерден бұрын, жаңа электродты бөлме температурасында 24 сағат бойы 1-10-1  М KNO3 ерітіндісінде ұстау қажет. Зерттеулер аралығындағы үзілістерде электродты 10-3 М KNO3 ерітіндісінде сақтайды.

*Жұмыстың барысы.*NO3- ионының концентрациясын анықтау үшін кез келген рН-метрді қолдануға болады. ЭВ-74 ионометрде жұмыс жасау реті. Жұмысқа алдын ала дайындалған нитратты және хлоркүмісті электродтарды дистилденген сумен шаяды және оларды концентрациясы 10-4М болатын KNO3 (рNO=4) стандартты ерітіндісіне салады. Иономердің термокомпенсациясының ауыстырғышы «Ручн.» жағдайында, ал «Температура раствора» және «рН и» тұтқалары сол жақ шетіне дейін бұралған болу керек.

рNO3 өлшеу барысында «рХ» бастырмасын басады, ал тізбек ауытқығанда «t0» бастырмасын басады. «Калибровка» тұтқасымен қондырғының тілін «4» - ке (қондырғының орташа шкаласы бойынша) әкеледі. Одан кейін электродтарды дистилденген сумен шаяды және концентрациясы 10-2 М болатын KNO3 (рNO3=2) ерітіндісіне салып қояды. «Крутизна» тұтқасымен қондырғының тілін «2» - ге (қондырғының орташа шкаласы бойынша) әкеледі. Егер түзету аралығына «Крутизна» тұтқасы жеткілікті болмаса, онда «Температура раствора» тұтқасын қолданады. Одан кейін қондырығының тілі қажетті мәндерді көрсетпегенше, 10-4 М және 10-2 М KNO3 ерітінділерімен жұмыс жасауды жалғастырады.

Иономердің баптауларын тексеруден бұрын, электродтарды дистилденген суда 3-4 минут бойы ұстайды және әрбір өлшемді жаңа дайындалған стандартты ерітіндіде жүргізеді. Электродтарды бір ерітіндіден екінші ерітіндіге ауыстырғанда, оларды дистилденген сумен шаяды. Қондырғының соңғы калибрленуін рNO3=3 ерітіндісі бойынша тексереді. Бақылау мәнінен ауытқулар ±0,04 рNO3 аспау керек.

Калибрлеуді аяқтаған соң, электродтарды талданатын ерітіндіге салады және рNO3-тегі көрсеткіштерді өлшейді. Жұмыс күні барысында қондырғыны калибрлеуді стандартты ерітінділер бойынша қайталайды. рNO3 мәндерін 1 кг топыраққа N-NO3 миллиграмм мәніне ауыстырады (28-кесте).

Нитрат-иондардың концентрациясын «мВ» (милливольт) режимінде де анықтауға болады. Сонымен қатар, ионселективті электродтың көмегімен нитратты азотты анықтау, сәйкестендіру графигін қолдану арқылы жүргізіледі. Осы жағдайда нитратты электродты (кез келген милливольтметрлер үшін) «Изм.» ұяшығына, ал хлоркүміс электродын «Всп.» ұяшығына қосады. «Род работ» тумблерін «мВ» жағдайына келтіреді және электродты жұптың ЭҚК стандартты және талданатын ерітінділерде анықтайды.

*28-кесте*

**Топырақ пен ерітіндінің 1:2,5 қатынасындағы рNO3  шамасы бойынша нитраттардың (топырақтың мг/кг) мөлшерін есептеу**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| рNO3 | N-NO3,  мг/кг | рNO3 | N-NO3,  мг/кг | рNO3 | N-NO3,  мг/кг | рNO3 | N-NO3,  мг/кг |
| 2,55  2,60  2,65  2,70  2,75  2,80  2,85  2,90  2,95 | 97,7  87,1  77,6  69,2  61,7  55,0  49,0  43,6  38,9 | 3,00  3,05  3,10  3,15  3,20  3,25  3,30  3,35  3,40 | 34,7  30,9  27,5  24,6  21,9  19,5  17,4  15,5  13,8 | 3,45  3,50  3,55  3,60  3,65  3,70  3,75  3,80  3,85 | 12,3  11,0  9,8  8,7  7,8  6,9  6,2  5,5  4,9 | 3,90  3,95  4,00  4,05  4,10  4,15  4,20  4,25  4,30 | 4,4  3,9  3,5  3,1  2,8  2,5  2,2  1,9  1,7 |

Жұмыстың алдында, қондырғының шкаласының көрсеткіштеріне стандартты ерітінділер бойынша, концентрациясын кіші мәнінен бастап өсу ретімен орналастырады: 10-4, 10-3, 10-2, 10-1 M KNO3.

Қондырғының көрсеткіштерін алмай тұрып, талданатын үлгілерді шайқау керек, содан кейін талданатын ерітінділерге электродтарды салып, потенциал орнағаннан кейін өлшеуді жүргізу қажет (алюмокалийлі ашудастың 1%-ды суспензиясында көрсеткіштерді 30-60 секундтан соң жазады). Әрбір өлшеулерден кейін электродтарды дистилденген сумен шайып отырады. Стандартты және өлшенетін ерітінділердің температуралары бірдей болу керек.

Үлгілердегі нитраттардың азот мөлшерін миллиметрлік қағазда тұрғызылған калибрлеу графиктің көмегімен анықтайды. Абсцисса өсіне калий нитратының стандартты ерітінділеріне (10-1, 10-2, 10-3, 10-4 M) сәйкес келетін рNO3 мәндерін, ал ордината өсіне ЭҚК (мВ) орналастырады. Калибрлеу графигінен рСNO3 –тің мәнін және 2.5-кестеден талданатын топырақтардағы (кг топырақтағы мг мәнін) нитраттардың азот мөлшерін анықтайды. Массалық концентрациядан басқа, жылыжай топырақтары үшін N-NO3 концентрациясын 1 л субстратқа сай келетін миллиграммда өрнектеу ұсынылады. 25-кесте мына формула негізінде есептелген:

N-NO3 мг/кг =Antilog (4.54-pNO3)

Калибрлеу графигін логарифмдік қағазға да түсіруге болады, ордината өсіне (сызықтық шкала) электродтық жұптың ЭҚК-ін (мВ), ал абсцисса өсіне (логарифмдік шкала) талданатын ерітіндіні құрамындағы NO3 мөлшерін орналастырады.

Бастапқы үлгідегі ылғалды есептеу үшін қайта есептеу коэффициентін қолданады:

m=100(100-w)

мұндағы, w- топырақтың ылғылдылығы, %.

**2.5. ЦИНАО модификациясындағы Мачигин әдісі бойынша калийдің ауыспалы және фосфордың жылжымалы формасын анықтау**

Бұл әдіс сұр, қара, қызғылт қоңыр, қоңыр топырақтар үшін (карбонатты топырақ таралған аумақтарда) стандартты болып табылады.

*Талдаудың мазмұны.* Топыраққа сіңірілетін фосфат пен калийдің мөлшерін анықтау топырақтың құнарлылығын, фосфорлы және калийлы тыңайтқыштардың рационалды қолданылуын бағалау үшін маңызды болып табылады.

*Жұмыс барысы.* Топырақтың 5 г үлгісін техникалық таразыда 0,1 г дәлдікпен өлшеп алады да, сыйымдылығы 200-250 см3 құтыға немесе бөтелкеге ауыстырады. Оған 100 см3 1%-ті аммоний карбонатының ерітіндісін құяды да, каучукты тығынмен жауып қояды, кейін ротаторда немесе араластырғышта 5 минут шамасында араластырып шайқайды. Кейін құтыны термостатқа қойып, 250±20С температурада 18-20 сағатқа қалдырады. Келесі күні суспензияны қолдан 5-6 рет шайқайды да, қатпарлы сүзгіш қағазында сүзіп алады. Сүзіндінің алғашқы бөліктерін алып тастайды. Сүзінді мөлдір болу керек.

Түссіз немесе органикалық затпен әлсіз боялған сүзіндіні калориметрлеу үшін қолданады. Ол үшін тамшуырмен сүзіндінің 15 см3 мөлшерін алады да, оны 50 см3-лік құтыға ауыстырады. Оған 35 мл бояғыш реактивті (Б реактиві) қосады да, 10 минуттан кейін (бояғыш реактивті қосқаннан бастап 2,5 сағаттан кем емес) өткізгіштігі максимум 600-750 нм аралығында болатын қызыл светофильтрде колориметр құралында оптикалық тығыздығын өлшейді.

С*үзіндіні түссіздендіру.* Егер сүзінді қатты боялған болса, оны түссіздендіреді. Ол үшін дайындалған сүзіндінің 15 см3 мөлшерін алып, оны ыстыққа төзімді шыныдан жасалған конусты құтыға ауыстырады және оған 2 см3 күкірт қышқылының және калий перманганатының (реактив 2) қоспасын қосады. Құтыны асбестті торға қойып, электр плиткасында 2 минут қайнатады. Суытқаннан кейін құтыға 33см3 бояғыш ерітіндіні (Б реактивіне) құяды да, 10 минут өткен соң колориметр құралында оптикалық тығыздығын өлшейді.

**2.5.1. Жылжымалы фосфорды анықтау**

Жұмысшы ерітінділерін дайындау*:*

1) 1% -ті аммоний карбонатының ерітіндісін (реактив 1) дайындау үшін 10 г тұз өлшеп алады да, оны 1 л-де ерітеді. Алынған ерітіндінің pH 9 болу керек. Егер рH>9 болса, оған аммоний карбонатының ерітіндісін, ал рH<9 болса, концентрлі аммиак ерітіндісімен белгіге дейін толтырады. Ерітіндінің концентрациясын сары метил қатысында 0,1-0,2 М HСl ерітіндісімен титрлеу арқылы тексереді. Ерітіндідегі (NH4)2CO3 концентрациясы 0,099 моль/дм3 (0.95%) бастап, 0,109 моль /дм3 (1.05%) дейінгі аралықта болу керек;

2) түссіздендіргішсіз жылжымалы фосфорды анықтау үшін бояғыш ерітінді- 6 г аммоний молибдаты ерітіндісі (реактив 3) 200 см3 суда ерітеді; 0,150 г сурьминді – винно қышқылды калийді 100 см3 суда ерітеді. Реактивтерді еріту әлсіз қыздыруда жүргізіледі. Суытылған ерітінділерді 500 см3 2,5 М күкірт қышқылы ерітіндісі құйылған 1000 см3-лік құтыға құяды. Ерітіндіні құтыда араластырып, дистилденген сумен белгіге дейін жеткізеді. Реактивтерді тығынмен жабылған қара түстес шыны сауытта сақтайды.

Б реактиві - 1,2 г аскорбин қышқылын аналитикалық таразыда 0,01 г дәлдікпен өлшеп алады да, оны 1000 см3 -лік өлшеуіш құтыға ауыстырады, 220 см3 А реактивінде ерітеді де, дистилденген сумен белгіге дейін жеткізеді. Б реактивін талдау жасайтын күні дайындайды;

3) фосфорды анықтауға арналған үлгі ерітінділердің жұмыс шкаласын дайындау. Алдымен ерітіндінің бастапқы ерітіндісін дайындайды. Ол үшін аналитикалық таразыда 0,001 г дәлдікпен 0,192 г KН2РО4 (х.т.) өлшеп алады да, оны 1%-ті (NH4)2CO3 (реактив 1) ерітіндісінде еріте отырып, көлемін 1000 см3-ге дейін жеткізеді. Алынған ерітінді 0,1 мг/ см3 Р2О5 құрайды. 500 см3 -лік өлшеуіш құтыларға тамшуырмен немесе бюреткадан 29- кестеде көрсетілген фосфаттың бастапқы ерітінділерінің мөлшерін алады. Үлгі ерітінділерінің жұмыс шкаласын алады. Құтылардағы ерітінділерге 1%-ті аммоний карбонаты ерітіндісін құя отырып, белгіге дейін жеткізеді.

*29-кесте*

**Мачигин әдісі бойынша фосфордың жылжымалы формасын анықтауға арналған шкала**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Көрсеткіш | Үлгі ерітіндісінің реті | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Фосфордың бастапқы ерітіндісінің көлемі, мл | 0 | 2,5 | 5,0 | 7,5 | 10,0 | 15,0 | 20,0 |
| Салыстырмалы ерітінділердегі Р2О5 концентрациясы, мг/50 мл | 0 | 0,0075 | 0,0150 | 0,0225 | 0,030 | 0,045 | 0,060 |
| Топырақтағы Р2О5 мөлшері, мг/кг | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 80 |

Талданатын топырақтың сүзіндісін бояуды қалай жүргізсе, фотоколориметрді калибрлеуге арналған ерітіндінің салыстырмалы шкаласын солай бояйды. Ол үшін анализ жасайтын күні талданатын ерітінділердің жұмыс шкаласының құтысынан топырақтың сүзіндісін талдау кезінде алған көлемдерін алып, оны 50 см3 -лік құтыға ауыстырады және оларды фотоколориметрлеуге дайындайды. Колориметрлеуден кейін сәйкестендіру графигін тұрғызады. Егер топырақ сүзіндісінің оптикалық тығыздық өлшем нәтижелері график шегінен асып кетсе, онда сүзіндіге 1-реактивті 2-3 рет қосып қайтадан анықтайды.

*Нәтижелерін есептеу.* Талданатын топырақтағы фосфордың мөлшері мг/кг график бойынша алынады, мына формула бойынша есептейді:

P2O5=C∙V∙1000 / V1∙m;

Мұндағы, С- сәйкестендіру графигінен табылған P2O5 концентрациясы (мг/100 см3); V-сүзіндінің жалпы көлемі, см3; 1000- 1 кг топыраққа қайта есептеу коэффициенті; m-топырақ массасы, г; V1-колориметрлеуге арналған құтыдағы сүзіндінің көлемі, см3.

Қайта есептеу нәтижелерінде топырақтағы фосфордың мазмұны 15 мг/кг дейін болса, рұқсат етілген сәйкессіздіктері-35%, 15-30мг болса-25% және 30 мг-нан көп болса-20% болады.

Реактивтер: 1) х.т. немесе массалық үлесі 1% т.ү.т. аммоний карбонатының ерітіндісі (NH4)2CO3;

2) күкір қышқылы мен калий перманганатының қоспасын дайындау- 165 см3 H2SO4 (тығыздығы 1,84 х.т. немесе т.ү.т.) ерітіндісін араластыра отырып, ұқыптылықпен 835 см3 дистилденген суға құяды. Ерітіндіні термиялық төзімді ыдыста дайындайды. 17,5 г KMnO4 (х.т. немесе т.ү.т.) 1000 см3 дистилденген суда ерітеді. Талдау жасалатын күні калий перманганатын күкірт қышқылы ерітіндісімен 2,5:1 қатынаста араластырады.

**2.5.2. Жылжымалы калийді анықтау**

760-770 нм аймағында максимум өткізетін светофильтрін қолданып, калийді жалынды фотометрде қалған сүзіндіден анықтайды. Салыстыратын калий ерітінділерінің жұмыс шкаласын дайындау. Алдымен бастапқы ерітінді үлгісін дайындайды: 0.792г KCl–ды рН=9 аммоний карбонатының ерітіндісінде ерітеді де, өлшеуіш құтыда осы ерітіндімен 1000 см3 -ге дейін жеткізеді. Ерітіндінің құрамында 0,5мг/см3 К2O бар.

Салыстырмалы ерітіндінің шкаласын дайындау үшін 500 см3 –лік 7 өлшеуіш құты таңдап алып, тамшуырмен 30-кестеде көрсетілген KCl бастапқы ерітіндісінің мөлшерін алады. Ерітінділердің көлемдерін 1%-ті аммоний карбонатымен жеткізеді.

*30-кесте*

**Мачигин әдісі бойынша калий сүзінділерін анықтауға арналған шкала**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Көрсеткіш | Үлгі ерітіндісінің реті | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| KCl бастапқы ерітіндісінің көлемі, мл | 0 | 1 | 3 | 5 | 10 | 20 | 30 |
| Салыстырмалы ерітінділердегі К2О концентрациясы, мг/1000 мл | 0 | 1,0 | 3,0 | 5,0 | 10,0 | 20,0 | 30,0 |
| Топырақтағы К2О мөлшері, мг/кг | 0 | 20 | 60 | 60 | 100 | 400 | 600 |

Дайындалған шкаланы жалынды фотометрді калибрлеу үшін қолданылады.

*Нәтижелерін есептеу.* Калийдің мөлшерін салыстырмалы үлгі ерітіндісінің шкаласы мг/кг бойынша немесе мына формула бойынша есептейді:

K2O =

Мұндағы, С-график бойынша алынған K2O концентрациясы (мг/1000 см3); V-сүзіндінің жалпы көлемі, см3; 1000- 1 кг топыраққа қайта есептеу коэффициенті; m-топырақ массасы, г; V1-колориметрлеуге арналған құтыдағы сүзіндінің көлемі, см3.

Қайта есептеу нәтижелері үшін рұқсат етілген ауытқу - 10%.

Жоғары келтірілген әдістемеден басқа микроэлементтердің жылжымалы формасын топырақтан бөліп алу үшін сүзіндіні қолдануға болады (31-кесте).

*31-кесте*

**Топырақтағы микроэлементтердің жылжымалы формасын бөліп алуға арналған сүзінділер**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Элемент | Экстрагенттеуші ерітінді | Топырақ: ерітінді  қатынасы | Топырақ пен ер-нің өзара әрекеттесу уақыты | Топырақтар | Тәсілдің авторы |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Бор | H2O | 1:5 | Қайнап тұрған кезде 5 мин. | Барлық топырақтар | Бергер мен Троуг |
| Mo | Оксалатты буферлі ер-і, рН 3,3 (Тамма реактиві) | 1:10 | Ротаторда шайқап тұрған кездегі 1 сағ | Барлық топырақтар | Григг |
| Mn | 0,1н.  H2SO4 | 1:10 | Дәл солай | Ауылш-ық аудан-ғы карбонатты емес және аз карбонатты топырақтар (4% СО2) | ЦИНАО модификация-сындағы Пейве мен Ринькис |
| Cu | 1М KCl | 1:10, 1:20 шым тезекті топырақ үшін | Дәл солай | Дәл солай | Дәл солай |
| Zn | 1 М KCl | 1:10 | Дәл солай | Дәл солай | Дәл солай |
| Co | 1 М HNO3 | 1:10, 1:20 шымтезекті топырақ үшін | Дәл солай | Дәл солай | Дәл солай |
| Mn, Zn, Cu, Co | Ацетатты буферлі ер-і, рН 4,8 | 1:10 | Дәл солай | Орта Азияда ауылш-ық аудан-ғы карбонатты топырақтар | Крупский және Александрова |

**2.6. Өсімдікті талдаудың химиялық әдістері**

Жапырақ диагностикасы әдісінің көмегімен өсімдік құрамындағы бейорганикалық, негізгі элементтер - азот нитратының, фосфордың және калийдің құрамын анықтауға болады және осы негізде өсімдік диагностикасы тыңайтқыштардың (жемдердің) дақыл қажеттілік деңгейін анықтауға мүмкіндік береді:

* өсімдік үшін тек топырақтық талдау арқылы анықтауға қиын келетін, топырақтың түбірлік қабатындағы қоректік заттардың қолжетімділігін анықтау;
* тыңайтқыштардағы жеке дақылдардың қажеттіліктеріндегі ерекшеліктерді айқындау;
* даму фазалары бойынша қоректік бақылаулар жүргізу;
* үстемдік қорек беру қажеттілігі мен құрамын анықтау;
* тыңайтқыштардағы дозаларды есептеу әдісінің дұрыстығын бағалау;
* тыңайтқыштарды қолданудың барлық жүйелерін анықтау.

**2.6.1. Өсімдіктердің қоректенуінің визуалдық (химиялық) диагностикасы**

Кез келген қажетті қорек элементінің жетіспеушілігі, оның артық болуы сияқты, өсімдіктердегі биохимиялық және физиологиялық үрдістердің қалыпты жүрісінің бұзылуын тудырады, соның салдарынан жапырақтардың түсінің өзгеруі және тығыздығының (тургор) жоғалуының болуы мүмкін, дақтар пайда болады. Өсімдіктердің сыртқы көрінісінің өзгеруі - айтарлықтай өзгеше болады және қоректенудегі бұзылуларды анықтау үшін белгі бола алады.

Айтарлықтай артық мөлшерде қолданылған, қоректенудің кез келген элементі, өсімдіктер тіршілігінің үдерістерінде айтарлықтай бұзылуларды тудырады. Әсіресе, тәжірибе жүзінде көп жағдайда өсімдік құрамына артық мөлшерде азот, хлор, марганец, алюминийдің түсуі байқалады, олар жапырақ хлорозында және тіндердің жойылуы кезінде, өсудің тоқтауы мен тағы басқа өзгерістерде байқалады. Қандай да бір элементтің жетіспеушілігі немесе олардың артық мөлшерде болуы, көп жағдайда бірдей сыртқы белгілерге ие.

Сыртқы келбеті арқылы минералдық қоректенудің қандай да бір элементінің жетіспеушілігін немесе оның артық мөлшерде болуын анықтауға болатын өсімдіктерді - индикатор өсімдіктер деп атайды.

Азотқа қатысты индикаторлы өсімдіктер – қиярлар болып табылады:

N жетіспеушілігі үшін – орамжапырақ, картоп, жүгері, алма, өрік, қарақат;

P жетіспеушілігі үшін – мал жейтін шалқан (турнепс), тарна, қызанақ, алма, қарлыған;

K жетіспеушілігі үшін – картоп, қызылша, үрмебұршақ, жоңышқа (люцерна), орамжапырақ, қарлыған, қара қарақат, алма;

Mg жетіспеушілігі үшін – картоп, жапырақты орамжапырақ, қарлыған, қара қарақат, алма;

Fe жетіспеушілігі үшін – картоп, жемісті дақылдар;

B жетіспеушілігі үшін – күнбағыс, қызылша, күріш, зығыр, мал жейтін шалқан (турнепс), тарна, қызанақ, балдыркөк, түсті орамжапырақ, бұршақты және жеміс-жидекті дақылдар;

Mn жетіспеушілігі үшін – сұлы, бидай, қызылша, картоп, тамыр жемістілер, орамжапырақ, жүгері, бұршақ, үрмебұрашақ, жоңышқа, таңқурай, күнбағыс, көкөністер, шие, өрік, шабдалы, алма, лимон, мандарин;

Cu жетіспеушілігі үшін – сұлы, бидай, арпа, шөптер, картоп, зығыр, кендір, беде, тары, күнбағыс, жемістер, қыша, қызылша, бұршақты және көкөністі дақылдар;

Zn жетіспеушілігі үшін – үрмебұршақ, соя, жүгері, қарақұмық, құлмақ, қызылша, картоп, алма, жоңышқа, цитрустар;

Mo жетіспеушілігі үшін – орамжапырақ, қызанақ, салат, саумалдық, бұршақ тұқымдастар, цитрусты дақылдар.

Азоттың жетіспеушілігі кезінде - баяу өседі, жапырақтары кішкентай, бозғылт – жасыл түсті, сарғыш-жасыл және сары түсті; хлороз ең алдымен ескі жапырақтарға жұғады, ол жапырақтың тамырлары және оған қабысушы тіндерден басталады.

Фосфордың жетіспеушілігі - өсудің нашарлауын, жаңа майда жапырақтардың пайда болуын тудырады. Жапырақтардың түсі қара жасыл, көгілдір, жапырақтарда күлгін, қызғылт, қоңыр құба дақтар пайда болады, осыдан кейін жапырақтардың осы орындары жойылады. Өсімдіктердің фосформен қамтамасыз етілуінің бұзылуы суық ауа – райында, ең алдымен, төменгі жақтағы ескі жапырақтарда қаттырақ байқалады.

Калий жетіспеушілігі кезінде өсімдіктердің өсуі баяулайды, төменгі жапырақтардың ұшы сарғайып, артынан бозарып, жойылады. Тамырлануы торлы болатын өсімдіктердің жапырақтары әжімді болады, ал бойлық тамырлануда - жапырақтары толқынды болады. Жапырақтардың көгілдір-жасыл түске боялуы мен жапырылу байқалуы мүмкін. К жетіспеушілігі кезінде ең алдымен, ескі жапырақтар зақымданады.

Магний жетіспеушілігі кезінде - төменгі жапырақтар ағара бастайды, ақшыл-жасыл, жасыл-сары, сарғыш түске ие болады; хлороз жапырақтың шеті мен тамырлары арасында дамиды, ал тамырлары қанық жасыл түсті болады.

Магнийдің жетіспеуі тарыда қызғылт-сары, ал қара қарақат пен мақта қозада қызылкүрең - қызыл түстер байқалады.

Темір жетіспеген кезде жемісті ағаштардың жоғарғы жақтағы жапырақтары ақшыл-сары түске немесе бозғылт – жасыл түске ие болады, жасыл тамырлардың торы анық көрінеді, өсу әлсіз, төменгі жапырақтар қалыпты болады.

Марганец жетіспеушілігі кезінде жапырақтардың хлорозы байқалады. Тамырлар жасыл күйінде қалады. Марганецтің қозғалғыштығы төмен болуына байланысты, жетіспеушілік белгілері ең алдымен, жас жапырақтарда байқалады. Сұлы жапырақтарында сұр дақтар, ал қант қызылшасында – сары дақтар байқалады.

Бордың жетіспеушілігі өсудің жоғарғы нүктесінің хлорозын тудырады; кейінірек ол жер қараяды да, жойылады. Өсу нүктелерінің жойылуы өсімдікке бұтатектес пішін береді. Бор жетіспеген кезде өсімдіктер құрғақ шірікпен (тамыр жемістілер), сарғаюмен (жоңышқа), кеуектілікпен (мал жейтін шалқан, тарна), бактериозбен зақымданады, зығырда және басқа дақылдарда жеміс беру үдерісі бұзылады, күнбағыстың өсу нүктесі жойылады.

Мыс жетіспеушілігі өсудің баяулауын, хлорозды, тығыздықтың жоғалуын және өсімдіктің солып қалуын тудырады, гүлденудің кідірісіне және түсімнің жойылуына әкеледі. Дәнді дақылдарда бозғылт - жасыл түс пайда болады, түптенуі жоғарылайды. Cu жетіспеушілігі кезінде, жапырақтардың ұшы ағарады, масағы дамымайды (ақ оба немесе өңдеу дерті), жемістілерде мыс жетіспеген жағдайда төбесінің құрғауы дамиды.

Молибденнің бірқалыпты жетіспеушілігі кезіндегі сыртқы белгілер- бұршақ тұқымдастарда азот жетіспеушілігінің белгілеріне ұқсас келеді. Мо айтарлықтай жетіспеген жағдайда өсімдіктің өсуі бірден тоқтайды, тамырдағы түйнекшелері дамымайды, өсімдік бозғылт - жасыл түске ие болады, жапырақтарының тілімшелерінің пішіні өзгереді де, жапырақтары уақытынан бұрын жойылады. Дақылдардың көпшілігінің жапырақтарында сары дақтар пайда болады, ал қиярларда- жапырақ ұштарында хлороз дамиды.

Мырыштың жетіспеушілігіне жемісті, әсіресе, цитрусты ағаштар сезімтал келеді. Алмада, шабдалыда, өрікте, бежеде, шиеде жапырақтарының ұсақталуы мен дегеленуі байқалады, ал цитрустарда- жапырақтарында дақтар пайда болады. Жүгеріде Zn жетіспеген жағдайда жоғарғы жапырақтарының ағаруы немесе хлорозы байқалады, ал қызанақта- жапырақтарының ұсақталуы және жапырақты тілімшелер мен саптарының оралуы байқалады. Барлық өсімдіктер үшін Zn жетіспеуі өсудің тоқтауына алып келеді.

**2.6.2. Далалық жағдайларда өсімдік үлгілерін іріктеу**

Өсімдік үлгілерін іріктеу кезінде дақылдардың биологиялық ерекшеліктерін ескеру керек. Орташа үлгі - бүкіл өсімдіктің химиялық құрамын толық көрсету үшін әрқайсының ауданы 0,5-1 м2 болатын 6-10 аймақты бөліп алады. Құрғақ ауа-райында 3-5 см биіктіктегі өсімдіктерді орады. Үлгілерді біріктіреді. Түзу аймақта толық араластырылғаннан кейін, біріктірілген үлгіден салмағы 1-1,5 кг орташа үлгіні бөліп алады. Егер өсімдіктің химиялық құрамымен қатар құрғақ заттың өсу динамикасын, өсімдіктің ботаникалық құрамын, олардың биологиясын зерттесе бір ретті үлгі ретінде барлық өсімдіктердің 0,25-0,5 м2 бөліктегі массасын алады. Зертханада үлгіні өлшейді және өсімдіктің жеке ағзаларын өлшейді. Егістікті жинастыру кезінде егістіктің құрылысы, өнімділікті және өнімділікті емес өркендер ескеріледі.

Химиялық талдауға түсетін өсімдік үлгілері не табиғи жағдайда, не жақсы кептірілген жағдайда болу керек. Кептіру кезінде жапырақ бөліктері және дәнектер төгіліп қалмау үшін өсімдіктерді марлі қаптарға орналастырады немесе қағазға орап тастайды. Сабақтары ұзын өсімдіктерден біріктірілген жалпы үлгі алу үшін 5-10 егіс орнынан орташа өлшемдегі 10-20 өсімдіктерді іріктеп алып араластырады және талдауға орташа үлгіні алады. Жас өсімдіктер тұтас кептіріледі, ал ірілері 3-5 см-ге дейін ұсақталады және марлі қаптарына немесе қағаз қалташаларға салынады.

Тамыржемістерді іріктеу кезінде 10-20 өсімдіктерді қазып алып, топырақтан тазартады.Тамыржемістердің жалпы үлгісін егістіктің әр түрлі 5-7 орындарынан құрастырады. Сабақ және тамыржемістердің арақатынасынан өсімдіктің құрылысын анықтайды. Шикі немесе құрғақ жағдайда тамыржемістерді, ал сабақты кептіргеннен кейін талдайды. Қант мөлшері бойынша қызылшаны анықтайды. Аскорбин қышқылы, ақуыз, крахмал, құрғақ зат мөлшері бойынша картоп түйнектерін талдайды.

*Үлгілерді талдауға дайындау*. Зертханаға әкелінген үлгілерді тез және білікті түрде талдауға немесе сақтауға дайындау қажет. Орташа үлгінің үлкен массасын квартинглеу (4-ке бөлу) көмегімен кішірейтеді.

Дәнекшөп және басқа да өсімдік материалдары үлгілерін талдау алдында жақсылап ұнтақтайды, не кептірілгеннен кейін, не паралельді ылғалдылықты анықтау арқылы ауалы-құрғақ жағдайда талдайды.

Жаңа өсімдік үлгілерін кептіру алдында ферменттер әрекетін тоқтату үшін лиофилизация немесе құрғақ термиялық өңдеу, этанол, су буы арқылы реттейді. Жаңа өсімдіктерді қарапайым және қол жетімді фиксациялау әдістерінің бірі - 68-73oC температурада кептірігіш шкафта 20-30 минут ұстау. Фиксациядан кейін үлгілерді 3-5 сағат 60-63oC температурада кептіреді. Бұл әдістің кемшілігі термиялық фиксациялау кезінде ферменттердің бұзылуымен қатар маңызды органикалық қосылыстар да бұзылып басқа формаға өтіп кетеді. Сондықтан ақуыз және көмірсу, дәрумендер (аскорбин қышқылы, каротин) мөлшерін анықтау кезінде тек жаңа өсімдік материалын немесе үлгілердің химиялық құрамын өзгертпей ұзақ сақтауға мүмкіндік беретін лиофильді кептіру арқылы консервілеу қажет.

Тамыржемістер, түйнектер, ірі көкөністер және жемістердің орташа аналитикалық үлгісін іріктеу және кептіру кезінде химиялық құрамы юойынша ерекшеленетін жоғарғы, орта және төменгі бөліктеріне олардың үлесі пропорционалды болуы керек.

Әрі қарай фиксацияға және кептіруге ұшырайтын орташа үлгіні алу үшін әрбір түйнектен немесе жемістен, олардың өлшеміне тәуелсіз, тек бір ғана үлестен алады.

Топырақпен қатты ластанған тамырлар және түйнектерді тазартып, сумен жуады. Топырақпен ластанудың айқын белгілері болмаған жағдайда, егер топырақтағы және өсімдіктегі мөлшері жақын P, K, Ca, Mg және басқа элементтерді анықтаса, мұның қажеті жоқ. Fe, Cu және басқа микроэлементтер мөлшерін талдау кезінде нәтижелердің ауытқуы топырақ қоспаларының әсерінен ғана емес, сондай-ақ сәйкес емес тарада ұсақтау немесе сақтау кезінде де болады.

**2.6.3. Өсімдіктердің құрамындағы құрғақ заттар мен ылғалдың мөлшерін анықтау**

Вегетативтік өсімдіктерді биохимиялық және агрохимиялық зерттеу үшін балғын өсімдік материалдарын қолданады. Құрғақ масса мен ылғалдылықты анықтау, абсолютті құрғақ масса немесе ылғалдылыққа келтірілген химиялық талдау нәтижелеріне қажет.

*Әдістің принципі. Ө*сімдік материалын 105оС температурада кептіргіш шкафта кептіру кезінде одан бос және әлсіз байланысқан ылғалдылық қана жойылып қоймай, сонымен қатар берік байланысқан ылғалдылықтың жойылуына негізделген. Аналитикалық таразыда өлшеу арқылы буланған ылғал мөлшерін немесе өсімдіктің массасының өзгерісін анықтайды.

*Жұмыс барысы.* 5-10г ауада кептірілген құрғақ кварц құмын және екі жағынан балқытылған шыны таяқшасын таза әрі кең бюксқа орналастырады. Шыны таяқша бюкс ішіндегі затты араластыруға ыңғайлы және ұзын бюкс қақпағын нығыздап жабатындай болу керек. Тұрақты массаға келгенше 105оС температурада термостатта бюксті ішіндегі затпен қақпағы ашық күйде кептіреді. Кептіру уақыты 30-40 минут. Сосын бюкстің қақпағын жабады, бюксті эксикаторда суытады және алдымен техникалық таразыда сосын дәлдігі 0,0001г аналитикалық таразыда өлшейді.

Бір уақытта өсімдіктің аналитикалық үлгісін дайындайды. Бюкстан шпательмен ұсақталған затты алып тастайды (көлемінің 2/3 бөлігі), құмды жақсылап шыны таяқшамен араластырады және аналитикалық таразыда бюксті қақпағы жабық күйде өлшейді. Бюксті қақпағы ашық күйде термостатқа орналастырып, 105оС температурада 6 сағаттан кем емес уақытта кептіреді. Кептіру үдерісінде бюкс ішіндегі затты шыны таяқшамен араластыру арқылы қабыршақтарды ұсақтайды. 6 сағаттық кептіруден кейін бюкстің қақпағын жабады, бюксті эксикаторға орналастырады және суытқаннан кейін аналитикалық таразыда өлшейді.

Алдын-ала өлшеуді техникалық таразыда жүргізеді. Бірінші өлшеуден кейін бюкс ішіндегі затты араластырады, 105оС температурада бюкс қақпағын қабырғаға қойып 1-2 сағат бойы қайтадан кептіреді және суытқаннан кейін өлшейді. Екі соңғы өлшеулерден кейін бюкс массаларының арасындағы айырмашылық 0,0002-0,0003 г-нан жоғары болса, тұрақты массаға келгенше кептіруді жалғастырады.

𝑥 = ∙ 100,

Мұндағы, а – құм салынған бюкспен таяқшаның массасы , г; в – ыдыс пен бастапқы өсімдіктің массасы, г; с – ыдыс пен өсімдіктің тұрақты массаға дейінгі кептірілген мөлшері, г.

Құрамындағы ылғалдылықты мына формула бойынша есептеуге болады:

у = 100 – 𝑥, мұнда 𝑥 –құрғақ зат, %

немесе мына формула бойынша

у = ∙ 100.

Мұндағы, а – құм салынған бюкспен таяқшаның массасы, г; в – ыдыс пен бастапқы өсімдіктің массасы, г; с – ыдыс пен өсімдіктің тұрақты массаға дейінгі кептірілген мөлшері, г.

**2.6.4. Өсімдік құрамындағы шикі күлді анықтау**

*Талдаудың мәні.* Өсімдік материалын күйдіру кезінде қалатын қалдық күл деп аталады. Өсімдіктегі күлдің мөлшері оның биологиялық ерекшеліктеріне, өсу сатысына, өсімдік ағзасы және өсіру жағдайына тәуелді елеулі ауытқуларға ұшырайды. Мысалы, тұқымдарға қарағанда, өсімдіктің жапырағы, бұтақтары және тамырында күлдің мөлшері көбірек болады. Күлдің негізгі құрамы күлді деп аталатын минералды қоректендіргіш элементтер оксидтерінен тұрады. Көкөністі өсімдіктің жапырықтарында күлдің жоғары мөлшері болуымен ерекшеленеді (құрғақ массада 14-20%). Күлдің негізгі құрамы күлді деп аталатын минералды қоректендіргіш элементтер оксидтерінен тұрады. Өсімдіктің құрамындағы күлдің жеке элементтерінің мөлшері біртекті емес және ол өсімдіктің түріне тбайланысты болып табылады, өсімдіктің жасына және өсіру жағдайына тәуелді.

Күлдің мөлшерін және оның құрамын анықтау ауылшаруашылық дақылдары егістігінің химиялық сипаттамаларын, сонымен қатар өсімдік онтогенезіндегі жеке күл элементтерін және күлдің жиналу динамикасын зерттеу үшін қажет. Күл мөлшерін бірінші сатылы анықтаудың мәні тынайтқыштың қолданылуына тәуелді нақты топырақ-климат жағдайында ауылшаруашылық дақылдары егістіктерінен күл элементтерінің шығымын қалыпқа келтірумен тағайындалады. Бұл тыңайтқыштың қолданылу жүйесін есептеуде қажет.

Құрғақ күлдеу әдісі өсімдіктегі макро және микроэлементтердің мөлшерін талдаудың әртүрлі әдістерінің дайындық кезеңі ретінде қолданылады.

*Әдістің принципі.* Шикі күл мөлшерін анықтау өсімдік үлгісін муфель пешінде күйдіруге және қалған күл мөлшерін есептеуге негізделген. Өсімдіктің органикалық қосылыстары ұшқыш қосылыстар - азот, сутек, көміртек оксидтерінің пайда болуымен жанады. Күлде минералды қоректендіретін элементтің оксиді түрінде қалады. Мұндай жолмен алынған күл шикі күл деп аталады, оның бұлай аталуы құрамында қоректендіретін элементтің оксидтерінен басқа көмір бөлшектері, сілті және сілтілік жер металдарының көмір қышқылды тұздарының біршама мөлшері, ал тамыры және тазартылған өсімдіктердің күлденуі кезінде батпақ пен құмның біршама мөлшерінің болуына байланысты.

Өсімдік затының күлденуі кезінде муфель пешіндегі температураны қатаң ұстайды. Жақсы нәтижені 520-550оС температурада күлдендіру кезінде алады. Өте жоғары температурада фосфор, күкірт, калийдің жоғалуы байқалады. Зертханада муфель пешінің электронды термореттеушісі жоқ болса, температураны муфель пешінде түстің жануына байланысты анықтауға болады: қанық қызыл – 525 -550, қызыл – 550-600, шие түсті – 800-900, қанық қызыл сары – 1100 оС.

*Жұмыс барысы*. Таза, құрғақ кәрлен тигельдерін 0,5% темір хлорының ерітіндісімен нөмірлейді (қылшыкты щетка немесе өткір шиді қолданып) 1-2 сағат бойы муфель пешінде күйдіреді. Тигельдерді эксикаторда суытқаннан кейін, аналитикалық таразыда өлшейді. Тигельдерді 2/3 көлемін алатындай ұсақталған өсімдік затымен толтырады және алдымен техникалық таразыда, сосын төрт мәнді дәлдікпен аналитикалық таразыда өлшейді. Үлгі массасы ауада кептірілген құрғақ 1-2 г және балғын өсімдікдердің 2-5 г жинау керек. Үлгіні борпылдақ түрінде тигельге салады. Өсімдік құрамындағы ылғалдылықты паралельді анықтайды. Ол үшін үлгі массасын алдын-ала өлшенген бюксте өлшейді және кептіреді.

Күлденудің бүкіл үдерісін муфельді пеште жүргізуге болады. Өсімдік бар тигельді салқын муфель пешіне орналастырады. Есік жабық күйде электрлі тоғын қосып және реттегішпен температураны 220-250оС-қа дейін жеткізеді.1-1,5 сағатта осы температурада күлдену жүреді. Сосын ақырындап температураны 525-550оС жеткізеді (қанық қызыл жану) және күлденуді 3,5-4 сағат жүргізеді. Осыдан кейін тигельді эксикаторда суытады және аналитикалық таразыда өлшейді. Күлді тұрақты массаға келтіру үшін қайтадан 30 минут бойы күйдіріп, эксикаторда суытып болған соң өлшеу қажет.

Күлдің түсі ашық сұр болу керек. Күлде темір немесе марганецтің едәуір мөлшері болса, сәйкесінше қанық қызыл немесе жасылдау түске ауысады. Келесі формула бойынша пайызбен шикі күлдің мөлшерін есептеуге болады:

𝑥 = ·100,

Мұндағы, а – бос тигельдің массасы, г; в – бастапқы материалмен бірге тигель массасы, г; с – күйдірілген шикі күлмен бірге тигель массасы, г; 100 – пайыздық мөлшерін көрсететін бөлшек алымындағы сан; 100/(100-у) – абсолютті құрғақ затқа нәтижені есептеуге арналған коэффициент; у – талданатын үлгінің гигроскопиялық ылғал мөлшері, %.

Тигельдегі күлге бірнеше тамшы дистилденген су тамшылатады сосын әр тигельге 2-5 см3 25% -ті тұз қышқылының ерітіндісін қосады. Күлдің толық еруіне жеткенше шыны таяқшамен тигель ішіндегі затты жақсылап араластырады. Сосын тигельдерге дистилденген су қосады және сыйымдылығы 100 см3 өлшегіш құтыға күлсіз сүзгі арқылы дайын ерітіндіні сүзеді. 4-5 рет тигельді дистилденген судың кішкене мөлшерімен (3-5 см3) шаяды және сәйкес сүзгісі бар құйғыға шыны таяқша көмегімен ерітіндіні құяды. Ерітіндіні толық сүзу үдерісінен өткізгеннен кейін сүзіндіні 2-3 рет шайқыштағы дистилденген судың кішкене мөлшерімен шаяды. Сосын құтыдағы ерітіндіні сумен белгіге дейін жеткізеді және араластырады. Күл ерітіндісі фосфор, кальций, магний және басқа минералды қоректендіргіш күл элементтерін анықтау үшін қажет.

**2.6.5. Өсімдіктегі нитратты азотты анықтау. Өсімдіктердегі нитратты азоттың мөлшерін ионоселективті электрод көмегімен ЦИНАО әдісі арқылы анықтау**

*Әдіс принципі.* Әдіс суда еріген немесе бейтарап тұздардың әлсіз ерітінділеріндегі барлық иондардың белгілі бір күштегі электр зарядтарының туындауына негізделген. Нитраттарға негізделген ерітіндінің электр қозғаушы күші (ЭҚК) нитратты электродтармен селективті өлшенеді. Құрылымдық және технологиялық жағынан бұл электрод тек қана нитрат иондарының электрлік зарядтарын тіркейтіндей етіп жасалған. Электрод пен нитрат концентрацияларымен өлшенетін ЭҚК арасында, ерітіндіде қатаң тәуелділік бар. Өсімдік үлгісіндегі нитраттарды ионселективті нитратты электрод көмегімен потенциометрлік әдіспен анықтайды. Экстрагирлеуші реагент ретінде 1%-ті алюмокалийлі ашудасты қолданады. Нитраттарды ионселективті электродпен сығындыларда анықтау кезінде көмекші электрод ретінде хлоркүміс электродын қолданады. Анықтау ЭВ-74 ионометрінде немесе осыған ұқсас, конструкциясы басқа «Орион» құрылғысында жүргізіледі.

*Жұмыс барысы.* Өсімдік материалдарын – дәнді және бұршақты шөптердің сабақтары мен жапырақтарын, сүрленген дақылдардың өсімдіктерін, орамжапырақтың ауданын, жапырақты көкөністерді және басқаларды қайшымен немесе пышақпен ағаш тақтайда ұсақтап, мұқият араластырады. Ал, жемістерді, тамыржеміс және түйнекжемістерді үккіште немесе ет тартқышта ұсақтап, мұқият араластырады. Тараланған кәрлен табақша көмегімен алдын ала ұсақталған 12,5 г өсімдікті материалды техникалық таразы да өлшейді де, гомогенизатордың стақанына салып қояды. Өсімдікті заттардың қалдықтарын кәрлен табақшадан 50 см3 1% алюмокалийлі ашудастың ерітіндісі бар стақанға құйып, 2 минут бойы 6000 айн/мин жағдайында гомогендейді.

Гомогенделген суспензияны сыйымдылығы 100 см3 химиялық стақанға құяды. Гомогенизатор болмаған жағдайда алдын ала ұсақталған өсімдік материалын құммен бірге біртекті массаға дейін келсапшада ұнтақтайды. Құмды алдын ала тұз қышқылында тұндырады да, содан соң хлор иондарынан құбыр суымен және дистилденген сумен шайып, ауада кептірілгеннен кейін муфель пеште 250 ºС температуда қыздырады.

Келсапша ішіне 10-20 см3 (өлшенген көлемнен) 1 % алюмокалийлі ашудасты құйып, ұнтақтауды 3-5 мин бойы жалғастырып, содан соң ұсатқыш пен келсапшадағы қалдықтарды алюмокалийлі ашудас ерітіндісімен шая отырып, массаны сандық түрде сыйымдылығы 100 см3 химиялық стақанға ауыстырады. Ауыстырылған массаны 2-3 минут бойы стақанда шыны таяқшамен қарқынды араластырады. ЭВ-74 ионометрінде дайындалған гомогенаттардағы нитратты ионселективті электродтың потенциалын өлшейді.

Зерттелінетін ерітіндідегі нитраттардың концентрациясын мВ бойынша өлшенді потенциал негізінде сәйкестендіру графигі бойынша табады. Сәйкестендіру графигін тұрғызу үшін концентрациялары 0,1М; 0,01М; 0,0001М болатын белгілі калий нитратының ертінділерін дайындап, иономер құралында олардың электр өткізгіштік күшін анықтайды. Көрсетілген ерітінділердің концентрациясында алынған миливольт мәндері бойынша милиметрлік қағазға абсцисса өсіне рNO3, ал ордината өсіне оған сәйкес келетін ЭҚК (мВ) қоя отырып сәйкестендіру қисығын тұрғызады. Қиылысқан нүктелерді бір-бірімен түзу сызық арқылы қосады. Осылай дайындалған сәйкестендіру графигінен тексерілетін ерітіндідегі нитрат иондарының концентрация мәнінің кері логарифін табады

*Талдау нәтижелерін есептеу.* Өсімдікті материалдардағы нитраттар мөлшерін (мг/кг шикі масса) мына формула бойынша анықтайды:

𝑥 =

мұндағы, *х- өсімдік материалының құрамындағы* нитрат иондарының мөлшері, мг/кг; рХ- сәйкестендіру графигі бойынша нитратты азоттың кері логарифмі (-log CN-NO3); А-анықталатын азоттың атомдық массасы, г; V-сығынды көлемі, см3; m-талдауға алынған өсімдіктің массасы, г; 10 см3 мг-ға ауыстыру коэффициенті.

Үлгінің экстрагирлеуші ерітіндіге 1:4 қатынасында есептеуді келесі формула бойынша: N-NO3 құрамы мг/кг=Antilog (4,75- рNO3) жүргізуге болады. Антилогарифм кесте бойынша немесе логарифмдік сызық көмегімен анықталады. Мысалы, талданатын ерітіндінің рNO3 2,11 болса, онда мантисса 64 4365-ке тең, ал сипаттамасы 2-ге тең болғандықтан N-NO3 мөлшері Antilog(4,75-2,11)=2,64=436,5 –ке тең болады. Санның бүтін бөлігіне сипаттамаға қарағанда бір санға үлкен белгі бөлінеді.

*Материалдар мен қондырғылар:* жаңаөсімдік материалының гомогенизатор үлгілері, кәрлен келсапша, кәрлен табақша, сыйымдылығы 100 см3 химиялық стақан, сыйымдылығы 1000 см3 өлшеуіш құты, үккіш, пышақ, кювета, шпатель, ВЛТК-500 таразысы, ЭВ-74 иономері, НПЮ «Квант» немесе ЭМ-NO3-0,1 ионселективті электроды.

Реактивтер: 1) 1%-ті 10г алюмокалийлі ашудасты 1 л құтыда дистилденген сумен ерітіп, дистилденген сумен белгіге дейін жеткізеді;

2) 0,1 М 10,11 г х. т. қайта кристалданған және 100-105 ºС температурада кептірілген КNO3-тің стандартты ерітіндісін тұрақты массаға дейін алюмокалийлі ашудастың 10%-ті ерітіндісімен сыйымдылығы 1 дм3 өлшеуіш құтыда ерітіп, осы ерітіндімен белгіге дейін келтіреміз.

3) 0,01 М КNO3 ерітіндісін 0,1 М КNO3 ерітіндісін 10 есе сұйылту арқылы дайындайды. 100 см3 0,1 М КNO3 ерітіндісін өлшеуіш 1 дм3 құтыға салып, 1%-ті алюмокалийлі ашудас ерітіндісімен белгіге дейін келтіреді.

4) 0,001 М КNO3 ерітіндісі- 0,1 М КNO3 ерітіндісін өлшеуіш құтыға салып, 1%-ті алюмокалийлі ашудас ерітіндісімен белгіге дейін келтіреді.

5) 0,0001 М КNO3 ерітіндісін 0,1 М КNO3 ерітіндісін 1%-ті алюмокалийлі ашудас ерітіндісімен 10 есе сұйылту арқылы дайындайды.

**2.6.6. Өсімдік құрамындағы фосфорлы қосылыстардың түрлерін анықтау**

Фосфорлы қосылыстардың түрін анықтау әдісі әр түрлі еріткіштер арқылы құрамында фосфоры бар қосылыстардың гидролизі кезінде жеке фосфорлы қосылыстардың ретті бөлінуіне және фосфорды фотокалориметрде анықтауға негізделген.

*Өсімдікті талдауға дайындау.* Таңдалып алынған жас өсімдікті материалдың үлгісін қайшы немесе пышақпен шамалап ұсақтап, 105 ºС температурада 15 минут бойы термостатқа бекітеді. Содан соң термостатта 60-80 ºС температурада масса тұрақтағанға дейін желдете отырып кептіреміз. Өсімдіктердің кептірілген орташа үлгілерін зертханалық диірменде ұсақтап, 1 мм- лік ұяшығы бар елеуіш арқылы елейді.

Жас өсімдікті материалдың термиялық өңдеу үдерісі кезінде минералды фосфордың босауымен, бейорганикалық фосфордың құрамының өсуімен жүретін органикалық фосфорлы қосылыстарының ыдырауы мүмкін. Осыған байланысты жас өсімдікті материалдарын талдау кезінде өте жақсы нәтижелер алынады. Талдауды толығымен қанағаттандыратын нәтижелер өсімдік үлгілерін сұйық азотта бекітіп, оларды артынша лиофильді кептіруі кезінде алынады.

*Қышқылда еритін фосфордың бөлінуі.* Аналитикалық таразыда ұсақталған өсімдіктердің өсімді бөліктерінен тұратын құрғақ өсімдікті материалдың 0,3-0,5 г-н алып, 0,5-1 г дән ұнын немесе жас өсімдікті материалдың 2-4 г-н үккіште, артынша кәрлен келсапшада ұсақтайды да, көлемі 50 см3 центрифугалы сынауыққасалып, 20 см3 10 %-ті хлор қышқылын құяды. Центрифугалы сынауықты каучукті тығынмен тығыз жауып, шайқағыш қорабқа салып, 1 сағат бойы шайқайды. Содан соң сынауықты тығынсыз арнайы центрифугалық таразыларды тепе-теңдікке келтіріп, 5000 айн/мин жағдайында 10 минут бойы центрифугалайды. Тұнба үстіндегі сұйықтарды көлемі 100 см3 №1 өлшеуіш құтығы құяды, ал тұнбаны шыны таяқшамен соққылап (бұзып), 20 см3 трихлорсірке қышқылының ерітіндісін құйып, тығынмен жауып, 20 минут бойы шайқағышта экстрагирлейді. Бұдан соң центрифугалық сынауықты тепе-теңдікке келтіріп, 5000 айн/мин жағдайында 10 минут бойы центрифугалайды.

Дәл осылай экстракцияны тұнба үстіндегі ерітіндіні барлық уақытта №1 құтыға жинай отырып тағы да 2 рет өткізеді (барлығы 4 рет). Содан соң құтыдағы көлем дистилденген сумен белгіге дейін келтіріп, тығынмен жабады да, мұқият араластырады. Қышқылда еритін экстракт құрамына бейорганикалық фосфаттар, көміртектің жеңіл гидролизденетін және тұрақты фосфаттары кіреді. Сәйкесінше №1 құтыдағы экстрактта күлденуден кейінгі жалпы қышқылда еритін фосфорды, гидролизден кейінгі оңай гидролизденетін органикалық қосылыстарды және алдын- ала экстрактта күлденбеген бейорганикалық фосфорды анықтайды.

*Жалпы қышқылда еритін фосфорды анықтау*. №1 құтыдан тамшуырмен 20 см3 экстрактты алып, күлдену үшін Къельдаль құтысына құйып, 5 см3 күкірт және хлор қышқылының қоспасын қосып, толық түссізденгенше күлдейді (алдымен әлсіз отта судың булануына дейін). Алынған күл ерітіндісін санды түрде Къельдаль құтысын дистилденген сумен көп рет шаю арқылы сыйымдылығы 50см3 немесе100 см3  өлшеуіш құтыға ауыстырады.

Құты ішіндегісін суытқаннан кейін сұйық көлемін белгіге дейін сумен келтіріп, мұқият араластырады. Осы құтыдан алынған ерітіндінің 2 немесе 5 см3-н алып (құрамындағы фосфорға байланысты), 100 см3 болатын өлшеуіш құтыға құйып (50см3 өлшеуіш құтыны қолдануға болады), 40-50 см3 дистелденген су, 3-4 тамшы бета-динитрофенол индикаторын қосып, 10%-ті NaOH ерітіндісімен тұз қышқылының тамшыларын қосу арқылы жоятын сары түс пайда болғанша бейтараптандырады.

Бейтараптанған ерітіндіні дистилденген сумен 90 см3-қа дейін жеткізіп, 4 см3 күкірт қышқылындағы молибден аммонийін және де 6 тамшы қалайы хлоридін қосады да белгіге дейін келтіріп, тығынмен жауып, құты ішіндегісін мұқият араластырады. Фотоэлектроколоримертрде 10-15 минутта ерітінді боялғаннан кейін колориметр құралында оптикалық тығызыдығын өлшейді. Боялған ерітінділер ұзақ сақталған кезде талдау нәтижелері нашарлайды. Зерттелініп жатқан сығындыдағы фосфор мөлшерін сәйкестендіру графигі арқылы анықтайды.

*Стандартты ерітінділердің шкаласын тұрғызу.* Көлемі 100 см3 болатын нөмерленген (1- ден 8- ге дейін) өлшеуіш құтылардағы стандартты жұмыс ерітіндісінің бір ретті орын басқан калий фосфаты құрамы Р2О5 0,01мг/см3. Демек, өсуі бойынша Р2О5 мөлшері- 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,06; 0,07 мг болады. Содан соң құтыларға шамамен 80 см3 дистилденген су, 4 см3 күкірт қышқылындағы молибден аммонийін және де 3-6 тамшы қалайы хлоридін құяды. Ерітіндінің көлемін дистилденген сумен белгіге дейін келтіріп, тығынмен жауып, мұқият араластырады. 5-7 минуттан кейін қалыңдығы 2 см болатын кювета арқылы қызыл светофильтрде фотоколориметрмен оптикалық тығыздығын өлшейді.

Фосфордың белгілі концентрациясына сай фотоколориметрдің барабанында алынған опикалық тығыздық өлшеулеріне сәйкес милиметрлік қағазда сәйкестендіру графигін тұрғызады. Графикті нәтижелер мәніне сәйкес масштабта тұрғызады.

*Минералды фосфорды анықтау.* №1 құтыдан тамшуырмен 5 см3 бастапқы ерітіндіні алып, көлемі 100 см3 құтыға ауыстырады, шамамен 40-50 см3 дистилденген су, 3-4 тамшы бета-динитрофенол индикаторын қосып, 10%-ті NaOH ерітіндісімен бейтараптандырады.

Содан соң құтыдағы көлемді шамамен 85 см3-қа жеткізеді де, 4 см3 күкірт қышқылындағы молибден аммонийін және де 3-4 тамшы қалайы хлоридін құйып, дистилденген сумен белгіге дейін жеткізеді. Құты ішіндегісін араластырып болған соң 5-7 минуттан кейін фотоэлектроколориметрмен оптикалық тығыздығын өлшейді.

Жалпы қышқылда еритін және минералды фосфорды анықтау нәтижелерінің айырмасы бойынша фосфордың сахарофосфаттарының құрамын анықтайды.

Әр фракциядағы фосфор құрамын келесі формуламен анықтайды:

𝑥 = ,

Мұндағы, *х-* Р2О құрамы, %; *а-* Р2О5-тіңсәйкестендіру графигі бойынша былғанмөлшері, мг; *V-* экстракт көлемі, см3; m*-* өсімдік материалының массасы, г; *V1*- бояуға қажет сығынды көлемі, см3.

Реактивтер: 1) хлор қышқылы HClO4 10 %-ті; 2) хлор қышқылы HClO4 1н; 3) хлор қышқылы 0,5 н; 4) хлор қышқылы мен күкірт қышқылының қоспасы- күкірт қышқылының (тығ.1,84г/ см3) 10- нан 1 бөлігіне 57 %- ті хлор қышқылын қосады; 5) 10%-ті NaOH ерітіндісі; 6) бета-динитрофенол индикаторы немесе фенолофталеин.

**2.6.7. Күлдеуден кейінгі өсімдік құрамындағы калийді жалынды-фотометриялық әдіспен анықтау**

Калийдің жетіспеушілігінен өсімдіктің өсуі баяулайды, жапырақтардың төменгі жағы сарғайып, содан соң қызарады да өліп қалады. Торлы тармақталған жапырақтар қыртысты болады, ал бойлық тармақталған жапырақтар- толқынды болады. Жапырақтардың көкшіл-жасыл түсті реңге ие болуы байқалуы мүмкін. Ең алдымен К жетіспегенде кәрі жапырақтар зақымданады.

Калийді анықтау барысында өсімдік сынамасын күкірт қышқылында сутектің асқын тотығында немесе күкірт пен хлор қышқылында ылғалды күлдеу, калий хлориді түрінде шығын шығуы мүмкін құрғақ күлдеуге қарағанда, калий элементінің шығыны болмайтындықтан өте тиімді болып келеді. Күл ерітіндісінің құрамындағы калийді жалынды- фотометрлік әдіс арқылы анықтайды.

Жарық ағынының саны қатаң түрде жалында қозған калий атомдарының санына пропорционалды. Әдістің сезімталдығы 0,01 мкг/см3 К2О.

*Талдау барысы.* Массасы 0,1-0,2 г жіңішке ұсақталған ауалы құрғақ өсімдік материалын аналитикалық таразыда алып, Къельдаль құтысына салады. Бір мезгілде талданатын материалдың гигроскопиялық ылғалдылығын анықтайды. Өсімдік материалын сынауықта өлшейді. Шпатель көмегімен оның ішіне өсімдік материалының қажетті мөлшерін енгізеді. Дәл массасын анықтап, журналға жазып алады.

Содан соң сынауықты түбімен резиналы түтікке орнатып, оны түтік көмегімен түбіне дейін төңкерілген Къельдаль құтысына енгізеді. Къельдаль құтысын аударып, сынауықты қағып жіберіп, ішіндегісін ақырын құтыға төгеді. Содан соң сынауықты құтыдан ақырын суырып алып, каучукті резиналы түтікті шешіп, бос сынауықты аналитикалық таразыда өлшейді. Өлшеу нәтижесін журналға жазып алады. Содан соң құтыға 5-10см3 күкірт қышқылын құяды (тығ.1,84 г/см3). Құтының ішіндегісін мұқият және абайлап араластырып, құтыны тұрғыға 10-15 сағатқа өсімдік материалының баяу көмірлендірілуі үшін қояды. Бұдан соң құтыға 1-2 см3 30%-ті сутектің асқын тотығын қосып, селеннің бірнеше ұсақталған бөлшектерін салады да, құты ішіндегісін тағы да мұқият және абайлап араластырып, тартқыш шкафтағы қыздырғыш қондырғыға орналастырып, әлсіз қайнағанға дейін абайлап қыздырады.

Кьельдаль құтысында өсімдік үлгілерінің өлшендісін қыздыру барысында ерітілген 5г металдық селенді 1л Н2SO4 1,84 г/см3  есептеуі бойынша алынған күкірт қышқылының ерітіндісін құйған жөн. Қайнату құтыдағы ерітіндінің толық түссізденуіне дейін жүргізіледі. Қыздыру үдерісі кезінде ерітінді түсі өзгереді. Шамамен қайнату басталғаннан 1 сағаттай уақыттан кейін тұрақты қоңыр түс пайда болғанда құтыны қондырғыдан алып, суытып, қабырға бойымен 1-2 тамшы сутектің асқын тотығын қосады да, баяу жалында ерітінді түссізденгенге дейін қыздырады. Күлдеу үдерісінің ұзақтығы 2,5-5 сағат. Күлдеу құтыдағы ерітінді түссіз болып, сары-жасыл түс жойылып және күкірт оксидінің ақ булары күлдің қайнап жатқан ерітіндісінің үстінде пайда болғанда тоқтайды.

Күлдеу жұмысы аяқталысымен құтыны суытып, шамамен 3-5 см3 дистилденген су қосып (абайлап құты бойымен) араластырады, құты ішіндегісін қатты қыздырады. Суыту аяқталған соң ерітіндіні құйғыш арқылы және шыны таяқша көмегімен сыйымдылығы 100 см3 өлшеуіш құтыға көшіреді де, Къельдаль құтысын дистилденген судың кішкентай мөлшерімен бірнеше рет шайып, өлшеуіш құтыға құйып отырады. Ерітіндіні суытып болғаннан кейін өлшеуіш құтыны белгіге дейін дистилденген сумен толтырып, құтыны каучукті тығынмен жауып, мұқият араластырады.

Калийді анықтау үшін құтыдағы ерітіндімен калий иондарын жалынға енгізу үшін жалынды фотометрдің қондырғысына орналастырылатын кішкентай химиялық стаканды толтырады. Гальванометрдің тілшесі тұрақтанғаннан кейін микроамперметрдің көрсеткішін журналға жазып алады.

Зерттелінетін ерітіндідегі калий концентрациясын сәйкестендіру графигі арқылы табады. Сараптама нәтижелерін есептеу үшін концентрациясы белгілі ерітінділіердің сериясы бойынша градуирлеу қисығын тұрғызамыз. Сыйымдылығы 1000 см3 өлшеуіш құтыда 1,5826 г х.т. және қайта кристалданған хлорлы калийді дистилденген суда ерітеді. Ерітінді көлемін белгіге дейін жеткізгеннен кейін мұқият араластырады. Құрамында 1 мг К2О бар 1см3 бастапқы ерітіндіден үлгі ерітінділерінің шкаласын жасайды. Нөмірленген 10 дана сыйымдылығы 100см3 болатын өлшеуіш құтыға дистилденген судың кішкентай бөлігін, 5 мл концентрлі күкірт қышқылы және 32- кестеде көрсетілген KCl стандартты ерітіндісінің бастапқы көлемдерін құямыз.

*32-кесте*

**KCl стандартты ерітіндісінің бастапқы көлемі.**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Ерітінді | Құты номері | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| KCL-дың бастапқы үлгі ерітіндісінің  көлемі | 0 | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2 | 4,0 | 6,0 | 8,0 | 10,0 |
| Үлгі ерітіндідегі К2О мөлшері | 0 | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |

Фотометр жалынына кезекпе-кезек концентрацияның өсуі бойынша калий хлоридінің стандартты ерітінділерін енгізіп отырады және құрылғының көрсеткіштерін бағанаға сай жазып отырады. Градуирлеу қисығы келесідей тұрғызылады: тігінен (ордината) нәтижелерге сәйкес масштабта қондырғы көрсеткіштері, көлденең (абцисса) сызық бойынша нәтижелерге сәйкес келетін ерітіндідегі К2О мөлшері. Сәйкестендіру графигі тұрғызылғаннан кейін фотометр жалынындағы зерттелініп жатқан ерітінділерді қарап, нәтижелерді жазып отырады.

Зерттелінетін өсімдікті материалдағы К2О мөлшері %

𝑥 = ,

формуласымен анықталады.

*а-* сәйкестендіру графигі арқылы табылған К2О мөлшері

V- ерітінді көлемі, мг/дм3

m- талданатын өсімдікті материалдың массасы, мг

1/1000 1см3зерттелінетін ерітіндідегі К2О мөлшері;

100-пайыздықпен белгіленетін коэффициент.

Сараптама нәтижелерін абсолютті құрғақ ерітіндіге қайта есептеу үшін алынған нәтижелерді *у* түзетуіне көбейтеді.

Мұнда у- гигроскопиялық ылғалдың мөлшері, %.

Реактивтер: 1) KCl-дың бастапқы үлгі ерітіндісін 1л өлшеуіш құтыда ерітіп, белгіге дейін дистелденген сумен келтіреді; 2) концентрленген х.т. күкірт қышқылы.

**3 ФИЗИКАЛЫҚ-ХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАУ ӘДІСТЕРІ**

**3.1 Физикалық-химиялық талдау теориясы туралы жалпы сұрақтар**

Талдаудың аспаптық әдістерінен ең көп таралғаны физикалық-химиялық әдістер. Олардың мәні- жүйенің анықталатын компоненттерінің құрамы мен күйі арасында корреляциялық тәуелділік орнату және олардың физикалық қасиеттері болып табылады. Мысалы, ерітіндінің оптикалық тығыздығының немесе электр өткізгіштігінің ерітіндідегі жеке элементтердің концентрациясына тәуелділігі.

Сандық талдаудың физикалық-химиялық әдістері салыстырмалы болып табылады, себебі олар зерттелетін жүйелердің (ерітінділердің) физикалық параметрлерін эталондармен салыстыруға негізделген. Стандарт ерітінділердің талдаудан алынған нәтижелері, негізінен, формуламен немесе құрам-қасиет диаграммасы түріндегі графикпен көрсетіледі, ол өз кезегінде зерттелетін ерітіндіні заттардың концентрациясының кең ауқымында анықтауға мүмкіндік береді.

Талданып жатқан жүйенің қасиеттерін қадағалауға негізделген физикалық принциптерге байланысты талдаудың физикалық-химиялық әдістері оптикалық, электрометрлік, хроматографиялық және радиометрлік деп жіктеледі.

Ерітінділердің оптикалық қасиеттерін анықтау үшін оның оптикалық қасиеті (жарық жұту, жарық өткізу, жарықтың шашырауы, поляризацияланған жарықтың поляризациялану жазықтығының айналуы, заттың қалдық жарықтануы) мен құрамының арасындағы байланысты пайдаланатын талдаудың фотометрлік әдісі қолданылады. Зерттелетін зат пен жарық энергиясының өзара әрекеттесу қасиетіне және өлшейтін аппарат түріне байланысты фотометрияның келесі түрлері бар:

1) фотоколориметрлік әдіс- заттың мөлшерін жарық көрінетін белгілі интервал ауданында полихроматты спектрді жұтуымен анықталуы;

2) спектрофотометрлік әдіс-заттың мөлшерін монохроматты жарықты жұтуымен анықталуы;

3) нефелометрлік және турбидиметрлік әдістер - зерттелетін заттың өлшенген бөлігінің жарық ағынын шашырату немесе жұту қарқындылығымен анықталуы;

4) поляриметрлік әдіс- заттың ерітіндісі арқылы жарықтың поляризация жазықтығының айналу өзгерісімен анықталатын сандық талдау әдісі;

5) рефрактометрлік әдіс-заттың ерітіндісінен жарықтың сыну коэффициенті арқылы оның концентрациясын анықтау әдісі;

6) люминесцентті талдау (флуорометрия) - ультракүлгін сәулелендіруден пайда болатын флуоресценция (екіншілік электромагниттік сәулелену) қарқындылығымен заттың мөлшерін анықтау;

Талдаудың электрохимиялық әдістерінің ішінде кондуктометрлік, потенциометрлік, полярографиялық , кулонометрлік және тағы басқа талдау әдістерін ажыратады, олар ерітінділердің электрөткізгіштігіне және заттардың концентрациясына тәуелділігіне немесе тотығу-тотықсыздану реакцияларында өтетін электр қуатының мөлшерін тіркеуге негізделген.

Талдаудың физикалық әдістеріне жеке заттардың немесе элементтердің мөлшерін анықтау, оның жылулық, жарықтық, электромагниттік және радиациялық сәулелену әсерінен молекулалардың, атомдардың немесе атом ядроларының қасиеттерінің өзгеруіне негізделген әдістері жатады. Келесідей физикалық әдістер қолданылады:

1) эмиссиондық спектральды талдау - қозған атомдардың сәулелену спектрі арқылы элементтердің сапалық және сандық талдау әдісі;

2) радиометрлік – зерттелетін заттың радиоактивтілігін өлшеуге негізделген әдіс;

3) белсендіруді талдау- зерттелетін заттың нейтронды ағынмен немесе зарядталған бөлшектермен сәулелендірілгенде жасанды радиоактивтіліктің пайда болуына негізделген әдіс;

4) масс-спектрометрлік талдау - заттың атомдары мен молекулаларының массасы бойынша сапалық және сандық талдау әдісі;

Химиялық қосылыстардың құрылымын анықтау үшін молекулалық спектроскопия өте маңызды. Молекулалардың геометриясы рентгендік құрылымдық талдау әдістерімен зерттеледі.

Электрондар мен атомдық ядролардың өзара әрекеттесуін анықтау ядролық магниттік резонанс (ЯМР), электронды парамагниттік резонанс (ЭПР), ядролық квадрупольдік резонанс (ЯКР), гамма-резонанстық спектроскопия сияқты зерттеу әдістерін жасауға мүмкіндік берді.

Бөлшектердің құрылымын анықтау үшін масс-спектроскопия әдісі қолданылады. Кинетикалық әдістердің қатары ЭПР және ЯМР-спектроскопиясын қолданумен, импульстік фотолиз және радиолиз әдістерімен байланысты құралдармен толтырылды.

Русин Г.Г. (1990) физикалық-химиялық талдау қосылыстардың немесе қарапайым заттардың әртүрлі физикалық қасиеттерін тиісті құралдарды пайдалана отырып өлшеуге негізделген сандық әдістер көп мөлшерін біріктіретінін жазады. Бұл қасиеттерге мыналар жатады: тығыздық, беттік керілу, тұтқырлық, сәулелену энергиясын жұтып алу (рентген сәулелері, ультракүлгін, көрінетін, инфрақызыл сәулелену және микротолқындар), лайлану, сәулелену (қозу нәтижесінде), жарықтың комбинациялық шашырауы, жарықтың поляризация жазықтығының айналуы, сыну көрсеткіші, ауытқу (дисперсия), флуоресценция және фосфоресценция, рентген сәулелерінің және электрондардың дифракциясы, ядролық және электронды магнитттік резонанс, жартылай электродтық потенциалдар, ыдырау потенциалдары, электрөткізгіштік, диэлектрлік тұрақты, магниттік сезімталдық, фазалық ауысулардың температурасы (қайнау, балқу және т.б.), реакция температурасы (жану, бейтараптандыру және т.б.), радиоактивтілік және басқа да физикалық қасиеттер.

Бөлу мен концентрлеудің физикалық-химиялық әдістері - экстракция, ион алмасу, хроматография, диализ, электрофорез және т.б. Талдаудың физикалық-химиялық әдістері өндіріс жағдайларында үдерістерді автоматты түрде бақылауға және реттеуге мүмкіндік береді. Басқару құрылғылары ретінде әр түрлі автоматтық анализаторлар қолданылады.

Кез-келген автоматтық анализатор мынадай негізгі бөліктерден тұрады (5 – сурет, а): 1) басқару блогы (реттелуші үдерістер жүретін және реттелуші параметрлерді өлшейтін ыдыс); 2) өлшеу блогы (реттелуші параметрдің мәнін анықтайтын құрылғы); 3) тіркеу блогы (сілтеуші немесе автоматты түрде жазушы бола алатын реттелуші параметрдің мәнін тіркейтін құрылғы).

Үдерістерді автоматты түрде реттеу сызбалары (5-сурет, б) тіркеу блоктарының орнына келесі құрылғылардан тұрады:

1) реттеуші блок (берілген технологиялық үдеріс үшін алдын ала берілген қалыпты параметр мен жүйенің өлшенген параметрі мәндерін салыстыруды қамтамасыз ететін құрылғы, технологиялық үдеріске байланысты берілген параметр тұрақты немесе айнымалы болуы мүмкін);

2) атқарушы механизм (жүйенің реттелуші параметріне тәуелді реттеуші блокпен басқарылады және реагент әрекеттесуші затты жеткізілім реттеушісімен өзара әрекеттеседі; кейбір сызбаларда жеткізілім реттеушісі болмайды және оның қызметін атқарушы механизм орындайды).

Әрекеттесуші затты жеткізу

Жеткізілім реттеушісі

Тіркеуші блок

Атқарушы механизм

Реттеуші блок

Бақылаушы блок

Бақылаушы блок

Өлшеу блогы

Өлшеу блогы

**5-сурет***.* Автоматты талдау (а) және автоматты реттеуші (б) көмегімен өндірісті автоматты бақылау сызбалары

Өлшеу блоктарының қызметі кейбір физикалық-химиялық қасиеттерді - электрөткізгіштікті, заттардың түсін, лайлануды, электрқозғалтқыш күшті және т.б. қасиеттерді сипаттайтын шамаларды өлшеуге негізделген. Реттеуші және тіркеуші блоктар ретінде: фототоктарды, сыну көрсеткішін өлшейтін құрылғылар, гальванометрлер және т.б. қызмет атқарады.

Ауыл шаруашылығында автоматты реттеуді ауылшаруашылық дақылдарын гидропоникалық өсіруде және әртүрлі биотехнологияларда кеңінен қолданылады.

Физикалық-химиялық әдістер оларды сандық химиялық талдаудың классикалық әдістерінен ажырата алатын бірқатар ерекшеліктерге ие: гравиметриялық (салмақтық) және титрометрлік (көлемдік). Зерттеудің физикалық – химиялық әдістерінің барлығы дерлік алдын ала зерттелген құрам-қасиет тәуелділігіне негізделген.

Кез-келген физикалық-химиялық әдісті әзірлеу мен қолданудың бірінші кезеңі - зерттеліп жатқан үлгінің құрамы мен математикалық формула немесе график түрде көрсетілген оның қандай да бір қасиеттерінің арасында байланыс орнату болып табылады. Осылайша, потенциометрияда топырақ ерітіндісіндегі ионның белсенділігі мен электродтың потенциалы, эмиссиялық спектроскопияда - белгілі бір толқын ұзындықтарының сәулелену қарқындылығы мен плазма жағдайына ауыстырылған, үлгідегі жекелеген элементтердің мөлшерін арасындағы байланыс пайдаланылады. Жоғарыда келтірілген мысалдардағы маңызды жағдай, ол талдаудың әртүрлі түрлерінде әртүрлі концентрациялар анықталады:

* белсенді концентрацияны потенциометрлік түрде анықтайды,
* ал жалпы концентрацияны жалын фотометрия әдісімен анықтайды.

Осыған байланысты концентрацияның бір түрін басқасына айналдыра білу керек.

Талдаудың физикалық – химиялық әдістерінің тағы бір ерекшелігі - қалыпты жағдайда оның көлемінен зат немесе жүйе қасиеттерінің көрсеткіштерінің тәуелсіздігі. Мысалы, электрод потенциалы ерітіндінің қандай көлеміне батырылғанына тәуелді емес; қыздырғыш жалынына енгізілген заттың сәулелену қарқындылығы енгізілген ерітіндінің жалпы көлемімен емес, оның жеткізу жылдамдығы және концентрациясымен анықталады. Бұл зерттеу барысын айтарлықтай жеңілдетуге мүмкіндік береді.

Сонымен қатар, кейбір физикалық-химиялық әдістер топырақ пен өсімдіктердің құрамын, құрылымын, қасиеттерін ешқандай химиялық амалдарсыз зерттеуге мүмкіндік береді. Заманауи өндірісте pH, pCa, pK, pNa, , pNO3, pNH4, pCl және басқаларын анықтау үшін ион-селективті электродтар өндіріліп жатыр. Мұндай электродтарды топыраққа немесе егістікте өсімдікке тікелей енгізуге де болады және нәтижені үнемі немесе периодты түрде визуальды режимде де, автоматты режимде де алуға болады. Инфрақызыл спектроскопия әдісі топырақ немесе биообъектілердің өзгеріссіз үлгісіндегі ең маңызды атомдық топтар мен химиялық байланыстар жайлы нақты сипаттамаларды береді.

Бұзылмаған үлгілермен жұмыс жасау мүмкіндігі 2 себеп бойынша маңызға ие. Біріншіден, осы техниканың көмегімен топырақтың немесе өсімдікпен оның құрамдас бөліктерінің шынайы күйі туралы ақпарат аламыз, ал химиялық талдау кезінде нысан туралы қорытындыны тек құрамы жайлы деректер негізінде жасаймыз. Екіншіден, дәл осындай әдістер тұрақты түрде топыраққа енгізілген құрылғылар арқылы және ұшақтар мен жасанды жер серіктерге орнатылған аспаптарды пайдаланып, топырақ пен өсімдіктердің шағылу спектрін өлшеу арқылы да қашықтықтан өлшеулерге мүмкіндік береді. Дегенмен, барлық аспаптық әдістердің мұндай мүмкіндіктері жоқ. Мысалы, эмиссиялық спектральды талдау кезінде, үлгі кернеу доғасының жалынында толығымен буланып кетеді.

**3.2 Заттардың тазалығы және оның талдау нәтижелері үшін маңызы**

Физикалық-химиялық талдау әдістерінің жоғары сезімталдығы, талғампаздығы, селективтілігі топырақ пен өсімдік құрамындағы тек макроэлементтерді ғана емес, сонымен қатар микроэлементтердің мөлшерін анықтауға мүмкіндік береді. Микроэлементтердің физиологиялық рөлі-күрделі биологиялық жүйелердегі биогенді элементтердің микроағзаларының мөлшерін анықтаудағы қиындықтар, сондай-ақ минералды тыңайтқыштардың әртүрлі мөлшері аясында топырақтан өсімдікке ену динамикасын белгілеудегі қиындықтар үшін жеткілікті түрде зерттелген жоқ.

Зат құрамындағы микроэлементтердің мөлшерін талдау үшін пайдаланылатын реагенттердің тазалығы маңызды болып табылады. Таза заттар шығу тегіне қарамастан, бірдей құрамға және бірдей қасиеттерге ие болады және осылайша қоспалардан ерекшеленеді.

Химиялық зертханаларда қолданылатын заттар әртүрлі тазалыққа ие.

Реагенттер құрамына кіретін қоспаларды, әдетте 3 топқа бөледі:

1) қоспалардың мөлшері % (1000-нан миллиардқа 100 бөлікке дейін немесе ppb) аралығында болатын микроконцентрациялар;

2) диапазонына сәйкес келетін ультрамикроконцентрациялар;

3) қоспалардың мөлшері болатын субмикроконцентрациялар.

Бірінші жағдайда қоспалардың мөлшерін микрограммда (1мкг=10-6 г), екінші жағдайда – нанограммда (1нг=10-9 г), үшіншіде – пикограммда (1пг=10-12 г) анықтайды.

Соңғы кездері қоспалардың мөлшеріне сәйкес келетін 10-1 – 10-3 %, микроіздер - 10-3 – 10-6 %, ультрамикроіздер - 10-6 – 10-9 % және субмикроіздер - 10-9 %-ден төмен болатын іздер деген термин енгізілген. Қоспалардың мөлшері 10-7 – 10-9 % болатын заттарды аса таза заттар деп атайды. Бір аса таза затты екіншісінен ажырату үшін, қалыптасқан микроқоспалардың санын және олардың концентрацияларының қосындысын ескеретін индекстер жүйесін қолдануға ұсыныс беріледі. Т, ТТҮ, ХТ маркалары бойынша материалдар мен реагенттердің бұрынғы жіктелуімен қатар, топ (класс) бойынша жіктеу қолданылады.

Аса таза материалдардың заманауи жіктелуі бойынша заттар 3 топқа бөлінеді: А, В және С, олар өз кезегінде тағы да топшаларға бөлінеді. Мысалы, А1 топшасындағы зат құрамы негізгі заттың 99,9 %-ын, ал А2 топшасындағы зат - 99,99 %-ын қамтиды. Осылайша, әріптен кейінгі сан нүктеден кейінгі тоғыздың санын білдіреді. В тобының заттары топшаға бөлінеді: қоспа мөлшері 10-3 – 10-6 % болатын 3,4,5 және 6. Олар сондай-ақ 4 топшаға бөлінеді.

Таза заттардың жіктелуі, сезімталдығымен ерекшеленетін, аналитикалық әдістер топтарын олардың талдануы үшін қолдануға негізделеді. А тобына негізгі компоненттің (негіздер) мөлшерін тікелей анықтауға мүмкіндік беретін, қоспаларды химиялық әдістермен анықтауға мүмкіндік беретін заттар кіреді. В тобының құрамына спектрлі немесе физика – химиялық әдістермен қоспаларды тікелей анықтайтын заттар жатады. С тобындағы заттағы қоспаларды талдау тек жоғары сезімтал әдістер арқылы мүмкін болады:

- электрлік өлшеулер;

- радиобелсенділік талдау;

- кинетикалық талдау және басқалар.

Негіздер мен қоспалары бар зат мөлшері массамен байланысты.

Аналитикалық химияда массаны әдетте граммен немесе милиграммен өрнектейді (1мг= бөліктері үшін ондық тіркемелер қолданылады: микрограмм (1мг=нанограмм (1 нг=10-9г). Техникалық мақсаттарда негіздің массалық үлесін пайызбен (%), ал қоспалардың үлесін -промиллде, яғни мыңдаған үлесте немесе млн-1, яғни миллиондаған үлесте өрнектейді.

Заттардың концентрациясын анықтаудағы ұсынылатын терминология:

- негізгі концентрация 100-1%;

- негізгі емес концентрация 1-0,1%;

- қоспалы (іздік) компоненті << 0,1%.

Қандай затты таза немесе аса таза дейді? Заманауи аналитикалық әдістермен қоспалардың 10-10% анықтауға болады. Бұл аз ба, әлде көп па? Осы сұрақты шешу үшін, бір грамм – атом 6,02·1023 атомдар немесе молекулалар (Авагадро саны) тұратынын еске түсірейік. Егер бұл мөлшерді 100% деп алсақ, қоспалардың 10-10%, заттың қасиетіне әсер ететін 6,02·1023 бөгде атомдарға сәйкес келеді.

**3.3 Аналитикалық әдістердің сезімталдығы**

Қоспалардың аз мөлшерін сандық анықтау және анықталу әдісін таңдау кезінде талданатын материалдың масса бірлігіне немесе ерітінді көлемінің бірлігіне келетін элементтің мөлшерінің минималды шекараларын көрсететін сезімталдығын білген жөн.

Сезімталдықтың теориялық шегі деп- элементтің 1 атомын анықтау мүмкіндігі болып табылады. Мұндай сезімталдық шегі кейбір жағдайларда радиометриялық талдау әдісіне жетеді: мысалы, № 105 элементінің химиялық қасиеттерін анықтау және зерттеу барысында, атомның орташа өмір сүру уақыты шамамен 2 секунд болады.

Талдау әдісінің сезімталдығын, көп жағдайда, қолданылатын реагенттердегі қоспалардың мөлшеріне, қоршаған ортадан бақыланатын зат құрамына түсетін қоспаларға және сонымен қатар талдау кезіндегі шығындарға тәуелді болатын, қорытынды (бос) тәжірибедегі түзету шамасы шектейді. Талдау кезіндегі кең таралған ластану жолдары:

* қоспалардың реагенттермен енгізілуі;
* ауадан абсорбциялануы;
* зертханалық ыдыстың қабырғасынан десорбциялануы.

Осылайша, талдау кезінде тек реактивтердің тазалығын ғана емес, сонымен қатар ауаның ластану дәрежесін де ескеру қажет. Талдаудың сезімталдығына буға айналу және адсорбция кезіндегі шығындар да әсерін тигізеді.

Талдаудың әрбір сатысында қорытынды тәжірибені орындау барысында ескеру қажет болатын ластанулар мен шығындар болады. Осылайша, талдау кезінде анықталатын элемент реагенттерден, ыдыстан, аппараттан, ауа және басқа да жерлерден бақыланатын нысанға түспеуі қажет. Алайда, тәжірибе жүзінде бұл мүмкін емес. Демек, бақылау үшін түзету қолданылатын әдіс сезімталдығынан аз болуы керек. Сонымен қатар, егер мүмкін болса, қорытынды тәжірибе, негізгі талдаудың барлық сатыларын модельдеуі керек.

Талдаудан жақсы нəтижелер алынуы үшін үлгіні алу жəне оны ұсақтау маңызды рөл атқарады. Талданатын ерітіндіні шыныдан, фторопласттан және полиэтиленнен алынатын заттар қатты ластайды. Ыдыстың формасы, қандай материалдан жасалғаны, талданатын компоненттің буға айналу және десорбциясы шығындарының минималды мәні талаптарын қанағаттандыруы қажет. Сондықтан, микроэлементтерді талдау кезінде қолданылатын ыдыстар, реагенттер және материалдар жоғары сапалы тазалауды қажет етеді.

Сырттан ластану мүмкіндігін алдын алу үшін, талдауды инертті газ атмосферасында артық қысым жағдайындағы арнайы бюкстерде жүзеге асырады. Сондай-ақ оны толығымен герметизацияланған арнайы зертханаларда орындауға болады. Шаңның кіріп кетуін болдырмас үшін, арнайы сүзгіштер мен арнайы киімдер, полиэтилен аяқ киімдері және т.б. қолданылады.

Сезімталдақтың қандай да бір дәрежеге жетуі талдаушының біліктілігіне және өлшеу құралының сапасына байланысты болады. Әр құрылғының өзіндік фоны бар.

Әдістің сезімталдығының шегіне жақын аумақта жұмыс істегенде үлкен қателіктер пайда болады және нәтижелер нашарлайды. 3-суретте анықтау қателігі шамасының анықталатын элемент мөлшеріне тәуелділік графигі көрсетілген, ол графиктен қоспа мөлшерінің төмендеуімен қателіктің абсолютті мәні жоғарылайтынын көруге болады.

Аналитикалық тәжірибеде сезімталдықты түрлі жолдармен сипаттайды. Төмен концентрацияларды анықтау барысында, көп жағдайда, зерттелетін затты ерітіндіге ауыстыруға тура келеді, және әрбір реакцияның мүмкіндігі шектік концентрациямен сипатталады, одан төмен концентрацияларда әдіс оң нәтиже бермейді. Сезімталдықты анықталатын минимуммен сипаттауға болады, оның шамасы шектік концентрацияға, ерітінді көлеміне және осы шамамен байланысты шектік сұйылтуға тәуелді болады. Анықталатын минимумды, әдетте, масса бірлігімен (мысалы, микрограммен) өрнектейді.

Шектік сұйылту- қандай сұйылтуда элементті анықтауға мүмкін болатынын көрсетеді, және ол анықталатын элемент массасының жалпы еріткіш массасына қатынасымен сипатталады. Мысалы, шектік сұйылту 1:40000 болса, онда әдіс ерітіндінің 40000 бөліктері құрамынан элементтің бір бөлігін анықтауға мүмкіндік береді.

Сонымен қатар сезімталдықты анықталатын минималды концентрациямен сипаттайды, яғни қойылған шарттарға сай, берілген әдіспен, масса бірлігінің көлем бірлігіне қатынасымен заттың ең аз концентрациясын (моль/л немесе мкг/мл) айтады. Кейбір жағдайларда сезімталдық пайызбен сипатталады. Сезімталдық шегі реакцияның орындалу әдісіне және басқа да факторларға байланысты болады.

Талдаудың аспаптық әдістерінде, кез-келген құрылғының көрсеткіштері анықталатын элемент мөлшерінің өлшемін көрсетеді; сезімталдық шегін, яғни пайдалы сигнал мен қорытынды тәжірибенің сигналы немесе құралдың фоны арасындағы айырма шамасын бағалау үшін статистикалық әдістерді қолданады. Рұқсат етілген сенімділік деңгейі бар, массалық бірлікпен сипатталған, элементтің минималды анықталатын мөлшері - сезімталдықтың абсолютті шегі деп аталады. Пайызбен немесе миллионға бөліктермен көрсетілген, элементтің анықталуы мүмкін ең аз мөлшері - бұл сезімталдықтың салыстырмалы шегі. Әдістің сезімталдығын арттыру үшін пайдалы сигналдың фонға қатынасы арттыру қажет.

Әртүрлі әдістердің мүмкіндіктерін салыстыру үшін, кейде сезімталдық үлгідегі грамм немесе жәй граммен көрсетеді. Бұл жағдайда анықталатын элемент немесе қосылыстың мөлшерін осы әдіспен талдау үшін қажетті минималды үлгіге жатқызады. Бұл жағдайда салыстырмалы сезімталдықты граммдағы сезімталдық шамасының теріс логарифмі ретінде көрсетуге болады. Мысалы, егер сезімталдық 10-10 г болса, онда - lg10-10 = 10. Қоспа мөлшерін масса бірлігінде концентрацияның молекулалық шкаламен салыстыру үшін, әдетте көптеген жәй заттардың атомдық және молекулалық массалары 10-250 арасында болатынын ескере отырып, орташа молекулалық массасы 100-ге тең шартты затты қарастырады.

Кейбір әдістердің сезімталдылық шегін келесі мысалдармен суреттеуге болады:

- салмақтық және көлемдік талдау – 10-2-100%,

- калориметрлік – 10-5-100%,

- кулонометрлік – 10-3-100%,

- нефелометрлік – 10-8-10-4%,

- полярографиялық – 10-4-10-1%.

Әдетте, құрамы жағынан аздап өзгешеленетін, үлгілердің көп мөлшеріне талдау жүргізілетіндіктен, бір жағынан – қайталампаздық, алынған нәтижелердің қандай да бір орташа мәнге жақын болуы, екінші жағынан – талғампаздық, яғни қандай да бір элементті басқа элементтер қатысында анықтау мүмкіндігі үлкен рөл атқарады.

Физикалық – химиялық әдістер көмегімен анықтауға болатын, сезімталдық пен материал мөлшеріне байланысты, аз концентрациялардың физикалық-химиялық әдістерін былайша жіктеуге болады: макро–(10-1г жоғары), жартылаймикро – (10-2г- 10-1г), микро – (10-3г-10-2г) ультрамикро–(10-7г-10-4г) субмикроәдістер (10-9г-10-7г).

*Қателіктердің түрлері, пайда болу көздері және сипаттамалары*. Қайталампаздық және талдау дұрыстығын бағалау – физикалық-химиялық әдістер көмегімен есептеулер жүргізуде маңызды саты болып табылады. Бұл көрсеткіштер талдау кезіндегі әртүрлі қателіктерге тәуелді болады.

Қателіктердің қайдан пайда болғанына қарамастан, қателіктер (қателер)– өрескел (ағаттық), жүйелік және кездейсоқ болады. Өрескел қателіктер, әдетте, зерттеушінің елемеуінен және шаршауына байланысты, сонымен қатар өлшеу құрылғысының уақытша істен шығуынан болады. Әдетте мұндай қателіктер өлшенген мәннің басқа үлгілерді талдау нәтижелерінің фонында жазу кезінде белгілі болады, мысалы, сандардың жазу тәртібінде 122 орнына 12,2 деген сияқты. Өрескел қателіктерді жою үшін қайта өлшеулер жүргізіледі. Мұқият және жинақы жұмыс, бақылау өрескел қателердің алдын алуға мүмкіндік береді.

**Бақылау сұрақтары және тапсырмалар:**

1. Физикалық әдістердің қасиеттері бойынша топтар құрыңыздар.
2. Кез – келген анализатордың құрамдас бөліктерін атап шығыңыздар.
3. Үдерістерді автоматты реттелудің сызбаларын бағалаңыздар.
4. Кез – келген физикалық – химиялық әдісті қолданудың және дайындаудың бірінші сатысындағы тәуелділіктерді көрсетіңіздер.
5. Бұзылмаған үлгілермен жұмыс жасауды қандай себептері бар екенін бағалаңыздар.
6. Реактивтер құрамына кіретін қоспаларды бағалаңыздар.
7. Аса таза материалдардың заманауи жіктелуі бойынша заттарды қалай бөледі?
8. Әдістің сезімталдылығы, сандық көрсеткіштердегі тазалық пен қоспалар арасындағы байланысты түсіндіріңіздер.
9. Сыртқы ортадан ластаушы заттардың түсу мүмкіндігін жою үшін талдауды жүргізу шарттары мен бөлімдерін атаңыздар.
10. Кейбір әдістердің сезімталдылық шегін табыңыздар. Мысал келтіріңіздер.
11. Қателіктерге байланысты талдаудың қайталампаздығы мен дұрыстығын бағалаңыз.

**Пайдаланылған әдебиеттер**

1 Муравин Э.А., Ромадина Л.В., Литвинский В.А. Агрохимия – М. Изд. Центр «Академия» 2016

2.Агрохимия (под ред. Минеева В.Г.) - М., 2004

3. Минеев В.Г. История развития агрохимии в России и за рубежом (в 2 томах). – М., 2005

4. Малимбаева А.Ж. Применение удобрений в интенсивном земледелии. Алматы, 2011

5.Русин Г.Г. Физико – химические методы анализа в агрохимии. – М.: Агропромиздат, 1990. – 303 б.

6.Практикум по агрохимии / под ред. Б.А. Ягодина. – М.: Агропромиздат, 1987. – 512 б.

7.Мансуров З.А., Колесников Б.Я. Химиядағы физикалық зерттеу әдістері. – Алматы: Қазақ университеті, 2006. – 307 б.

8.Цитович И.К. Химия с сельскохозяйственным анализом. – М.: Колос, 1974. – 527 б.

**3.4 Оптикалық талдау әдістері**

*Теориялық негіздері*. Пестицидтердің іздерін сандық бағалау үшін фотометрия және спектрофотометрия, люминесценттік талдау, электрометриялық әдістер, ион алмасу хромотография, қағаздағы хромотография және жұқа қабатты хромотография қолданылады. Келесідей элементтер мен қосылыстарды анықтайды: мыс – мыс хлор тотығында; этилмеркурхлориді (сынап бойынша) – гранозанда; паранитрофенол – метафоста; цинеб (мырыш бойынша) – препаратта; 2,4-дихлорфеноксисірке қышқылын 2,4-Д препаратында; трихлорацетатын – ТХА препаратында.

*Оптикалық талдау әдістерінің жіктелуі*. Талданатын жүйенің қасиеттерін бақылау негізінде, физикалық қағидаларға байланысты, талдаудың физикалық-химиялық әдістері оптикалық әдістерге бөлінеді. Оптикалық сәулеленуге монохроматты құраушылардың толқын ұзындығы 100 нм-ден 1 мм-ге жететін сәулелену жатады. Сәулеленудің үш спектральды аймағын ажырату қажет: ультракүлгін, көзге көрінетін және инфрақызыл. Ультракүлгін (УК) сәулелену деп монохроматты компоненттердің толқын ұзындығы көзге көрінетін толқын ұзындығынан аз және 1 нм-нен артық болатын сәулеленуді айтады. УК-ның 3 спектральді аймағын ажыратады:

* толқын ұзындығы 315-400 нм болатын аймақ;
* толқын ұзындығы 280-315 нм болатын аймақ;
* толқын ұзындығы 100-280 нм болатын аймақ.

Көрінетін сәулелену немесе жарық деп визуалды сезімді тудыруы мүмкін сәулеленуді айтады. Көзге көрінетін сәулеленудің төменгі шекарасы – 380-400 нм, ал жоғарғысы – 760-780 нм . Инфрақызыл (ИҚ) сәулелену деп монохроматты компоненттердің толқын ұзындығы көзге көрінетін толқын ұзындығынан артық және 1 мм-ден кем болатын сәулеленуді айтады. ИҚ-ның 3 спектральді аймағын ажыратады:

* толқын ұзындығы 780-1400 нм болатын А аймағы;
* толқын ұзындығы 1,4-3,0 мкм болатын В аймағы;
* толқын ұзындығы 3,0 мкм-1 мм болатын С аймағы.

Талдаудың барлық оптикалық әдістерін әрекет қағидасына байланысты топтарға бөлуге болады. Заттың жарық ағынының сіңірілуіне негізделген әдістерді (фотометрия, спектрофотометрия, атомдық-абсорбциялық әдіс) 1-топ қамтиды. Олардың мәні – боялған ерітіндінің концентрациясы мен оның жарықты жұту қабілеті арасындағы тәуелділікті анықтайтын, жарықтың жұтылуының негізгі заңын (Бугер-Ламберт-Бер заңы) қолдануында. Абсорбциялық әдістер әдістемесін зерттеу кезінде фотоэлектроколориметрияның визуалды және жеке түрлерінің артықшылықтары мен кемшіліктеріне ерекше назар аударылады.

Сәулелену спектрі бойынша сандық және сапалық құрамын анықтауға негізделген эмиссиялық әдістерді 2-топқа біріктіреді. Заттың жарық шығаруы үшін оған қосымша энергия қажет, сол себепті атомның қоздыру формасына байланысты, эмиссиялық әдістер, жалынды фотометрлік, спектральдық талдау (фотопластинкада), атомды-флуоресценттік талдау, люминесценттік және басқа да түрлерге бөлінеді.

Үлгі концентрациясына байланысты жарықтың сыну көрсеткіші шамасының өзгеруіне негізделген рефрактометрлік талдау әдісі және оптикалық белсенді заттардың поляризацияланған жарық сәулесінің поляризация жазықтығын айналдыру қабілеті қолданылатын поляриметрлік әдіс 3-топқа жатады.

**3.5 Атомдық спектроскопия**

Атомдық спектроскопияны сапалық және сандық талдауда кеңінен пайдаланады. Ол рентгендік, көрінетін немесе ультракүлгін сәулеленуді жұтуға немесе шығарылуына негізделген. Рентген сәулелену немесе жұту химиялық байланыстарды (бірнеше жеңіл элементтерді қоспағанда) түзуге қатыспайтын ішкі электрондардың қозуына байланысты, нәтижесінде рентгендік атом спектрінің сипаты үлгідегі элементтің химиялық жағдайына тәуелді емес. Демек, NiO-ның рентген сәулеленудің, NiCl2 (II) ерітіндісінің, газ тәріздес NiCO-ның және никельдің спектрлері қарапайым жағдайда ұқсас келеді.

Көзге көрінетін немесе УК аймақта атомды спектрді алу үшін, керісінше, элементтер үлгісін газ тәрізді күйдегі көп атомдық бөлшектерге (атомдар немесе иондар) ауысуы қажет, себебі, осы аймақтағы жұтылу немесе сәулелену сыртқы валентті электрондардың қозуына байланысты. Таза атомды спектрін тек қажетті элементті онымен байланысты басқа элементтерден ажыратып жасауға болады.

Көрінетін немесе УК аймағында атомдық спектрлерді үлгінің атомдануынан кейін түсіруі – молекулалар құрамдас бөліктерге ыдырайтын және газ тәріздес күйдегі атомдар мен иондарға айналатын үдеріс. Шығару спектрлері, элементтің жұту спектрлері сияқты, толқын ұзындығы берілген элементке тән салыстырмалы түрде аз дискретті сызықтардан тұрады. Егер газда молекулалар немесе күрделі иондар жоқ болса, онда спектрдегі жолақтар байқалмайды, себебі олардың тербелмелі және айналмалы кванттық күйлері жоқ. Осылайша, сызықтар салыстырмалы түрде аз ғана ауысуларға сәйкес келеді.

32 – кестеде атомдық эмиссия немесе абсорбцияға негізделген әдістер келтірілген.

*32 – кесте*

**Атомдық спектроскопия әдістерінің жіктелуі**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Әдістер | | Сәулелену  көзі | Үлгіні еңгізу тәсілі |
| Спектроскопия | Атомдану |
| Эмиссиялық әдістер | | | |
| Доғалық  Ұшқынды  Жалынды-эмиссиялық немесе атомды-эмиссиялық  Атомды-флуоресценттік  Рентгенфлуоресценттік | Доғалық  Ұшқынды  Жалынды  Жалынды  Қажет емес | Электрлік доға  Электр разрядынан шығатын ұшқын  Жалын  Разряд шамы  Рентгендік түтік | Анықталатын затты электрод жазықтығына орналастырады  Анықталатын затты электрод жазықтығына орналастырады  Талданатын ерітіндіні жалында шашыратады  Талданатын ерітіндіні жалында шашыратады  Анықталатын затты рентген сәулелерінің жолына орналастырады |
| Абсорбциялық әдістер | | | |
| Жалынды немесе атомды-абсорбциялық  Жалынды емес атомды-абсорбциялық  Рентгенді-абсорбциялық | Жалынды  Бетті қыздыру  Қажет емес | Қуысты катод шамы  Қуысты катод шамы  Рентгендік түтік | Талданатын ерітіндіні жалында шашыратады  Талданатын ерітіндіні қыздырылған бетке орналастырады  Анықталатын затты сәулелену ағынына орналастырады |

Бұл әдістер кеңінен пайдаланылады, олар жоғары селективтілігімен, айрықша сезімталдығымен, жылдамдығымен және орындаудың қарапайымдылығымен ерекшеленеді. Атомдық спектроскопия әдісі ең таңдаулы аналитикалық әдістер болып саналады. Оның көмегімен 70-ке жуық элементті анықтауға болады. Бұл ретте сезімталдығы, әдетте, 10-4-10-10 аралығында жатады. Атомды спектральды талдауды бірнеше минут ішінде орындауға болады. Бейорганикалық тұздардың сулы ерітіндісін қыздырылған жалынға шашыратқан кезде, металдық сипаттамадағы компоненттердің маңызды бөлігі қарапайым күйіне дейін қалпына келеді; моноатомдық иондар да қалыптасады, бірақ әлдеқайда аз дәрежеде. Осылайша, жалынның ішінде айтарлықтай көп мөлшердегі моноатомдық бөлшектері бар газ тәрізді ерітінді немесе плазма пайда болады.

Жалынның температурасы моноатомдық бөлшектердің электрондарының аз санының жоғары электрондық деңгейге өтуіне жеткілікті; олардың негізгі күйіне қайта оралуы, жалынды-эмиссиялық спектроскопиясына негіз болатын сызықтар түрінде жазылған энергияның шығарылуымен бірге жүреді.

Сызықтардың орналасуы талданатын заттың сапалық құрамы жайлы ақпарат береді, ал оның боялу қарқындылығы сандық талдаудың негізінде жатыр.

Жалында қозбаған күйде орналасқан атомдардың көп бөлігін атомды-абсорбциялық талдауда қолдануға болады, ол үшін жалынды плазмасын спектрофотометрдің сәулелер ағынының жолына орналастырады. Жалынды эмиссиядағы сияқты, жұтылу спектр сызықтарының орналасуы үлгі компоненттерін анықтауға мүмкіндік береді; сызық қарқындылығы, әдетте, жұтатын заттардың концентрациясына пропорционал.

**3.6 Молекулалық спектроскопия**

Молекулалар электронды энергетикалық деңгейінен басқа, айналмалы және тербелмелі қозғалысына байланысты энергетикалық деңгейге ие болады. Кез-келген сызықты көпатомды молекула ауырлық центрінен өтетін, үш өзара перпендикулярлы өсьтер бойымен айнала алады. Сызықты (соның ішінде екіатомды) молекулалар үшін бұл өсьтердің біреуі барлық атомдар ядросы орналасқан түзу сызықпен сәйкес келуі тиіс. Сондықтан сызықты молекулалар қалған екі өсь бойымен ғана қозғала алады.

Молекуланың толық энергиясын келесі теңдеу арқылы айтарлықтай дәл сипаттауға болады:

Етолық = Еэлектронды + Етербелмелі + Еайналмалы.

Әдетте, электронды энергетикалық деңгей мен ауытқу деңгейінің ара-қашықтығы, айналмалы деңгей арақашықтығына қарағанда көбірек болады. Молекуланың электронды ауысулар (яғни бір электрондық деңгейден екіншіге өту) спектрдің көрінетін және УК бөлігінде электромагнитті сәулелердің жұтылуы не шашырауы арқылы, ауытқитын ауысулар спектрдің ИК және ИК-ге жақын аймағында сәулелердің шашырауы не жұтылуы арқылы, айналмалы ауысулар спектрдің ИҚ және одан да ұзын толқынды аймағында сәуле шашырау арқылы жүреді.

33-кестеде электромагнитті сәулеленудің диапазоны көрсетілген, энергиялары әр түрлі бірлікте келтірілген, сондай-ақ әр диапазонда қолданылатын сәулелену көздері мен қабылдау қондырғылары көрсетілген.

33-кесте

**Электромагнитті сәулелену мен спектроскопия диапазондары**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Жиілігі, Гц | Толқындық саны, см-1 | Толқын ұзындығы | Энергия | Спектрлік аймақтық  атауы | Сәуле көздері мен детекторлар |
| 106  107  108 | 3,3∙10-5  3,3∙10-4  0,0033 | 300 м  30 м  3 м | 0,0004 Дж∙моль-1  0,004 Дж∙моль-1  0,04 Дж∙моль-1 | Ұзын толқындар  Қысқа толқындар  Ультра қысқа толқын. Олардың бәрі әр түрлі толқынды | Электроскопияда  электровакуумды аспаптарды, сымдарды, антенналар, соленоидтар қолданылады |
| 109 | 0,0033 | 30 см | 0,4 Дж∙моль-1 | Микротолқынды (СВЧ) | Клистрондар, толқынды сулар, резонаторлар |
| 1010  1011  1012  1013  1014 | 0,333  3,33  33  333  3333 | 3 см  0,3 см  300 мкм  30 мкм  3 мкм | 4 Дж∙моль-1  40 Дж∙моль-1  0,4 кДж∙моль-1  (0,16 кТ)  4 кДж∙моль-1  (1,6 кТ)  40 кДж∙моль-1 | Инфрақызыл жақын  Инфрақызыл  алыс  Көрінетін (қызыл, күлгін) | Қыздырылған сымдар, т.б.  Лампалар, призмалар, дифракциялық торлар, фотокөбейткіштер  немесе  фотопластинкалар |
| 1015  1016  1017 | 33333  3,3∙105  3,3∙106 | 300 нм  (3000А)  30 нм  (300А)  3 нм  (30А) | 400 кДж∙моль-1  (4 эВ)  4000 кДж∙моль-1  (40 эВ)  400 эВ | Ультракүлгін жақын  Ультракүлгін алыс | Лампалар, призмалар, дифракциялық торлар, фотокөбейткіштер |
| 1018  1019 | 3,3∙107  3,3∙108 | 3 А  0,3 А | 4 кэВ  40 кэВ | Рентген | Рентген түтікшелері, фотопластинкалар |
| 1020 | 3,3∙109 | 0,03 А | 400 кэВ  (0,4 МэВ) | γ-сәулелер | Ядролық реакциялар, есептеуіштер |

Молекуланың энергетикалық деңгейлерінің квантты сипатын заманауи спектроскопиялық зерттеулерде молекулалар идентификациясы мен олардың молекулалық құрылымын анықтау үшін қолданады. Мысалы, айналмалы ауысуларды спектроскопия әдісімен, спектрдің ИҚ-дан үлкен аймағы мен микротолқынды спектроскопия әдісімен зерттеу валенттілік бұрыштары мен молекулалық байланыс ұзындығын дәл анықтауға мүмкіндік береді.

ИҚ спектроскопия әдісі ИҚ сәулеленудің түйіні, толқын ұзындығы (λ) 2,5-15 мкм аралығында өзгеріп, зерттелетін үлгі арқылы өтеді. Көбіне үлгіні нығыздап, жұқа таблеткаға айналдырады да мөлдір инфрақызыл сәулелі ортаға – натрий хлоридті ұстағыш арқылы енгізеді.

Күміс хлоридін кварц немесе шыны инфрақызыл сәулелену үшін мөлдір болмағандықтан пайдаланады. Натрий хлоридінен жасалған призманың орны, қабылдағыш қондырғыны детектрлеу арқылы спектрометрдің қалыңдығы сәулеленудің толқын ұзындығын анықтайды. Үлгі сәулені жұту әр түрлі толқын ұзындығына, молекулалардың қозуы мен төменгі ауытқитын энергетикалық деңгейінен келесі аса жоғары ауытқитын деңгейге ауысуына (әдетте ең төмендегіге) сәйкес келеді.

Толқын ұзындығын, жиілікті немесе сәуленің жұтылуының толқындық санын тіркейді. Оның жұтылуы электронды қондырғылармен детектрленеді. (2-кесте) және график түрінде жазылады. Тар аймақта қатты жұтылу жиіліктері спектрде өткір шың немесе спектральды сызық күйінде көрінеді. Жұтылу шыңдары үнемі қысыңқы немесе өткір болмайды, себебі әрбір ауытқу энергетикалық деңгей бірнеше айналмалы энергетикалық деңгейден өтеді. Соның әсерінен әрбір ауытқу ауысымдары бір-біріне көптеген ауытқу-айналмалы деңгейлермен әсер етеді.

Жұтылу сәулелерінің әр түрлі жиіліктері молекулаішілік атомаралық байланыстарды оятудың біркелкі емес деңгейіне жатады. Мысалы, ауытқу валенттілігі С=О (ауыспалы ұзару және ұзындықтың қысқаруы) толқын ұзындығы 6 мкм-ден (1780 – 1850 см-1) кем аймақта жүреді. С-Н байланыстарының ауытқулары 3 және 4 мкм аралығы (2800-3000 см-1) аймағында жүреді. Жұтылу шыңдары басқа байланыстар немесе күрделі молекулаішілік ауытқулармен, спектрдің басқа аймағында энергия өзгерісіне байланысты болады. 34-кестеде ИҚ спектрінде кейбір байланыстардың жұтылау шыңдарына тән толқындық сандар көрсетілген.

*34-кесте*

**Әр түрлі молекулалық топқа сай ИҚ спектрінің кейбір сызықтарының орналасуы**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Байланыс | топтар | Ауытқу типі | ν, см-1 | λ, мкм |
| С-Н  С-Н  С-Н  С-Н  С-Н  С-Н  О-С  О-Н  О-Н | СН2, СН3  С-Н  Ароматты бензол  -СН2-  -СН=СН-  (транс)  -СН=СН-  (цис)  >С=О  -О-Н  (спирт)  -О-Н, сутегі арқылы байланысқан  (спирт) | Валенттік  Валенттік  Валенттік  Деформацияланған  Жазық емес  деформацияланған  Жазықішілік  деформацияланған  Жазық емес  деформацияланған  Валенттік  Валенттік  Валенттік | 3000-2900  3300  3030  1465  970-960  1310-1295  690  1850-1700  3650-3590  3400-3200 | 3,3-3,4  3,0  3,3  6,8  10,3-10,4  7,6-7,7  14,5  5,4-5,9  2,7-2,8  3,0-3,1 |

Әр бір қосылыс қайталанбас ИҚ спектрге ие, сондықтан инфрақызыл спектроскопия белгісіз заттарды сәйкестендіруде маңызды рөл атқарады.

Барлық молекулалар ИҚ сәулеленуді жұта бермейді, соның ішінде, белгілі бір симметриялы қасиеттері бар молекулалар, ИҚ сәулененуді жұтпайды. Аса күрделі молекулаларда тербелістердің барлық типтері ИҚ сәулеленудің жұтылуына міндетті түрде сәйкес келе бермейді. Мысалы, этиленді симметриялы молекулалар (СН2=СН2) ИҚ спектрде өзінің барлық тербелістерін таппайды. Осындай молекулалардың тербелістерін зерттеу үшін комбинациялы шашыраңқы (КШ) спектроскопиясын жиі қолданады. КШ спектрі белгілі бір ұзындықты толқын сәулесімен (әдетте көрінетін аймақта) молеклаларды сәулелендіру нәтижесінде туындайды. КШ спектрометрлерінде үлгінін сәулелендіретін жарық көзі ретінде әдетте лазерді қолданады. Сәулеленуді жұтуды жанама жолмен өлшейді. Жоғары энергиясын жарықпен сәулелендіру кезінде оларға түсетін жарыққа белгілі бір молекуланың тербеліс энергиясына сәйкес келетін энергиясының кішігірім порцияларына қосу немесе алуы мүмкін. Түсетін жарық молекулалармен жұтылмайды, шашырайды сондықтан шашыраңқы жарық толқынның бақыланатын ұзындығы түсетін толқын ұзындығынан ерекшеленеді.

Электронды ауысулар әдетте көрінетін және УК жарықтың жұтылуымен байланысты. Жұтудың тербеліс жолақтары көптеген тербелмелі – айналмалы ауысулардың қабаттасуы нәтижесінде кеңірек бола туседі, көрінеітін және УК аймақтарда жұту спектрлері көптеген электронды тербелмелі ауысулар қабаттасуынан шыңдар емес, кең жолақтарды да қамтиды.

Призма немесе дифракциялы тордың күйі, сонымен қатар, спектрофотометрдің саңылауларының ені зерттелетін зат үлгісі арқылы өтетін сәулелену толқын ұзындықтары аралығын анықтайды. Үлгі, әдетте, ерітіндіде болады, ондағы жұтылуды таза еріткіштегі салыстырмалы эталонын жұтылумен салыстырады.

**3.7 Фотометрлік әдістер**

Фотометрлік талдау – зерттелетін ерітінді мен белгілі бір концентрациясы бар стандартты ерітіндіден өтетін, жарық ағынындағы өзгерістерді (жарық сіңіру, жарық өткізу, жарық шашырау, полярлы жарықтың поляризация жазықтығына айналуы, қалдық заттың шығарылуы) салыстыруға негізделген. Фотометрлік талдау әдісі көрінетін электромагниттік сәулелену арқылы өтіп, ультракүлгін және инфрақызыл спектрлерінің аймақтары заттардың ерітіндідегі концентрациясына пропорционалды түрде сіңеді.

Адсорбциялық спектроскопия-колориметрлік, фотоэлектроколориметрлік және спектрофотометрлік әдістерге бөлінеді. Спектрофотометрлік әдіс монохроматты жарықтың тар сәулесінде ерітінділердің жарық сіңуін өлшеуге негізделген. Ол дисперсті призманы немесе оның дифракциялық торымен жабдықталуын қамтамасыз етеді.

*Колориметрлік талдаудың теориялық негіздемесі.* Фотометрлік талдау кезінде анықталатын затты түрлі химиялық реакциялар арқылы электромагнитті (жарық) сәулеленуді сіңіретін және оның оптикалық тығыздығын анықтаушы, еритін қосылысқа айналдырады. Ерітінділердің жарық сіңіргіш қасиеттері анықталған заттың шоғырлануына ғана емес, сондай-ақ оның пішініне (күйіне) тәуелді болғандықтан, үлгіде ерітінділердің максималды оптикалық тығыздығын тудыратын, химиялық реакциялардың пайда болуына осындай жағдайларды таңдау маңызды.

Барлық фотометрлік әдістер Ламберт-Бугер-Бер заңына негізделген. Бұл заңның мәні мынада, егер белгілі бір қарқындылықтың (Іо) жарық ағыны зерттеліп жатқан ерітіндіден кювета арқылы өтсе, оның бір бөлігі (Іот) көрсетіледі, басқа бөлігі ерітіндімен адсорбцияланады (сіңіріледі) Ia, нәтижесінде жарық ағынының қарқындылығы ерітіндіден өтіп, азаяды. Осылайша, жарық ағыны балансының теңдеуі келесі түрде болады:

I0 = Ioт + Ia + I.

Ауа-шыны шекарасында және ерітінді-шыныда көрсетілген жарық ағынының азаюы кюветадағы ерітінді мен еріткіш орташа және тұрақты болып табылатындықтан, (Iот) мәнін ескермеуі мүмкін. Нәтижесінде ерітінді арқылы өтетін жарық ағынының теңдеуі мынадай түрде болады: I0 = Ia + I. Жарықтың қарқындылығын ағынының түскен және кюветадағы ерітінді арқылы өткен сәулелерін I0-I айырмашылығы арқылы тікелей өлшеуге болады. Ерітіндіден өтетін жарық ағынының азаюы заттың табиғатына, ерітіндідегі молекулалардың санына (концентрациясына) және жарықтың спектральды құрамына байланысты болады. Барлық түсті қосылыстар оптикалық белсенді болып табылады, яғни көрінетін жарық спектрінің түрлі толқын ұзындығының жарық энергиясын сіңіреді. Нәтижесінде ерітіндіге түскен және одан шыққан кеңжолақты жарықтың (немесе күндізгі жарықтың) түстері әртүрлі болып келеді. Ерітіндінің түсі сіңіп кетпейтін, ерітіндіден өтетін жарық ағынының бөлігімен анықталады. Сондықтан кез-келген затты анықтау кезінде ерітіндінің сіңірілуі ең көп болатын жарық ағынының толқын ұзындығын анықтау қажет. Бұған жарық сүзгілер, дисперсті призмалар немесе дифракциялық торлар арқылы қол жеткізуге болады.

Затпен жұтылған фотондардың саны жарық ағынының қарқындылығына, яғни олардың санына тәуелді. Жарық ағынының қарқындылығы неғұрлым көп болса, олардың абсолютті көп мәні ерітіндімен бірге сіңеді. Фотонды сіңіретін молекулалар аз уақытқа тербелген немесе электронды қозған күйге көшеді. Қозған молекулалардың үлесі заттың табиғатымен және жарық ағынының қарқындылығына тәуелді болады. Сәулеленудің аз қарқындылығы кезінде ерітіндідегі қозған молекулалар саны аз болады, сондықтан ерітіндіде сәулелену және ерітіндідегі затттар концентрациясы тұрақты козбаған молекулалар болады. Жарық ағынының қарқындылығы жоғарылағанда, қозған молекулалардың үлесі пропорционалды түрде артады, бірақ бұл жарық ағынының кең спектрі бойынша іс жүзінде тұрақты болып келмейтін ерітіндіде қалған молекулалардың санына бойынша іс жүзінде ешқандай әсер етпейді.Осыдан кейін ерітіндіде қозбаған молекулалардың саны және жарық ағынының азаюы тек концентрацияға тәуелді екенін байқауға болады.

П. Бугер мен И. Ламберттің зерттеулері бойынша тең көлемдегі ерітінді қабаттары бірдей жағдайда өтетін жарық ағыны бөлігін (фракциясын) сіңіретінін анықтады. Бұл заң мына теңдеу арқылы анықталады:

I = I0е-kl немесе I = I010-kl,

Мұндағы І0 мен І – сәйкесінше жарық ағынының қарқындылығы және ерітінді арқылы өтетін жарық ағыны; е – логарифм негізі; к- заттардың белгілі бір концентрациясы кезінде ерітіндінің жарық сіңіру коэффициенті; l – жарық арқылы өткен ерітінді қабатының қалыңдығы.

Мысалы, I0 үшін кез келген түскен жарық ағынының қарқындылығын 100% деп аламыз. Егер бірінші және әрбір кейінгі тең ерітінді қабатының өтуі кезіндегі жарық ағыны 2 есе (I = I0: 2) азайса, содан кейін 50% бірінші қабаттан, ал 25% екінші қабат арқылы, үшінші қабат арқылы 12,5% және т.б. түскен жарық энергиясы арқылы өтеді. Мұндай жағдайда жарық ағыны жолында ерітіндімен бірдей кюветалар санының біртіндеп арттыру кезінде байқауға болады.

Қарастырылған заңдылықтан келесідей тұжырым жасауға болады:

* Ерітінді арқылы өткен жарық ағынының қарқындылығы қатынасы (I: I0), берілген ерітінді үшін шама тұрақты және жарық ағынының қарқындылығына тәуелді емес;
* Егер ерітінді қабатының қалыңдығы арифметикалық прогрессияда жоғарыласа, онда ол арқылы өтетін жарық ағынының қарқындылығы геометриялық прогрессияда азаяды. Жарықсіңіру коэффициенті тек еріген заттардың сипатына және қарқынды жарық ағынының ұзындығына байланысты.

Кейінірек, К. Бер, әртүрлі концентрациядағы ерітінділер арқылы жарық сіңірілуді зерттегенде, жарық сіңіру коэффициенті ерітіндідегі заттың концентарциясына тікелей пропорционалды екенін анықтады: k = εC, мұндағы С - ерітіндідегі анықталған заттың концентрациясы; ε - бұл заттың табиғатына байланысты болатын коэффициент.

Бугер-Ламберт-Бер теңдеулерін біріктіре отырып, фотоколориметрдің негізгі заңының математикалық көрінісі - Бугер-Ламберт-Бер заңын аламыз:

I = I010-εСl немесе lg = εCl = D

D заттың концентрациясына және сіңірілетін қабаттың қалыңдығына тікелей пропорционалды болуын оптикалық тығыздық (немесе E экстремизмі) деп аталады. ε заттың белгілі бір спектральдық құрамы мен оптикалық қасиеттерін сипаттайды, сондықтан ерітінді конентрациясының немесе ерітінді қабаты қалыңдығының бірдей уақыт бойынша өзгеруін береді, яғни сол әсерді беретін жарық ағыны арқылы, C ∙ l өнімі жарық түйін жолында тұрған бөлшектердің жалпы санын сипаттайды. Егер ерітіндінің концентрациясын бірнеше есеге арттырып, ал қабаттың қалыңдығын бірдей мөлшерде азайтса, ерітіндінің оптикалық тығыздығы өзгеріссіз қалады.

Фотометрлік тәжірибеде көбінесе ерітіндінің әртүрлі концентрациясындағы тұрақты қабат қалыңдығы (кювета) арқылы анықтауға тура келеді. Бұл жағдайда ерітіндінің концентрациясы n-коэффициенті бойынша өзгергенде, жарықтың сіңіру n2 коэффициенті бойынша өзгереді, ал оптикалық тығыздық ерітіндінің концентрациясы бойынша өзгеретінін есте сақтау қажет.

Мысалы, егер оптикалық тығыздық 1-ге тең болса, онда сәуленің қарқындылығы ерітіндіден өтетін жарық ағынынан 10 есе жоғары, екі есе жоғары болса D 2-ге тең болады, ал ерітінді арқылы өтетін жарық ағынының қарқындылығы 100 есе азайып кетеді, яғни түскен сәуленің қарқындылығы 1% болады.

Фотоколориметрдегі D оптикалық тығыздығымен қатар оптикалық қасиеттері де кейде жарық беру және жарық сіңіру сияқты ұғымдарымен сипатталады.

Ерітіндінің жарықөткізу көлемі ерітінді арқылы түсетін жарық ағыны қарқындылығына қатынасымен сипатталады:

T = ∙ 100% немесе T = = 10-εCl.

Сіңірілетін жарық мөлшерінің мәнін пайызбен немесе өлшем арқылы табуға болады:

∙ 100%; = (1- Т).

*Молярлық сіңіру коэффициенті.* Егер ерітіндінің концентрациясы 1 литрде грамм/моль санымен (молярлық концентрациясы), ал қабат қалындығы сантиметрмен белгіленсе, ε мәні молярлық сіңіру коэффициенті деп аталады. Молярлық сіңіру коэффициентінің шамасы заттың табиғаты мен жарықтың спектральды құрамымен анықталады және жарық ағынының қарқындылығына байланысты болмайды. Молярлық сіңіру коэффициенті фотометрлік реакциялардың сезімталдық өлшемі болып табылады және 102-105 аралығында тербеледі. Бұл мән неғұрлым үлкен болса, талдаудың сезімталдығы соғұрлым жоғары болады. Мысалы, Грисс әдісінде нитратты анықтау әдісі дисульфофенол әдісімен анықтауға қарағанда 4 есе сезімтал, себебі олардың молярлық сіңіру коэффициенттері 520 және 410 нм толқын ұзындығында тиісінше 4 ∙ 104 және 1 ∙ 104 болады.

*Фотометрлік талдау үшін толқын ұзындығын таңдау*. Бәрімізге белгілі, ерітінділердің түсі көрінбейтін жарық спектрінің жекеленген аймақтарының үздіксіз пропорционалды емес жұтылуымен анықталады. Сондықтан фотометрлік талдаудағы төмен сезімталдық пен қателерге дұрыс таңдалмаған жарық спектрі себеп болуы мүмкін. Талдаудың ең жоғары сезімталдығы, ерітіндінің оптикалық тығыздығы максималды болатын әрдайым жарық спектрінің аймағында бақыланады.

Жарық сіңірудің максималды мәніне сәйкес келетін толқын ұзындығы - λmax арқылы белгіленеді. Мысалы, Грисс әдісі бойынша нитриттер мен нитраттар λmax = 520 нм, Несслер әдісі бойынша азотты аммиактікі λmax = 410 нм және т.б. Боялған ерітінділердің максималды жарықты жұту спектрі көрінетін немесе ультракүлгін аймақтарында орналасады. λmax табу үшін спектрдің түрлі аймақтарындағы оптикалық тығыздығын анықтау керек, оптикалық тығыздықтың толқын ұзындығына тәуелділік графигін тұрғызу керек және жарық сіңіру қисық сызығының жоғарғы бөлігіндегі ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшеуге қажетті толқын ұзындығын таңдау қажет.

Кең жолақты жарықтың орнына монохроматты спектрді пайдалану кезінде сезімталдылық әрқашан жоғары болады. Кең жолақты жарық сүзгілерін пайдалану нәтижесінде туындаған ауытқулар көбіне жоғары тығыздық (концентрация) кезінде пайда болады, себебі фотоэлементке түсетін «паразиттік» жарық үлесі оның затпен әлсіз жұтылуына байланысты артады. Осы кемшіліктерді жою үшін жарық сүзгілердің орнына заманауи 200-1100 нм аралығында монохроматты жарық алатын сезімтал құрылғылармен жабдықталған.

**Бақылау сұрақтары мен тапсырмалар:**

1. Физикалық әдістерге қандай талдау әдістері жататынын тұжырымдаңыз.
2. Сандық әдістердің көпшілігі қосылыстардың немесе қарапайым заттардың физикалық қасиеттерін өлшеуге негізделгенін дәлелдеңіз.
3. Оптикалық талдау әдістерінің жіктелуін атаңыз.
4. Атомдық спектроскопия әдісі неге негізделген?
5. Атомдық эммиссия және абсорбцияға негізделген атомдық спектроскопия әдістерінің жіктелуін жасаңыз.
6. Энергиясы әртүрлі бірлікте көрсетілген электромагнитті сәулеленудің диапазонын көрсетіңіз.
7. Электромагнитті сәулелену мен детектор көзінің арасындағы ерекшелікті түсіндіріңіз.
8. Әлектромагнитті сәулеленудің спектр аймақтарын атаңыз және салыстырыңыз.
9. Түрлі молекулалық топтарға сәйкес ИК- спектр жолақтарының күйлерін салыстырыңыз.
10. Бугер – Ламберт және Бер заңдарының өзектілігі неде екенін тұжырымдаңыз. Олардың математикалық теңдеулері қандай болады.
11. «Жұтылу» сөзі не үшін енгізілгенін тұжырымдаңыз (жарық абсорбциясы, оптикалық тығыздық)

**Пайдаланылған әдебиеттер**

1 Муравин Э.А., Ромадина Л.В., Литвинский В.А. Агрохимия – М. Изд. Центр «Академия» 2016

2.Агрохимия (под ред. Минеева В.Г.) - М., 2004

3. Минеев В.Г. История развития агрохимии в России и за рубежом (в 2 томах). – М., 2005

4. Малимбаева А.Ж. Применение удобрений в интенсивном земледелии. Алматы, 2011

5.Минеев В.Г.Агрохимия. – М., 2001

6.Русин Г.Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии. – М.: Агропромиздат, 1990. – 303 б.

7.Практикум по агрохимии / под ред. Б.А. Ягодина. – М.: Агропромиздат, 1987. – 512 б.

8.Мансуров З.А., Колесников Б.Я. Химиядағы физикалық зерттеу әдістері. – Алматы: «Қазақ университеті», - 2006. – 307 б.

9.Цитович И.К. Химия с сельскохозяйственным анализом. М.: Колос, 1974. – 527 б.

**3.8 Жалынды спектрофотометр**

Спектрофотометр немесе жалынды спектрофотометр түрлі материалдарда кездесетін сандық және сапалық анализдің макро – сонымен қатар микроэлементтерінің эмиссионды әдісінің бір түрі болып табылады. Талдаудың қарапайымдылығына, аппараттың сенімділігіне, экспрессивтілігіне және жоғары дәлдігіне байланысты, жалынды спектрофотометр халық тұрмысының көптеген саласында, сонымен бірге агрохимиялық зерттеулерде таптырмас әдіске айналды.

Жаңа техникалардың дамуына байланысты жалынды спектрофотометр зерттелетін үлгілерде 10-7-10-9 г аз құрамындағы элементтерді 0,5 – 1% дәлдікпен анықтауға мүмкіндік береді. Жалынды фотометрді эмиссионды және абсорбционды түрлерге бөледі.

**3.8.1 Жалынды эмиссионды фотометр**

Сандық талдаудың жалынды – фотометр әдісінің мақсаты зерттелетін ерітінді құрамындағы элементтерді шығару спектрлерінің қарқындылығын, концентрациясы белгілі ерітінділердегі осы элементтердің шығару спектрлері қарқындылығымен салыстыру болып табылады.

Әдістің мәні келесіге негізделген. Оттекті немесе ауаны тотықтырғыштан және желілік газдың, пропанның, бутанның, ацетиленнің немесе сутектің тотықсыздандырғышынан тұратын, жанғыш қоспа жалынына, сығылған ауаның немесе оттектің әсерімен жұмыс жасайтын бүріккіштің көмегімен зерттелетін ерітіндіні аэрозоль түрінде ендіреді. Жанарғы жалынында ерітінді жылдам буланады, ал оның құрамындағы тұздар жалын бөлшектерінің жарық және кинетикалық энергияларының әсерінен бос атомдар мен иондарға диссоциацияланады. Атом және иондармен қатар, жанарғы жалынында элементтердің оксидтері мен гидроксидтері, заттың диссоциацияланбаған молекулалары, сонымен қатар атомдар мен иондардың рекомбинациялануы салдарынан пайда болған молекулалар да болуы мүмкін.

Атомдардың және молекулалардың қозу дәрежесі, сәйкесінше, оларың сәулелену спектрінің қарқындылығы атомдарды қоздырудың негізгі ықпалы (фактор) болып табылатын, жанарғы жалынының температурасымен сипатталады.

Жанғыш газдарды алдын ала оттекпен немесе ауамен араластыратын және газдардың жануы қоршаған ортадан оттектің диффузиясы нәтижесінде жүзеге асатын (қарапайым жанарғылар) диффузиялық жалындар болады. Жанғыш қоспа құрамындағы оттектің мөлшеріне байланысты жалын жалтыраған (көрінетін) немесе түссіз болады. Газ қоспасында оттектің жетіспеуі кезінде азды көпті жалындар пайда болады. Оттектің мөлшерін жоғарылату барысында жалын біртіндеп бәсеңдейді және осыдан кейін түссіз немесе көгілдір түске енеді. Әдетте, жанарғы жалыны сыртқы тотықтырғыш және ішкі тотықсыздандырғыш қабаттардан тұрады.

Жанғыш қоспаны жеткізу жылдамдығы және құрамы тұрақты болғанда, жалынның жану аумағының таралу жылдамдығы мен газдардың жанарғыдан кету жылдамдығының теңесуінің нәтижесінде тұрақты құрылымға ие болады. Жалынның таралу жылдамдығы жоғары болған жағдайда (жанғыш газдар мен оттектің қоспасы), қатты жаңғырумен ілесіп жүретін, жанарғы ішіне жалынның шапшаң өтіп кетуі байқалады. Сол себепті, жалынның таралуын (тез өту) болдырмау үшін, газдардың араласуы тек шығу кезінде жүзеге асатын жанарғылар қолданылады.

Егер газ ағымының жылдамдығы жану аумағының таралу жылдамдығынан көп болса, жалын сөнеді (болмай қалады). Атом құрамындағы электрондар әртүрлі знергетикалық деңгейлерде болуы мүмкін екені белгілі. Қалыпты температурада атомдар (молекулалар) өздерінің тұрақты күйінде, ал электрондар төменгі энергетикалық деңгейлерде болады. Белгілі бір энергияны сіңіру кезінде атомдар және молекулалар қозған күйдің әртүрлі дәрежесіне көшеді. Сіңірілген кванттың энергия мөлшеріне байланысты, қозу - электрондардың жаңа атом ядросынан бөлектенген энергетикалық деңгейшелерге өтуі немесе молекулалардың айналмалы және тербелмелі энергияларының өзгеруі ретінде сипатталуы мүмкін. Спектрдің инфрақызыл аумағындағы квант энергиялары (жылулық сәулелер) атом электрондарын қоздыру үшін және ядродан алыс қашықтықтағы орбиталарға өту үшін жеткіліксіз.

Молекулалардың инфрақызыл сәулелерді сіңіру кезінде тербелу және атомдардың айналу энергияларының жоғарылауы ғана байқалады. Жоғарғы энергияға ие, спектрдің көрінетін аумағының кванты, тербелмелі және айналмалы энергиялардың жоғарылатуымен қатар, атомдардағы электронды өтуді тудыруы мүмкін, ал ультракүлгін сәулелердің квант энергиясы тек атомдарды қоздыруға ғана емес, сонымен қатар молекулалардың иондар және атомдарға диссоциациялануына алып келетін, берілген атомнан тыс, электрондардың бөліктерінің эмиссиясы (үзіп алу) үшін де жеткілікті болады.

Атомдар мен молекулалардың қозған күйде болу уақыты 10-8 – 10-9 с құрайды. Қозған соң, олар қайта бастапқы (қозбаған) қалыпқа қайта келеді, ал алдын ала жұтылған артық энергия әртүрлі энергиялардың кванты түрінде сәулеленеді. Сонымен қатар, сәулелену энергиясы (Еu) жұтылу энергиясына (En) тең болады, яғни Eu = hv = En.

Бұл жерден атомдардағы жоғары энергетикалық деңгейлерден төменгілеріне өтетін электрондық ауысулар ультракүлгін және көрінетін аумақтарда жататын сызықтарды береді, ал тербелу энергиясының азаюымен және молекуладағы атомдардың айналуымен байнысты, инфрақызыл аумағында жататын сызықтарды береді. Электронды ауысулар, әдетте, айналмалы және тербелмелі қабаттардың бір уақытта өзгеруімен қатар жүретіндіктен, молекулалардың шығару спектрлері атомдардағы электрондық ауысуларға жауап беретін, әрбір сызықтардың қосындысымен емес, жеке сызықтар ретінде көрсетіледі.

Ерітінді құрамында түрлі элементтердің мөлшері және олардың қозу деңгейіне байланысты, жанарғы жалынындағы спектрлі сызықтардың жалпы саны өте жоғары болуы мүмкін. Осыған байланысты ерітіндідегі жеке элементтерді сандық талдау кезінде, жанарғы жалынында анықталатын элементтердің спектрлі сызықтары оларды монохроматормен анықтау үшін жеткілікті қарқынды болатындай жағдай жасау қажет.

Қарапайым жалынды фотометрлердегі монохроматорлар ретінде түсті әйнектер қолданылады – жарық сүзгіштер, ал аса сезімтал қондырғыларда анықталатын элементтің спектрі диспергирлеуші призма немесе дефракциялық тор көмегімен анықталады.

Одан әрі жалынның сәулеленуінің барлық спектрінен бөлінген, анықталатын элементтің спектрі жарық энергиясын электр энергиясына айналдыратын, фотоэлементке немесе фотокөбейткішке жіберіледі. Бұл жағдайда пайда болған фотон гальванометр немесе өздігінен қабылдағышқа тіркеледі. Фотоағымның көлемі белгілі бір аумақта фотоқабылдағышқа қарқынды түрде түсетін жарық ағынына тікелей тәуелді болады, ол ерітіндідегі элементтің мөлшерін анықтауға мүмкіндік береді. Сәулелену қарқындылығының жалынындағы элемент атомдарының мөлшеріне тәуелділігі концентрацияның тек белгілі бір аумағында ғана сызықтық күйде болады. Жоғары концентрацияларды атомдардың шығару спектрлерін өздігінен жұтуына байланысты қисық абцисса өсіне қарай иіледі, ал төменгілерде –элементтің иондануының нәтижесінде қисық иілуі мүмкін. Сондықтан жұмыс үшін фотоағын шамасының ерітінді концентрациясынан түзу сызықты тәуелділігінің аумағын таңдаған жөн.

Ерітіндідегі элементтің мөлшерін сәйкестендіру графигі бойынша анықталатын ерітіндінің фотоағын шамасын элементтің концентрациясы белгілі стандартты ерітінділердің сериясының фотоағын шамасымен салыстыру арқылы анықтайды.

Сілтілі элементтерді талдау барысында жалынды фотометрия әдісінің сезімталдығы 10-1-10-2 мг/л-1, ал басқа элементтерді талдау барысында – 0,1-5 мг/л-1.

Жалынды фотометрлер және спектрофотометрлер болады. Жалынды фотометрлерде желілік газдың, пропанның немесе бутанның ауада жануының нәтижесінде алынатын төмен температуралық жалын (1600-1900 °С) үшін күрделі емес жанарғылар қолданылады. Мұндай жалынның температурасы тек сілтілік металдарды (Na, K, Rb, Li) қоздыру үшін жеткілікті. Сілтілік жер (Mg, Ca, Sr, Ba) және т.б. элементтерді анықтау үшін арнайы жанарғыларда ацетилен мен ауа қоспасының (2300°С) немесе ацетилен мен оттектің (3150°С), ал өзге жағдайларда сутек пен оттектің қоспасының (2600°С) жануы нәтижесінде алынатын жоғары температуралық жалын қолданылады.

Температураның жоғарылауына байланысты атомдардағы қозатын элементтер мен электрондардың саны күрт артады, соның нәтижесінде жоғары температуралық жалынның спектрі әртүрлі элементтердің қоспасын талдау кезінде айтарлықтай қиындайды, ал кейбір жағдайларда бір элементтің басқа элементтің спектралды аналитикалық сызықтарының қабысуы немесе жақын орналасуы болуы мүмкін. Жеке элементтердің аналитикалық спектралды сызықтарының жақын орналасуы, оларды талдау үшін, кең (10-20 нм) өткізу спектріне ие, шыны жарық сүзгіштер қолдануға мүмкіндік бермейді. Бұл жағдайда сілтілік жер және басқа элементтерді талдау үшін жоғары температуралы жанарғымен және жоғары ауқымды (1-3 нм) (рұқсат етілген) монохроматормен жабдықталған жалынды спектрофотомертлер қолданылады.

**3.9 Шағылысудың инфрақызыл спектрлері бойынша талдау**

Инфрақызыл спектроскопия әдісі талданып отырған үлгі бетінен шағылысқан инфрақызыл сәулеленудің қарқындылығын өлшеуге негізделген. Талдаудың мұндай әдістемесі май, жасұнық, ақуыз және басқа да заттарды анықтау нәтижесіне су жұту жолақтарының әсерін болдырмайды. Әрбір затқа шағылысқан сәулеленудің сипаттамалық жиілігін пайдалануға мүмкіндік бермейтін өсімдік үлгілерінің шағылысу спектрінің күрделілігіне байланысты туындайтын қиындықтарды да болдырмайды. Бұл үшін талдауда алты және одан да көп толқын ұзындықтарын пайдалануды ұсынады. Олардың біреуі анықталатын компоненттің максимум жұтылуына сәйкес келуі керек, ал қалғандары шамамен үлгі матрицасымен бірдей жұтылуы керек. Бірінші және басқа толқын ұзындықтарының жұтылудағы айырымдарын өлшеу арқылы талданатын компоненттердің мөлшерін анықтайды.

Шетелдік фирмалар "инфралайзерлер" (инфра – Alyzer) атауын алған арнайы құрылғылар жасап шығарды. Ондағы қажетті жиіліктің сәулеленуін интерференциялық сүзгілер жүйесінің көмегімен бөледі. Бұл құрылғыларда стандартты химиялық әдістерге (талдауларға) орын бермейтін дәлдікпен ұндағы ақуыз және майдың, ылғалдың нақты мөлшерін анықтауға болады.

Инфралайзердегі сандық мәліметтерді алу үшін ұқсас талданатын, стандартты үлгілер бойынша алдын ала межелеу(регрессия теңдіктерінің коэфициенттерін табу) жүргізу қажет. Құрылғыларды сәйкестендіру кезінде анықталатын компоненттердің мүмкіндігінше кең мөлшердегі интервалда 20-35 үлгілерді пайдалану ұсынылады. Кейбір жағдайларда, стандартты үлгілердің орнына стандартты химиялық әдістермен алдын ала талданған үлгілерді пайдалануға болады.

Инфралайзердің ұқсас модулінде шешілетін регрессия теңдіктерін жалпы түрде былай көрсетуге болады:

I = lg + lg + … + lg + % ,

мұндағы I - анықталатын компоненттің мөлшері; , және т. б. – стандартты үлгілерден шағылысқан сәулеленудің өлшенген қарқындылығы бойынша анықталатын регрессия теңдіктерінің коэфиценттері: lg , lg және т.б. – жарық көзінің қолданылатын толқын ұзындықтарының шағылысуынан алынған деректердің логарифмдері.

Агрохимиялық зерттеулерде май, протеин, ылғал, крахмал, жасұнық, күл және дән, жем және астық өнімдерінің басқа да ингредиенттерінің (құрамдық заттарының) құрамын тез әрі нақты өлшеуге арналған, инфрақызыл аймағындағы оптикалық шағылысуға негізделген инфралайзерлер қолданылады.

Берілген бағдарлама бойынша өлшеу нәтижелерін құрылғыға кірістірілген ЭЕМ өңдейді. Құрылғыдағы жарық көзі ретінде реттеуші қуат көзі бар вольфрам шамы қызмет етеді. Линзалардың жарық күші сәулеленуді алты интерференциялы жарық сүзгісінің біреуіне жинақталады. Сүзгілер 450 айн /мин жылдамдықпен айналатын дискілерде орнатылған. Сәулелену шоғыры үлгінің бетін 2,2 см диаметрде жарықтандырады. Бетіндегі шағылысқан сәулелену одан 1 см қашықтықта орналасқан қорғасын-сульфидті фотоэлементке түседі.

Алты жарық сүзгісінің толқын ұзындықтарының шыңдық мәні мынадай: 1,68; 1,94; 2,10; 2,15; 2,32;2,31 ммк. Жарық сүзгілерін өткізу жолақтары 0,01 ммк. Орнатылған толқын ұзындықтарының созылмалы тұрақтылығы қондырғының өте маңызды сипаттамасы болып табылады, олай болмаған жағдайдың өзінде оған жиі сәйкестендіру (градуирлеу) жүргізіп тұру қажет болатын еді.

Толқындардың аналитикалық ұзындықтары инфрақызыл аймақтағы протеин, май және суға арналған белгілі жұтылу жолақтары бойынша таңдалған. Мысалы, су толқынының 1,94 ммк ұзындықтағы сәулеленуін қатты жұтады.

Инфралайзердің электрлік модульдері келесі функцияларды орындайды: шағылысу спектріндегі ақпараттарды жинайды; осы ақпаратты және анықталатын компоненттің ізделіп отырған концентрациясының есебін өңдейді; талдау нәтижелерін береді; құрылғы жұмысына және авто сәйкестендірудің орындалуына бақылау жүргізеді. Электрлік дабыл ең алдымен фотоэлементтің алдындағы күшейткішке, кейін күшейткіштің өзіне, логарифмдік түрлендіргіш пен интеграторға түседі.

Ұзақтығы 15 секунд болатын бір циклде толқынның әрбір ұзындығында 112 жеке өлшемдер жүргізіледі. Интегратор бұл сигналдарды толқын ұзындықтары бойынша жеке-жеке жинақтайды. Сигналдарды осылай өлшеу әдісі бір реттік өлшемдермен салыстырғанда нақтылықты арттырады.

Талдаудың нақты нәтижелерін алу үшін, инфралайзер әр талданатын мәліметті жеке-жеке межелейді. Сәтті межелеу келесі талаптарды орындауға байланысты:

* егер де талданатын үлгілерде май, протеин және ылғал құрамының қатты өзгеріске ұшырауы байқалатын болса, өлшемдердің бүкіл диапазонын қамтитын үлгілердің саны 50-ден кем болмау керек;
* үлгіні шыныға ұсату және жүктеуді алдымен сәйкестендірілген (градуирленген) үлгілерде, кейін талданатын үлгілерде жүргізу қажет;
* сәйкестендіруде (градуирлеуде) қолданылатын әрбір үлгінің нақты химиялық талдауы екі рет қайталану арқылы жүргізіледі;
* құрылғыны ылғалдылыққа сәйкестендірген кезде үлгіні ұсату кезіндегі температураны бақылау қажет (егер де үлгілер қатты қызып кететін болса, көп мөлшерде ылғалдылықты жоғалту қаупі бар).

Үлгінің бетінен шағылысқан инфрақызыл сәулеленудің қарқындылығы үлгі бетінің біртектілігі мен тығыздығына байланысты болып келеді, бұл шарттар құрылғыны сәйкестендіру (градуирлеу) үстінде де, нәтижелерді орындау кезінде де қатаң қадағаланады. Жұмсақ ақ дәнді жаздық бидай үлгілерінен алынған регрессия коэффициенттерін қатты қызыл дәнді жаздық бидайларға қолдану арқылы талдауға болмайды.

Құрылғымен жұмыс істеу принципі инфрақызыл сәулеленуді таңдап жұтатын жемдердің (ақуыз, май, ылғал, шикі жасұнық) негізгі компоненттеріндегі инфрақызыл, диффузиялы шағылысуына негізделеді. Абсорбциялы максимумға жауап беретін, берілген толқын ұзындығы бойынша шағылысқан энергия зерттеліп отырған үлгінің құрамымен байланысты. Әр түрлі заттардың абсорбциялы максимумы әркелкі болып келеді. Олардың үлгіде бірлесіп келуінде өлшеу-техникалық және математикалық әдістерді пайдалану арқылы ғана тоқтатуға болатын 1300 – 2400 нм диапазонда келетін компоненттердің өзара әсері байқалады.

*Құрылғыда жұмыс істеу қағидасы*. Зерттелетін үлгіні берілген тартылған диірменнің қалыңдығына дейін тартыштың көмегімен тартады, жарық өтетін жолда орналасқан кюветаға салады. Инфрақызыл сәулелену галогенді шамнан оптикалық торы бар монохроматорды пайдалану арқылы ажыратылады. Үлгі немесе эталоннан шағылысқан энергия PbS құрылғысымен қабылданады. Құрылғы сигналы қайта құрылғаннан кейін, монохроматор, калибрлеу, күшейтудің автоматты түзетуі басқарады, функцияның қайта құрылуы жүреді. Құрылғыны калибрлеу классикалық зертханалық әдістер бойынша талданатын эталондар арқылы жүзеге асырылады. Талдау нәтижелері дисплей арқылы немесе басып шығарушы құралдар арқылы беріледі.

Шағылысқан инфрақызыл сәулеленудің қарқындылығының өзгеруінің арқасында массалық талдаулардың өнімділігі талдаудың химиялық әдістерімен салыстырғанда 2 есеге артады.

**3.10 Зерттеудің кондуктометрлік әдістері. Кондуктометр**

Кондуктометрлік әдістер ерітіндінің электр өткізгіштігі мен осы ерітіндідегі иондардың концентрациясы арасындағы тәуелділікке негізделген. Электролит ерітіндісінің электрөткізгіштігі -электролиттің сыртқы кернеуінің әсерінен ерітінділердің диссоциациялануы мен иондардың қоныс аударуының нәтижесі болып табылады: ерітіндідегі иондардың қозғалысы еріткіш молекулаларды және қоршаған қарама-қарсы зарядталған иондарды тежейді. Бұл релаксация және электрофорикалық деп аталатын эффектілер. Бұл тежеуіш әсердің нәтижесі - электр тогының өтуіне ерітіндінің қарсылығы. Ерітіндідің электр өткізгіштігі көбінесе қоныс аударатын иондардың санына, жылдамдығына (қозғалғыштығына), олардың өткізетін зарядтардың санына, еріткіштің температурасына және құрамына байланысты. Ерітіндінің бірлігі ϰ мен молярлық электр өткізгіштігін λ анықтайды. Бірлік және молярлық электр өткізгіштіктер бір-бірімен теңдеумен байланысады:

λ = ϰС

Кондуктометрлік әдіспен өлшенген аналитикалық сигнал ерітіндінің электр өткізгіштігі болып табылады. Ерітілген электролиттің концентрациясы көтеріле бастағанда заряд тасымалдаушы иондардың саны артады, яғни ϰ өседі. Дегенмен, белгілі бір максималды мәнге жеткеннен кейін ϰ мәні төмендей бастайды, өйткені күшті электролиттерде релаксация және электрофоретикалық әсерлер күшейтіледі және әлсіз электролиттерде диссоциация дәрежесі төмендейді. λ∞ шексіз сұйылтылған ерітіндісінің электр өткізгіштігі λ∞ + және λ∞- тежеу әсерлер болмаған кезде иондардың қозғалғыштығына байланысты болады:

λ∞ = λ∞+ + λ∞-.

λ ерітіндісі концентрация артқанда азаяды, күшті I-I-валентті электролит үшін оны теңдеуден есептеуге болады.

λ∞ = λ∞- (А+В),

мұндағы A және B - температураға тәуелді шамалар, ерітіндінің тұтқырлығы және еріткіштің диэлектрлік өткізгіштігі.

Тікелей өткізгіштік өлшеулер жақсы қолданылады, мысалы, еріткіштің тазалығын бағалау үшін, теңіз, өзен және минералды сулардың жалпы тұзды құрамын анықтау, сондай-ақ аналитикалық химия үшін мөлшерді анықтау, электролиттердің диссоциациялану тұрақтылары, күрделі қосылыстардың құрамы мен орнықтылық тұрақтылары, аздап еритін электролиттердің ерігіштігі.

Ерітінділердің электролиттік өткізгіштігі тек қана сұйылтылған ерітінділерде жоғары дәлдікпен өлшеуге болады. Бұл жағдайда Дебай-Гюккель - Онзагердің аралық иондық өзара әрекеттесу теориясы талаптары орындалып, I-I-валенттілігі электролитіне тәуелділік λ =f сызықтық болып табылады (тәуелділік λ = f сызықтық емес).

Агрохимиялық зерттеулерде ылғалдылықты, судағы және топырақтағы тұз мөлшерін анықтауда, суару кезінде жер асты суларының деңгейін автоматты түрде бақылауда, өсімдіктердің тамыр жүйесіне қоректік заттардың түсу динамикасын зерттеу үшін кондуктометрді қолданады.

Кондуктометрлік әдіспен ылғалды анықтауда әртүрлі ылғал өлшегіштердің жұмыс принципі ерітінділердің электр өткізгіштігін өлшеуге негізделген. Мұндай құрылғылар дәннің ылғалдылығын анықтау үшін жиі қолданылады. Ұнтақталған түрдегі дән үлгісі екі электрод арасына арнайы ыдысқа орналастырылады және оның кедергілері өлшенеді. Ылғалдылық дәнде неғұрлым көп болса, соғұрлым оның электр өткізгіштігі жоғары болады. Құрылғының шкаласы дәннің әр түрі үшін массалық үлестерге (пайыздық ылғалдылық) сәйкестендірілген (градуирленген).

Топырақтың ылғалдылығы берілген тереңдікте электродтармен арнайы штангаларды енгізу арқылы анықталады. Бұл әдістің кемшілігі, топырақтың әрбір түрі үшін ылғалдылықтың электр өткізгіштігіне тәуелділігінің жеке шкаласын жасау қажет. Сонымен қатар, ылғалды анықтау дәлдігіне топырақтың тұздылығы әсер етеді. Ылғалды анықтаудың неғұрлым нақты әдісі - гипстік формаларға толтырылған және үнемі топырақта болатын электродтар сериясының электр өткізгіштігін өлшеу болып табылады.

Әртүрлі минералды тыңайтқыштардың ерігіштігін зерттеу үшін су ағыны режимінде қоректік заттардың ерітіндіге өтуін белгілеуден тұратын хронокондуктометрлік әдіс қолданылады. Тыңайтқыштардың топырақ жағдайында еруі қоректік заттардың өсімдіктерге сіңірілуі немесе жаңбыр немесе жер асты суларының қозғалысына байланысты қоректік заттардың ағылуымен бірге жүреді. Су мен топырақта тыңайтқыштың еру процесі бірдей болмаса да, әдіс түрлі тыңайтқыштардың физикалық-химиялық қасиеттерін салыстыруға мүмкіндік береді, сондай-ақ ұзақ мерзімді агрохимиялық сынақтарсыз оларды өзгертудің бір немесе бірнеше тәсілдерінің тиімділігін алдын-ала бағалауға болады.

Әдістің мәні тіркелген жылдамдықта түсетін еріткіш ағынында арнайы еріткіш камерасында тыңайтқыштар үлгісін еріту болып табылады. Концентрация тетігі ретінде камераның төменгі бөлігінде балқытылған платина электродтары қызмет етеді. Өзін-өзі жазу потенциометрі 6 түзеткіш құрылғы арқылы кондуктометрлік қисықтардың автоматты түрде жазылуын қамтамасыз етеді. Ерімеген қалдықтың сапасын анықтау, сондай-ақ ерітінділер шайылуының аналитикалық бақылауы болуы мүмкін.

Өнеркәсіп түрлі типтегі реохордты көпірлерді шығарады, олар кондуктометрлік өлшемдер үшін жақсы қолданылады. «Импульс» кондуктометрі 1-10-6 См∙м-1 диапазонында ерітінділердің меншікті өткізгіштігін өлшеуге мүмкіндік береді.

**Бақылау сұрақтары мен тапсырмалар:**

1. Колориметрдің негізгі заңы қандай жағдайда бақыланатынына баға беріңіз?
2. Жарықты сіңіргенде заттарда қандай құбылыс болады? Абсорбцияның өсуімен жарық сіңірудің өзгеруін графикалық түрде көрсетіңіз.
3. Люминесцентті сәуле деп нені атайды және оның табиғаты қандай?
4. Қозу әдісіне байланысты люминесценцияның қандай түрлерін ажыратуға болатынын көрсетіңіз.
5. Фосфоресценция, флюоресценция атауларының айырмашылығын түсіндіріңіз.
6. Флуоресцент қарқындылығына әсер ететін факторларды түсіндіріңіз.
7. Атомдардың қандай қасиеттері жалынды фотометрдің негізіне жататынын түсіндіріңіз.
8. Атомды абсорбциялық спектроскопияның эмиссиялық спектроскопиядан айырмашылығын түсіндіріп бағалаңыз.
9. Атомды абсорбциялық қондырғының принципиалды схемасын сызыңыз.
10. Жалынды фотометр әдісімен қандай элементтерді анықтауға болатынын түсіндіріп бағалаңыз.
11. Спектральді эталондар және олардың эмиссиялық спектраль анализдерінде қолданысы туралы жазыңыз.
12. Электрохимиялық талдау әдістерінің жіктелуі туралы жазыңыз.
13. Кондуктометрлік талдау әдісінің мәнін түсіндіріңіз.
14. **Пайдаланылған әдебиеттер**

1 Муравин Э.А., Ромадина Л.В., Литвинский В.А. Агрохимия – М. Изд. Центр «Академия» 2016

2.Агрохимия (под ред. Минеева В.Г.) - М., 2004

3. Минеев В.Г. История развития агрохимии в России и за рубежом (в 2 томах). – М., 2005

4. Малимбаева А.Ж. Применение удобрений в интенсивном земледелии. Алматы, 2011

5.Русин Г.Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии. – М.: Агропромиздат, 1990. – 303 б.

6.Практикум по агрохимии / под ред. Б.А. Ягодина. – М.: Агропромиздат, 1987. – 512 б.

7.Мансуров З.А., Колесников Б.Я. Химиядағы физикалық зерттеу әдістері. – Алматы: «Қазақ университеті», - 2006. – 307 б.

8.Цитович И.К. Химия с сельскохозяйственным анализом. М.: Колос, 1974. – 527 б.

**3.11 Потенциометрлік талдау әдістері. Теориялық негіздер**

Физикалық-химиялық талдаудың негізгі әдістерінің бірі - потенциометр. Өсімдік тіндерінде және топырақта элементтердің белсенді концентрациясын анықтау үшін қолданылады. Потенциометр – электролит ерітінділерінің электрохимиялық талдауына негізделген. Потенциометрлік талдаудың заманауи әдістерін дамыту бірнеше бағытта жүреді (6-сурет):

- редоксометр, ионометр, потенциометрлік титрлеу;

- ионометр, рН-метрден, катионометрден, анионометрден тұрады.

Бұл әдіс тұнбалы аймақтарда және боялған ерітінділерде, пасталарда және тіпті тірі биологиялық объектілерде өлшеулер жүргізуге мүмкіндік береді. Заттардың көпқұрамды қоспаларын алдын ала ажыратусыз зерттеуге болады. Дәлелдеуді автоматтандыру кезінде концентрацияның кең ауқымында жүргізіледі. Тиімді жұмыс диапазоны 5-7 ретті, ал рН анықтау үшін - шамамен 16. Анықтау дәлдігі - 0,1%.

Потенциометр

Потенциометрлік талдау

Редоксометр

Ионометр

Анионометр

Катионометр

рН-метр

**6-сурет.** Потенциометрлік талдаудың заманауи әдістері

Ерітіндідегі иондар мен молекулалар бір-бірімен өзара әрекеттеседі және өздерінің қасиеттерін шын мәніндегі концентрациядан аз секілді етіп көрсетеді. Ерітінді концентрациясының төмендеуі мүмкін құбылысын сипаттау үшін 1915 жылы Г.Льюис белсенді концентрация немесе белсенділік тұжырымдамасын енгізді. Жалпы, бұл белсенділік электролит концентрациясына байланысты. Бұл тәуелділік келесі формула арқылы анықталады:

α = γC,

мұндағы: α - белсенділік; C - концентрация; γ - белсенділік коэффициенті.

Белсенділік концентрацияның бірліктерінде анықталады. C→0, γ→1 анықталу бойынша. Бірліктен белсенділік коэффициентінің ауытқу дәрежесі ерітіндінінің идеалды күйінен ауытқуына қызмет етеді. Бөлшектердің белсенділігі тек электростатикалық емес, сонымен қатар химиялық өзара әрекеттесуге де байланысты болады.

П. Дебай және Е. Хюккель күшті электролиттердің ерітіндісінде әр ион негізінен қарсы зарядталған иондармен немесе иондар бұлтымен қоршалған деп көрсетті. Белсенділік коэффициенті тек электролит концентрациясына тәуелді. Концентрация жоғары болған сайын, тәуелділік қиындай түседі. Әдетте, электролит түрі екі санмен белгіленеді, олардың біреуі катиондар санына сәйкес келеді, ал екіншісі - аниондар санына, мысалы, калий хлориді үшін 1: 1 немесе барий хлориді үшін 1: 2 санына сәйкес келеді. 10-3 М дейін иондық күші бар, электролиттік құрамы 1: 1 болатын сулы ерітінділер үшін Дебай-Хюккелдің шекті заңымен сипатталады:

lg γi = A,

мұндағы: А – еріткіштің температурасы мен диэлектрлік тұрақтылығына байланысты тұрақты константасы.

Ион белсенділігінің коэффициенттері электролиттің құрамына тәуелді емес және тек иондардың заряды мен мөлшері бойынша анықталады. Арнайы класты электролит қоспалары құрайды, онда бір электролит басқа иондар шамасына қарағанда артық шамада болады, ол иондық күш шамасын анықтайды. Бұл жағдайда кез келген ионның иондық атмосферасы негізінен осы электролит иондарынан құралады. Сонда ерітіндідегі негізгі электролит иондарынан басқа барлық иондардың белсенділігі, олардың концентрациясына пропорционалды.

Электролит ерітінділерінің ерекшелігі ионселективті электродтармен ұяшықтардағы потенциалдарды өлшей отырып, иондардың концентрациясын анықтауға мүмкіндік береді. Талдауға арналған ерітіндінің тұрақты иондық күшін сақтау үшін күшті электролиттер қолданылады, олардың иондары өзара анықталмайды. Мұндай электролиттер фондық электролит деп аталады. Потенциометрде қышқыл аниондарының протондану реакциясы және металл катиондарының күрделі реакциялары маңызды.

Тепе-теңдік констанстасының мәні өте кең аралықта өзгереді. Анионселективті электрод тек анион қышқылдың белсенділігін немесе концентрациясын анықтайды және оның молекулалық формасына сезімтал емес. Сондықтан, хлорид – ионның концентрациясын өлшеу кезінде (күшті қышқылдың анионы) талданатын ерітіндінің қышқылдығы маңызды емес, ал сульфид - ионның (әлсіз қышқылдың анионы) анықталу құрамы сілтілік ерітіндіде ғана мүмкін болады.

Металдар немесе ерітінділер электр тогының өткізгіштеріне келесі сипаттамалар тән: екі түрлі өткізгіштерді бір-бірімен байланыстырса, онда электр тасымалдаушылар, электрондар немесе иондар, өткізгіштердің екі фаза арасында таралады. Бөлу біркелкі емес болуы мүмкін, яғни тасымалдаушылардың фазаларының бірінде электр энергиясы көп болса, екіншісінде кем болады. Бұл жағдайда фазалардың бөлу шекарасында потенциал пайда болады. Потенциал шамасы әр түрлі себептерге тәуелді, бірақ, ең алдымен екі әрекеттесетін беттердің зарядталған бөлшектерінің белсенділік концентрасиясының әр түрлі болуына байланысты.

Фазаларды бөлу шекарасындағы үдерістердің физикалық сипаты әртүрлі болуы мүмкін. Екі металдардың байланысуы – бұл электрон тасымалдау, бұл жағдайда потенциалдар (Ек) байланыс айырмашылығымен сипатталады. Екі металдың арасындағы байланыс потенциалын есептеуге болады. Вакуумдағы металл электронын жою үшін қажетті жұмысты, электронның шығу жұмысы деп атайды, ол берілген металға тән болып келеді. Потенциалдардың байланысу айырмашылығы берілген металдың сәйкес келетін мәндердің айырымына тең болады. Металдардың сәйкесінше жұбын таңдау кезінде, Ek = 0-ге қол жеткізе аламыз.

Шекаралық потенциалдар электролиттердің екі ерітіндісін немесе бірдей, бірақ әртүрлі концентрацияны байланыстыру кезінде пайда болады. Бұл жағдайда электр тогының тасымалдаушылары ретінде электролиттік диссоциация нәтижесінде пайда болатын зарядталған иондар қызмет атқарады. Потенциалдар айырмашылығы электролит иондарының диффузия жылдамдығындағы айырмашылықтан туындайды және диффузиялық потенциал Ед - деп аталады. Диффузиялық потенциал мәні - иондардың қасиеттеріне тәуелді, ең алдымен олардың заряды мен мөлшеріне, сондай-ақ электролит концентрациясына байланысты және едәуір шамаға жетуі мүмкін. Мысалы, 0,01 М тұз қышқылы мен литий хлоридінің ерітінділерінің шекараларындағы диффузиялық потенциал 33,75 мВ құрайды.

Диффузия жылдамдығы тең иондар үшін электролит ерітінділерін қолдану арқылы диффузиялық потенциал мәнін азайтуға болады. Мысалы, 0,01 М калий хлориді және аммоний ерітінділері үшін осы мән 1,30 мВ тең. Тәжірибе жүзінде, қаныққан калий хлориді ерітіндісінің, соның ішінде электролит ерітінділердің арасындағы диффузиялық потенциал ықпалын жою үшін қолданылады. Калий және хлор иондарының жылжымалылығы шамамен бірдей болғандықтан (Uк+ = + 64,4 ∙ 10-4 және UСl- = 65,5∙ 10-4 см∙м2), мұндай электролиттен туындаған диффузиялық потенциал нөлге айтарлықтай жақын болады.

Ерітіндідегі потенциал белгілі бір иондар белсенділігіне (концентрациясына) тәуелді электродты индикаторлық деп атайды. Индикаторлық электрод потенциалын өлшеу үшін, ерітіндіге иондардың потенциалы анықталатын иондар концентрациясына тәуелсіз екінші электрод салынады. Мұндай электрод салыстырмалы электрод немесе көмекші электрод деп аталады.

Потенциометрлік әдіс бір ерітіндіге батыруға болатын (көшірмесіз элемент) немесе ерітінділер құрамы екі түрлі, өз аралығында сұйықтық байланысы бар (көшірмелі тізбек) екі электродтан тұратын гальваникалық элементтердің электр қозғаушы күшін (ЭҚК) өлшеуге негізделген.

Агрохимиялық зерттеулерде ең көп пайдаланылатын индикаторлық электродтардың екі негізгі класын қарастырайық. Электрондардың қатысуымен болатын реакциялардың фазааралық шекарасындағы электродтарды электрондық алмасу деп атайды, мысалы, тотығу-тотықсыздану электродтары.

Тотығу-тотықсыздану реакцияларында AOх + ne- = ARed кездесетін тотыққан (АОх) және тотықсызданған (ARed) иондары редокс жұптар түзеді. Электрод потенциалының тотықтырғыш пен тотықсыздандырғыштың концентрациясына сандық тәуелділігін берілген теңдеумен анықтайды:

Е = Е0  lg

мұндағы: [Ox] - тотыққан иондар концентрациясы; [Red] - тотықсызданған иондар концентрациясы; E0 – редокс жұптардың стандартты электродтық потенциалы (синонимдер: тотығу - тотықсыздану жұбы).

Тотыққан күйден тотықсызданғанға өткендегі реакцияның стехиометриялық саны бірге тең болмағанда, олар сәйкес концентрациясылардың көрсеткіш дәрежелері ретінде теңдеуге енеді.

Реакцияға гидроксоний иондары қатысқанда, тотыққан күйден тотықсызданған күйге тотықтырғыш пен тотықсыздандырғаш иондары арқылы ауысады. Бұл жағдайда электродтық потенциал гидроксоний иондарының концентрациясына тәуелді. Фазааралық шекараларда ион алмасу реакциялары ағатын электродтарды мембраналы немесе ион-алмасушы деп атайды, сонымен қатар ионселективті деп аталады.

Ионселективті электродтар келесі топтарға бөлінеді:

- шыны электродтары;

- гомогенді немесе гетерогенді мембраналы қатты электродтар;

- сұйық электродтар (негізі ион ассоциаттар, хелат металдар және бейтарап лиганда);

- газ электродтары;

- биологиялық заттардың белсенділігін (концентрациясын) өлшейтін электродтар.

**3.11.1 Электродтар сипаттамасы**

*Салыстырмалы электродтар*. Жеке алынған электрод потенциалын өлшеу мүмкін емес. Ол үшін өлшеуіш электрод пен потенциалы анықталған салыстырмалы электродтан тұратын гальваникалық элемент құрастырады.

Тұрақты және анықталған секірмелі потенциалы бар электродтарды салыстырмалы электродтар деп атайды. Салыстырмалы электродтар ретінде поляризацияланбайтын электродтар таңдалып алынады. Олар өз бойынан электр тогын өткізгенде потенциалдарының тұрақты болып қалуымен ерекшеленеді. Мысал ретінде күмісхлорлы электродты айтуға болады. Электродтың бұл түрі электролитикалық әдіспен күміс сымына күміс хлоридін қаптау арқылы жасалады. Электрод калий хлориді ерітіндісі құйылған, талданатын ерітіндімен тұзды көпірмен байланысқан ыдыстарға батырылады. Концентрленген хлоридті ерітінділерде күміс хлориді хлоркүмісті комплекс түзе еритін болғандықтан, калий хлоридінің ерітіндісін күміс хлоридімен қанықтырады. Хлоркүмісті электродпен жұмыс кезінде ішкі ыдыстың KCl қаныққан ерітіндісімен толтырылуын қадағалау керек.

Хлоркүмісті электродтан басқа салыстырмалы электрод ретінде каломельді электрод та қолданылады. Оның басты кемшілігі – құрамында улы сынаптың болуы. Потенциометрде көмекші электродтардың потенциалын тотығу – тотықсыздану потенциалын анықтау кезінде ескеру керек. 25°С кезінде хлоркүмісті электрод үшін потенциал +201 мВ, ал каломельді электрод үшін +244 мВ.

Ионселективті электродтар. Ионселективті (мембраналы) электрод, ішкі ерітінді және ішкі салыстырмалы электродтан тұратын гальваникалық жартылай элемент. Ішкі ерітінді мен ішкі салыстырмалы электрод ЭҚК есептегенде тұрақты болып қалады.

Электрод потенциалының потенциал – анықтаушы ион активтілігіне тәуелділігін Нернст теңдеуінің модификациясы арқылы өрнектеуге болады:

Е = Е0 S lgα,

мұндағы, Е – өлшенетін шама; S – электродтың функциясының көлбеу бұрышының тангенсі.

Фонды электролиттер қосылғаннан кейін иондық күші шамамен тұрақты болып қалатын, күшті электролиттердің ерітіндісін сұйылту үшін, анықталатын бөлшектің белсенділігін оның концентрациясымен ауыстыруға болады:

Е = Е0 S lgС

Бір зарядты ион үшін электродтық функцияның көлбеу коэффициенті логарифмдік масштабта алынған анықталынатын ионның бірлік концентрациясындағы немесе активтіліктің бірлік өлшеміндегі 59,16 мВ тең.

Берілген сенімділікпен анықталуы мүмкін заттардың минималды мөлшері әдістің анықталу шегі деп аталады. Потенциометрде анықтау шегі, ең алдымен, аналитикалық ерітіндідегі мембрана материалының ерігіштігіне байланысты және әдетте 10-6-10-7 М болады. Анықтау шегі калибрлеу графигінің сызықтық бөлімдерінің қиылысу нүктесі ретінде анықталады.

Электродтардың селективтілігі, яғни кедергі келтіретін иондардың қатысуымен ионды анықтау мүмкіндігі өте кең. i-ші ион концентрациясын өлшеуге кедергі келтіретін j-иондардың әсерін сандық мәнін анықтау үшін селективтілік коэффициентінің Kij ұғымы енгізіледі және оның сандық мәні мына теңдеумен анықталады:

Е = Еi0

Жалпы жағдайда электрод селективтілігінің коэффициенті мембрана фазасындағы иондардың қозғалғыштығына және анықталынатын және кедергі келтіретін иондардың арасындағы гетерогенді алмасу реакциясының коэффициентіне тәуелді. Селективті коэффициенттерді бағалау үшін бірнеше әдістер пайдаланылады, бірақ ең кең таралған және ұсынылған әдіс – аралас шешім әдісі болып табылады. Бұл жағдайда кедергі келтіретін ионның тұрақты концентрациясы бар ерітіндіде, анықталынатын ионның электродты функциясын анықтайды. Қисық сызықтардың кесінділерінің қиылысу нүктесін графикалық түрде анықтайды және коэффициентті мына теңдеу арқылы есептейді:

Кij =

Селективтілік коэффициенті 1-ден кем болса, электрод кедергі келтіретін ион қатысында анықталынатын ионға қатысты селективті болады. Коэффициент 1 – ге тең кезінде электрод екі ионға да бірдей сезімтал, ал 1-ден жоғары жағдайда анықталынатын ионмен салыстырғанда кедергі келтіретін ионға сезімтал болады. Селективтілік коэффициенті оның анықталу жағдайына, соның ішінде анықталатын және кедергі келтіретін ионның концентрациясына байланысты. Мысалы, кальцийлі электрод үшін сұйылтылған ерітінділерде (0,1 М) натрий иондарының қатысуындағы селективтілік коэффициенті шамамен 2 ∙ 10-4, натрий мен кальций хлоридтерінің концентрацияланған ерітіндісінде (6 М) - 0,3 құрайды. Кедергілер келесі себептерге байланысты. Ең алдымен, басқа потенциалды иондар кедергі келтіреді. Сонымен қатар, көптеген иондар немесе кешен түзуші агенттер анықталатын иондармен қосылыстар түзеді, нәтижесінде оның активтілігі өзгереді.

Ион селективті электродтың маңызды сипаттамасы – оның жауап беру уақыты болып табылады. Потенциометрде жауап беру уақыты түсінігі электродтың жылдамдығын сипаттау үшін қолданылады, яғни, анықталатын ион концентрациясы әр түрлі, бір ерітіндіден екіншісіне ауыстыру кезінде электродтық потенциалдың тұрақты мәніне жету үшін қажетті уақыт. Әдетте салыстырмалы түрде концентрацияланған ерітінділерде (10-4-10-2 М) реакция уақыты 10-15 секундтан аспайды, бірақ сұйылтылған ерітінділер (10-5 М) үшін бірнеше минут кетуі мүмкін. Айтарлықтай дәрежеде реакция уақыты электродтың түріне байланысты және қатты фазалық электродтармен салыстырғанда әдетте сұйық және пластилденген электродтар үшін жоғары болады.

Потенциал анықтаушы және аналиталық анықталынатын иондары сәйкес электродтардың атаулары ең негізделген болып табылады. Мысалы, егер мыс (II) ионы анықталынса, ал электрод мембранасында мыс (II) сульфиді бар болса және потенциал анықтаушы ион бұл жағдайда мыс (II) катионы болса, онда мұндай электрод мыс (II) селективті деп аталады. Тотығу дәрежесін көрсетудің қажеті болмаса, онда мұндай электрод тек мыс-селективті электрод деп аталады. Яғни, атаудың бірінші бөлігінде – электрод арқылы концентрациясын өлшелінетін бөлшек құрамы. «Селективті» сөзін сөзбе-сөз түсінуге болмайды. Шын мәнінде, селективті коэффициенттердің мәні бірден артық болуы мүмкін, бұл жағдайда электрод анықталатын емес, кедергі келтіретін ионға қатысты селективті. Сондықтан «ионға сезімтал электрод» терминін қолдануға болады.

Электродтардың аналитикалық сипаттамалары тұтастай электрод мембранасы мен оның құрылысына тәуелді. Сондықтан электродтарды жіктеуде әр түрлі сипаттамалар қолданылады. Ең алдымен, электродтар мембрана түріне сәйкес жіктеледі. Мембраналарды қатты фазалық, сұйық және пластилденген электродтар деп ажыратады, яғни олар қатты немесе сұйық мембрана мен полимер матрицасына (әдетте поливинилхлорид) салынған сұйық мембраналы электродтарды білдіреді. Ең алғашқы жасалынған электродтар міндетті түрде ішкі салыстырмалы ерітінді мен ішкі салыстырмалы электродтан тұрған.

Ерітінді мен салыстырмалы электродтан өтіп, металды ток өткізгішпен тікелей жанаса алып, жұмыс жасай алатын ион-сезімтал мембраналар да болуы мүмкін. Мұндай электродтар өндірісте технологиялық тұрғыда жетілдірілген және жұмыс жағдайларына азырақ сезімтал. Кейде индикаторлы және салыстырмалы электродтарды бір конструкцияға біріктіру де ыңғайлы. Мұндай аралас электродтар бір білікті электродтар деп аталады.

*Қатты фазалы электродтар.* Қатты мембраналы электродтарға сутектің активтілігін анықтайтын классикалық шыны рН-электродтарын жатқызады. Бұл жағдайда ионға сезімтал мембрана ретінде кәдімгі шыны түтікке дәнекерленген жұқа қабырғалы арнайы шыны (құрамында 72% кремний оксиді, 8% кальций оксиді және 20% натрий оксиді бар) қолданылады. Шарға күмісхлорлы электрод орналастырылып, хлорсутекті қышқыл (0,1 М) құйылады. Мұндай электродтың потенциалы сутек иондарының, дәлірек айтқанда, гидроксоний иондарының белсенділігіне байланысты. Шыны электродтарын әдетте сілтілі ерітінділерде (pH 11) қолдану үшін ұсынылмайды, бірақ арнайы шыныдан жасалған электродтары сутектің иондарының концентрациясының кең диапазонында (рН 0-14) жұмыс істеуге жарамды. Селективтілік коэффициентінің мәні осы жағдайда 10-14 кем болуы керек. Сілтілік ортада «теріс» қателік байқалады (сілтілік қате).

Көптеген жағдайларда қышқыл концентрациясының анықтамасы мен тура мәні қажет. Қышқыл концентрациясы көптеген технологиялық үдерістердің маңызды параметрі болып табылады.

Гидроксоний иондарына сезімтал электродтардан басқа, бірзарядты сілтілік элементтердің катиондарына сезімтал электродтар ойлап табылған, мысалы, аммоний, күміс, таллий және т.б. Алайда, бұл электродтар, натрий мен калийді қоспағанда, мембрана электродтарына қарағанда төмен дәрежелі болып саналады. Натрийдің шыны электродтары -5-тен 70°С-ға кезіндегі 10-6 М концентрациясынан қаныққан ерітіндіге дейін натрий иондарына сезімтал. Электрод калий иондарына селективтілігі жақсы болып келеді (10-2-10-3моль/л). Гидроксоний иондарына селективтілігі натрий иондарының концентрациясы өзгеруіне байланысты өзгеріп отырады.

Иондық өткізгіштігі бар қатты қосылыстарға негізделген маңызды электродтардың бірі - барлық иондар үшін жоғары селективті болатын фторлы электрод. Бұл жағдайда мембрана ретінде лантан фторидінің кристалы пайдаланылады және оның кедергісін азайту үшін аз мөлшерде еуропийдің фториді қосылады. Фторид-селективті электродтың жоғары селективтілігі монокристаллдың өткізгіштігінің аниондық сипатына негізделген.

Фтор-селективті электрод ион активтілігінің кең диапазонында жұмыс істейді (10-7-ден 1 М дейін). Мембрананың селективтілігі соншалықты зор, тіпті галоген иондарының 1000 есе артық болуы және нитрат, фосфат және гидрокарбонат иондарының болуы электродтың жұмысына әсер етпейді.

Электродтың потенциалы анықталынатын ион бар ерітіндінің барлық компоненттерінің жалпы концентрациясы емес, потенциал анықтаушы ионның активтілігіне немесе концентрациясына байланысты. Фтор-селективті электродтарды пайдалану барысында, ерітіндінің рН төмендеген кезде фторсутек қышқылы молекулаларының пайда болуын есепке алу қажет. Тиісінше, анионның белсенділігі төмендейді, ал электродтық потенциал оң бола түседі.

рН – тың жоғары мәнінде электродтың бетінде лантан гидроксиді қабаты пайда болады, ал оның ерігіштігі бұл металдың фторидінің монокристалының ерігіштігіне сәйкес келеді. Бұл жағдайда фтор иондардың эквивалентті мөлшері ерітіндіге ауысады, сондықтан электродтық потенциал рН мөлшерінің ұлғаюына байланысты теріс мәнге ие бола бастайды. Осылайша, электродты пайдаланудың оңтайлы шарттары, бір жағынан, ерітіндідегі мембраналық материалмен әрекеттесетін қосылыстардың болмауы, ал екінші жағынан, анықталатын элементтің потенциал анықтаушы ион түрінде ғана болуы.

Күміс сульфиді электроды кеңінен таралған. Бұндай электрод күмістің де, күкірттің де концентрациясын анықтау үшін қолданылады. Ерігіштігі төмен, тотықтырғыш және тотықсыздандырғышға қатысты тұрақтылығы жақсы, айтарлықтай өткізгіштігі жоғары, сонымен қатар, пресстеу және балқыту әдісімен электродтың жасалуы – күміс сульфидін электрод жасау үшін идеалды материалға айналдырады***.***

Күміс сульфидінің өте төмен ерігіштігін (610-50) ескере отырып, электродтың өте ауқымды жұмыс жасау диапазоны бар екенін байқауға болады. Осы диапазонның ауқымы 10-7 – 1 М аралығында. Буферлі ерітінділердің көмегімен сәйкестендіру графигінің сызықты тәуелділігінің ауқымын айтарлықтай кеңейтуге мүмкіндік бар.

Буферлі ерітіндіні күмістің аз еритін қосылыстарынан дайындауға болады. Мұндай қосылыстар ерітіндіге тұнба ретінде қосылған кезде ерітіндідегі күміс иондарының активтілігі қосылыстың ерігіштігіне байланысты. Осындай ерітінділерде электродтар, Нернст теңдеуіне сәйкес, 10-20 М кем емес концентрацияларда күміс иондарының активтілігін сезінеді. Бұл концентрация 1 мл ерітіндіге 2-3 ионға сәйкес келеді. Электродтың тек қана буферлік ерітіндідегі активтіліктің кең интервалындағы бірегей сезімталдығы зерттеудің жалпы талаптарын көрсетеді: зерттеушінің құралы, бұл жағдайда электрод жүйесінде, яғни анықталынатын ионның ерітіндісінде, тепе-теңдікті өзгертпеуі керек.

Хлорселективті электрод жиі қолданылады. Кедергі келтіретін бромид-, сульфид- және цианид- иондарының әсерін тотықтырғыштарды қосу арқылы жойылады. Күміс хлоридінің салыстырмалы түрде жоғары ерігіштігі хлор иондары үшін жоғары анықтау шегіне алып келеді (5∙10-5М), сондықтан осы электродты көп талдауда қолдануға мүмкіндік бермейді.

*Сұйық және пластилденген электродтар.* Сұйық және пластилденген электродтарда ионосезімтал мембрана ретінде электродактивті қосылыстың органикалық ертікіштегі ерітіндісі пайдаланылады. Мұндай қосылыс мембрананың органикалық еріткіште, талданатын сулы ерітіндіге қарағанда әлдеқайда жақсы еруі керек және потенциал анықтаушы ионның құрылуымен органикалық фазада үлкен немесе аз дәрежеде диссоциациялануы керек.

Гидрофобтылыққа қарсы зарядталған ионның молекулалық салмағын арттыру арқылы қол жеткізіледі. Үлкен диссоциация электродактивті қосылыстың бірдей концентрациясы кезінде зарядталған бөлшектердің үлкен бөлігінің пайда болуына алып келеді және мембрананың төменірек кедергісін тудырады, демек, электродтың тұрақтырақ жұмысына әкеледі. Мембрананың органикалық сұйықтық ретінде жоғары диэлектрлік тұрақтысы бар, суда ерімейтін еріткіштер таңдалады. Органикалық фазаның бу қысымы аз болуы керек, әйтпесе ол тез буланып кетеді. Көбінесе, фосфор қышқылының октил және децил эфирлері және ᴏ-нитрофенилоктил эфирі, дибутилфталат, дибутилсебацинат сияқты әр түрлі эфирлер қолданылады.

Сұйық электродтың конструкциясы негізінен сұйық мембрананың механикалық қасиеттерімен анықталады. Сұйық мембраналы және ішкі салыстырмалы ерітіндісі бар электродтарда фазалар шекарасын тұрақтандыру үшін суда ерімейтін материалдан жасалған кеуекті шайба қолданылады, ал корпусына, мембрананы толықтырып тұратын электродактивті қосылыстың ерітіндісі бар қуыс жасалынады.

Ішкі ерітіндіге салыстырмалы электрод енгізілген, көбіне, бұл жағдайда күмісхлорлы электрод пайдаланылады. Электродтың осындай контрукциясы мембраналарды уақтылы жаңартуды қажет етеді. Сондықтан, активті фазасы поливинилхлоридті матрицада бекітілген жұқа қабатты немесе пластилденген электродтар жиі қолданылады. Пластилденген электродтар сұйық мембраналары бар электродтарға қарағанда әлдеқайда қысқа мерзім жұмыс жасайды, бірақ олар қолдануға ыңғайлырақ болып табылады.

Электродактивті заттар ретінде қосылыстардың әртүрлі классы қолданылады, бірақ сұйық электродтар үшін селективтілік, негізінен, тепе-теңдік факторларына байланысты болады, яғни кедергі келтіретін және анықталатын иондардың алмасу константаларының мәндерінің қатынасынан анықталады. Потенциометрлік селективтілік коэффициенті осы константалардың қатынасы бойынша анықталады.

Ең әмбебап белсендіэлектродты қосылыстар - иондардың ассоциаттары. Бұл жағдайда потенциал анықтаушы ион ретінде катион және анион болып табылады, яғни, катион-анионды ассоциаты бар электрод катиондар мен аниондарға сезімтал болады. Ассоциаттың су фазасындағы ерігіштігі аз болуы керек, әйтпесе бұл қоспа мембраналық фазадан жылдам шайылып кетеді. Сондықтан, әдетте молекулалық массасы біршама үлкен, потенциал анықтаушы ионның қарама – қарсы зарядталған ионмен ассоциаты таңдалынады. Қарама – қарсы зарядталған ион ретінде қарсы-ион енгізілген полимер қолдануға болады.

Осылайша, анионға сезімтал электродтарға анықталынатын потенциал анықтаушы анионы жоғары молекулалы қосылыстардан пайда болған тұздардың ерітінділері жарамды. Негізі ретінде төртіншілік аммоний немесе фосфоний негіздері жиі қолданылады.

Хлор және фтордың біратомдық аниондары үшін, немесе су ерітінділерінде өзгеріске ұшырамайтын көпатомдық аниондары үшін, мысалы, хлорат- пен ацетат- иондары, алмасу константасы, ең алдымен, тиісті катиондардың гидраттану энергиясына байланысты болады (кДж / моль):

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| анион қатары | ClO4- | > SCN- | > BF4- | > NO3- | > Br- | > Cl | > F |
| гидраттану энергиясы, кДж/моль | 1014 | 1085 | 1123 | 1207 | 1261 | 1383 | 1525 |

Тиісті электродтардың көмегімен концентрацияны анықтауға, мысалы нитраттардың, нитрат-ионның сол жағында тұрған иондар кедергі келтіреді. Тиісінше, осы ионның оң жағындағы иондар концентрацияны өлшеуге кедергі болмайды.

Пластилденген электродтар NO3-, ClO4- және BF4- -иондарын анықтау үшін шығарылады. Осы электродтармен анықтауға мүмкін концентрацияның жұмыс диапазоны 400C-тан аспайтын температурада 10-5-10-4-тен 10-1 М-ге дейін өзгереді.

*Газ электродтары.* Қазіргі заманғы аналитикалық химияда алдын ала дайындау блоктарын бір құрылғыда біріктіру үрдісі байқалады, мысалы, үлгінің қажетті компонентін бөлу және концентрлеу блоктары анализ блоктарымен. Ионометрде бұл үдеріс газға сезімтал электродтарды (селективті бөлу электрохимиялық анықтаумен алмастырылған) және ферменттік электродтарды (потенциал анықтаушы иондар пайда болуымен жүретін, анықталынатын ферментермен катализденетін органикалық қосылыстардың реакциялары арқылы жүзеге асады) жасауға әкелді. Екі жағдайда да ионометр потенциал анықтаушы иондардың концентрациясын анықтау үшін қолданылады. Ионселективті электродтар бұл жағдайда екіншілік өлшеу түрлендіргіштерінің рөлін ойнайды, ал өте күрделі құрылғыны электрод деп түсінеді. Мысалы, көмірқышқыл газына сезімтал электродтың шыны түтікше-контейнерінде, буферлік бикарбонат ерітіндісінде күмісхлорлы салыстырмалы электрод және рН индикаторы электродтары орналастырылған. Барлық түтік аналитикалық электрохимиялық ұяшықты (мысалы, салыстырмалы электрод-натрий гидрокарбонаты-су-рН электрод) талданатын ерітіндіден бөліп тұратын газ өткізбейтін тефлон мембранамен жабылған. Анықталынатын газ, бұл жағдайда көміртегі диоксиді, электролиттің ішкі ерітіндісінде тепе-теңдік орнатылмайынша, кеуекті мембрана арқылы диффузияланады:

СО2 + 2Н2О ↔ НСО3- + Н3О+.

Бикарбонат ионының белсенділігі тұрақты болғандықтан, рН мәні ішкі ерітіндідегі СО2 мөлшерімен тікелей байланысты. Мембрананың бүкіл көлемінде тепе-теңдік орнатылған кезде, мембрананың активтілігі үлгідегі СО2 газының активтілігіне жақын. рН - электрод зерттелетін ерітіндісі бар ыдыстан бөлек тұратын, ауаға арналған тесігі бар газға сезімтал электродтардың конструкциялары белгілі. Мұндай электрод органикалық қосылыстар мен майлар бар ерітінділерді талдауға мүмкіндік береді.

Карбонатты және бикарбонатты иондарды көмірқышқыл газына толығымен айналдыру үшін стандартты және талданатын ерітінділерде 4,8 - 5,2 рН мәнін және судың орын ауыстыруындағы қателерді азайту үшін ерітінділердің тұрақты иондық күші мен температурасын орнату қажет. Электродтар 500C жоғары емес температурада және 10-4 – 10-2М концентрация кезінде қолданылуы мүмкін.

Газ электродты суда және ылғалданған ауада аммиак концентрациясын анықтау үшін кеңінен қолданады. Электрод, сондай-ақ, талданатын ерітіндіге натрий гидроксиді ерітіндісін қосу арқылы аммиакқа ауысқаннан кейін аммоний иондарын анықтауға мүмкіндік береді. Күкірт диоксидін, азот оксидін, кукіртсутекті, фторсутекті және цианды сутекті анықтау үшін қолданылатын электродтар бар.

*Гетерогенді мембраналары бар электродтар*. Гетерогенді мембранасы бар ион селективті электродтарда мембрананың полимерлік матрицасында ион алмасу қасиеттеріне ие қатты қосылыс орнатылады. Мысалы, C1--селективті электродта күміс хлоридін парафинде немесе силикон каучукке орнатылады. Хлорид иондарына сезімтал электрод ең алғашқы жасалған ионселективті электродтардың бірі болды.

Фермент-субстратты электрод фермент субстраттың немесе ферменттің өзінің концентрациясын анықтауға мүмкіндік береді. Мысалы, мочевинаға сезімтал, уреаза негізінде жасалған және Гилболт және Монталвомен ұсынылған электрод, ерітіндіде мочевина концентрациясын жылдам анықтауға мүмкіндік береді. Бұл - катиондарға сезімтал, гельмен қапталған, құрамында уреаза ферменті бар шыны электрод. Гельді нейлонды тор («нейлон шұлықтары») ұстап тұрады. Мочевина бар үлгінің ерітіндісіне электрод батырған кезде, мочевина гельге диффузияланады және уреазамен катализденетін реакция жүреді:

CO(NH2)2 + 2H2O + H+ →→2NН4+ + НСО3-

Жүйеде, 30-60 секунд қажет ететін тепе-теңдікке жеткеннен кейін, электродтың потенциалы өлшенеді. Электрод пайда болған NH4+ -ке реакция береді; уреазаның тұрақты концентрациясында және басқа стандартты жағдайларда потенциал – үлгі ерітіндісіндегі мочевина концентрациясының логарифмінің сызықтық функциясы болып табылады.

Аммиак электродтары бар. Аммиак электродтарында үлгідегі еріген аммиак газы өткізгіш мембрана арқылы электродқа ауысады. Үлгідегі және ішкі ерітіндідегі аммиак концентрациясының деңгейлері арасындағы тепе-теңдік 1 минут ішінде орнатылады. Аммиак ішкі ерітіндімен әрекеттесіп, сезімтал ішкі элементпен анықталынатын гидроксид иондарын құрайды:

NН3 + Н2О ⇆ NН4+ + ОН-.

Электродтық потенциалдың аммиак концентрациясының логарифіміне тәуелділігі 10-1- 10-6 моль/л аммиак концентрациясының диапазонында сызықтық болып табылады. Үлгінің ерітіндісіндегі бөгде иондар (ұшқыш аминдерден басқа) анықтауға кедергі жасамайды.

**3.11.2 Потенциал өлшемі**

Бір электродтың потенциалын өлшеу мүмкін емес, сондықтан индикаторлы (ионоселективті) электродпен қатар, потенциалы тұрақты салыстырмалы электродын қолданатын гальваникалық элементтің ЭҚК – ін анықтайды. Қолдануға ең қолайлысы – екінші текті электродтар (сырты өзінің ерімейтін тұзымен қапталып, анионның жақсы еритін тұзының ерітіндісіне батырылған металл).

Ионселективті (мембраналық) электродтардың жұмыс істеу принципі электролиттердің ерітінділері мен мембраналардың шекарасында пайда болатын иондық алмасу реакцияларына негізделген, яғни электрод реакцияларында электрондар қатыспайды. Қолданатын мембрананың қасиеттеріне байланысты, ионоселективті электродтар катион не анион бойынша қайтымды болып келеді.

Мембраналық электродтардың әрекет ету принципі келесідей: Электрхимиялық ұяшықтардың негізі болып табылатын мембрана осы ионға қатысты селективті болып табылады, және ол ионның әртүрлі белсенділігі бойынша ерітіндіні екі сұйықтыққа бөледі. Шыны электродтың теориясы шыны мен ерітінді арасындағы иондардың алмасуы туралы түсінікке негізделген. Сондықтан, электронды реакция екі фаза (шыны мен ерітінді) арасындағы Н+ иондарының алмасуына байланысты.

Ішкі салыстырмалы электрод ретінде күмісхлорлы электрод қолданылады. Көбінесе, шыны электродты соңында дәнекерленген шар тәрізді мембранасы бар шыны түтік түрінде жасалады. Шар Н+ ионының нақты мөлшері белгілі НС1 ерітіндісімен толықтырылады. Күмісхлорлы электрод пен ішкі ерітінді HC1 шекарасында потенциалдың анық секірісі пайда болады. Потенциал секірісі, сонымен қатар, шыны мембрана мен ішкі ерітінді шекарасында қалыптасады. рН өлшеу барысында ішкі ерітіндінің активті концентрациясы, яғни потенциалдың ішкі өзерістерінің қосындысы тұрақты болып қалады.

рН-метрді стандарттау (калибровка) үшін қолданылатын буферлі ерітінділердің негізгі типтері: 0,05 м калий тетраоксалаты ерітіндісі (25°С температурада рН 1,69); 0,025 м калий фосфаты ерітіндісі және натрий фосфаты ерітіндісі ( 25°С температурада рН 6,86); 0,01 м натрий тетраборат ерітіндісі ( 25°С температурада рН 9,18). рH 0-11 өлшем диапазонында өлшеудің абсолюттік қателігі ± 0,01 pH (±0,58 мВ, 0-14 диапазонында ± 0,1 pH (± 5,8 мВ)) құрайды.

**3.11.3 Сулы ертінділердегі ион концентрациясын анықтауда ионоселективті электродтарды қолдану**

Сулы ерітінділерде иондық компоненттердің және олардың қосылыстарының макро- және микро концентрацияларын ионоселективті электродтар (ИСЭ) арқылы анықтау әдістері осы электродтарды қолдану техникасымен және аналитикалық тәсілдермен ерекшеленеді. Химиялық құрамы әртүрлі болып келетін сулы ерітінділерге талдау жасау барысында аналитикалық талаптарға және ионоселективті электродтарды (ИСЭ) қолданудың нақты шарттарына сәйкес белгілі әдістемені өңдеп немес жаңа әдістеме жасап шығару керек.

Тікелей потенциометрдің негізгі артықшылықтары – жеткілікті дәрежедегі жоғары сенімділігі, әмбебаптығы және жылдам анықталуы. Ол:

- көпкомпонентті ерітінділерде жекелеген ионның белсенділігін анықтау (термодинамикалық концентрация);

- оннан бір бөлігіндегі миллилитр көлемдік үлгінің микроанализін орындау;

- реакция кинетикасын зерттеу;

- стационарлық жағдайда (зертханалық, басқару бекетінде) ғана емес, сондай-ақ далалық жағдайдағы анықтамаларды орындау;

- талдаудың басқа әдістерімен бірге үйлестіре отыра талдаудың тиімділігін айтарлықтай өсуі;

- тұнық емес және түрлі-түсті ерітінділерде, тіпті тұтқыр пасталарда анықтамаларды орындау;

- түрлі нысандар мен үдерістерді (гидрохимиялық, экологиялық, медициналық және биологиялық зерттеулер, өндірістегі технологиялық үдерістер және басқалар) бақылау үшін in siti өлшеу;

- ақпараттық параметрді (электрод жүйесінің ЭҚК) анықталатын ионның белсенділігімен тікелей байланыстыру. Бұл электрлік сигналдарды өңдеуге негізделген басқа да әдістер сияқты, аналитикалық талдауларды автоматтандыруға мүмкіндік береді.

*Үлгілерді дайындау*. Үлгілерді дайындаудағы принциптер сақталынуы тиіс ең маңызды принциптер болып табылады. *Ерітінділердің иондық күші*. Ион концентрациясын өлшеу барысында ерітінділердің иондық күші ескерілуі қажет. Бұл ионселективті электродтардың (ИСЭ) иондық компоненттердің белсенділігіне сезімтал, ал олар өз кезегінде, ерітіндідегі иондардың концентрациясымен функционалды түрде байланысты болып келеді.

Иондық компоненттердің концентрациясын ИСЭ әдісімен анықтаудың негізгі принципі – аналитикалық үдерісте қолданылатын барлық ерітінділердің иондық күштерін тұрақты мәнінде сақтау болып табылады. Бұл үшін талданатын ерітіндіге белгілі бір арақатынаста иондық күші жеткілікті мөлшерде жоғары индифференттік электролит енгізіледі.

*Химиялық ерітінділерді дайындау*. ИСЭ диссоциацияланған күйдегі анықталатын ионның активтілігіне әрекет ететіндіктен, «толық» концентрацияны анықтау үшін, кешендерге немесе ионды жұптарға байланысқан анықталынатын иондарды бос диссоциацияланған күйге көшіру қажет. Сәйкес жағдайларда ерітіндідегі әртүрлі тотығу дәрежесі бар элементтерді анықтау мүмкін болады. Талдау кезінде ерітіндідегі тотығу немесе тотықсыздану жағдайларын қамтамасыз ету арқылы (белгілі бір құрамдық заттарды енгізу әдісі), реакция барысында иондарды бір тотығу дәрежесінен екіншісіне ауыстыруға болады.

ИСЭ – нің кедергі жасайтын иондарға селективтілігі шектеулі екендігін ескере отыра, осы иондардың ИСЭ – нің электродтың функциясына әсерін төмендететін, сәйкесінше анықталудың сенімділігін арттыратын іс – шаралар жасалынуы тиіс. Ол үшін талданатын ерітіндіге кедергі келтіретін иондардың әсерін азайтатын реагенттерді қосады. Әдетте, кедергі келтіретін иондарды не тұндырады, не осы иондарды ұстап отыратын аз диссоцияцияланатын кешендерді түзеді.

*рН ерітінділерінің мәні.* Көптеген анықтамаларды ИСЭ көмегімен жүзеге асырылғанда, талданатын ерітіндінің оптималды рН мәнін сақтау қажет. Олай болмаған жағдайда, ИСЭ-нің H3O + немесе OH- иондарына сезімталдығына байланысты бірінші ретті кедергі әсері (мысалы, Na +, K +, NH4+ иондарына сезімтал шыны электродтар үшін), сондай-ақ анықталынатын еркін иондардың H3O+ немесе OH- иондарымен әрекеттесуінен концентрациясының төмендеуіне байланысты, екінші ретті кедергі әсері пайда болуы мүмкін. Бұл үшін суда әлсіз диссоциацияланатын және анықтауға (мысалы, ацетат буферіне) кедергі келтірмейтін буферлік ерітінділер пайдаланылады. Сонымен қатар түрлі сілтілер және қышқылдар да қолданылады (NaОН, KОН, NH4ОН, НС1 және басқалары).

*Индифферентті электролиттер*. Тәжірибеде, жоғарыда айтылған, зерттелетін ерітінділерді дайындаудың принциптарын, барлық функцияларды иондық күші жоғары, құрамында кедергі келтіретін иондардың әсерін азайтатын күшті кешен түзуші реагенті бар, буферлік ортадағы индифференттік электролитте біріктіру арқылы жүзеге асыруға ұмтылады. Индифферентті электролитке келесі талаптар қойылады:

* бұл электролит құрамында ИСЭ - нің бетіне зиян келтіретін кедергі иондар мен компоненттері болмауы керек;
* рН мәні талдау үшін оптималды мәндер диапазонында болуы керек;
* индифферентті электролиттің буферлігі талданған үлгімен араластырылғаннан кейін сутегі иондарының тұрақты белсенділігін қамтамасыз етуге жеткілікті болуы керек.

*Техникалық құралдар мен рективтер кешеніне қойылатын жалпы талап*. Электрохимиялық тізбектердің электр қозғаушы күшін (ЭҚК) анықтау үшін өлшеу қателігі 1 мВ аспайтын, кедергісі жоғары (R ≥ 1011 Ом) әр түрлі милливольтметр қолдануға болады.

Ерітінділерді араластыру үшін, әсіресе индифферентті электролитті қолданған жағдайда, айналым жылдамдығы басқарылатын магниттік араластырғыштарды пайдалану қажет. Стандартты ерітінділерді дайындау үшін қолданылатын реактивтер «х.т.» немесе «ер.т» тазалық категорияларына ие болуы керек. Индифферентті электролиттерді дайындау үшін «а.т.» тазалық катерегориясындағы реактивтерді пайдалануға болады.

*Сәйкестендіру сипаттамаларын анықтау.*Электродтық жүйенің градуирлеу сипаттамаларын эмпирикалық анықтау салыстыру электродының потенциалын, сұйық диффузиялық потенциалдарын анықтаудың сенімсіздігіне, сондай-ақ басқа да кедергі келтіретін температура, ерітіндінің иондық күші факторларының әсерінің өзгеруінен туындайтын талдаудың нәтижесінің қателігін азайту үшін қажет.

0,1 М стандартты ерітіндісін диссоциацияланған сумен сұйылту әдісімен, 10-еселік сұйылтуымен ерекшеленетін ерітінді сериясын дайындайды. Белгілі бір қатынаста (әдетте 1:1), көлемі дәл өлшенген (10-50 л) стандартты ерітіндіні және индифферентті электролитті магниттік араластырғышпен мұқият араластырады.

Барлық калибрлік ерітіндіге ретімен электродтық жүйені батырады және әрбір ерітіндідегі электродтық жүйенің ЭҚК өлшейді. ИСЭ тепе - теңдік потенциалын орнатқаннан кейін құралдың көрсеткіші алынады. Иондық компонентің концентрациясы 10-3 М және иондық күші i ≈ 0,5 М құрайтын ерітіндіде тепе-теңдік потенциалын құру уақыты 10-30 секунд. Иондық компоненттің концентрациясы аз кезінде уақыт бірнеше минутқа дейін артады.

Содан кейін, жоғары концентрациялар аймағында түзу сызықты құрайтын және электрод жүйесінің ЭҚК-інің анықталынатын ионның концентрациясының логарифмінен сызықтық тәуелділігін көрсететін сәйкестендіру графигі құрылады. Анықталынатын ионның төмен концентрация мәндерінде, электродтық жүйенің ЭҚК - нің осы ионның құрамынан тәуелділігінің сызықтық емес сипаты байқалады. Калибрлеу графигін дәл тұрғызу үшін аралық нүктелерді анықтау керек. Мысалы, стандартты ерітіндінің 2∙10-6, 4∙10-6, 6∙10-6 М.

Егер талдау кезінде ерітіндіде анықталынатын ионның концентрациясы шамамен белгілі болса, онда ИСЭ электродтық функциясының бүкіл диапазонында сәйкестендіру кескінін құрудың қажеті жоқ. Мұндай жағдайда, ерітіндідегі анықталынатын ионның болжанған концентрациялардың барлығын қамтитын стандартты ерітінділердің сериясын дайындау жеткілікті.

Сәйкестендіру сипаттамаларын анықтау үшін операцияларды жүргізген кезде келесі шарттарды сактау ұсынылады:

* стандартты және талданатын ерітінділердің температуралары тең болуы керек;
* стандартты және талданатын ерітінділердің иондық күші бірдей болуы керек;
* сәйкестендіру сипаттамаларын, құрамында зерттелетін ионнан басқа, анықталынатын ерітіндідегідей иондық компоненттері бар стандартты ерітінділердің көмегімен анықтаған дұрыс;
* сәйкестендіру сипаттамаларын анықтау кезінде концентрациясы төменірек ерітіндіден бастап, біртіндеп концентрациясы жоғарырақ ерітінділерге көшу тиіс.

Сәйкестендіру сипаттамаларын анықтау нәтижесінде электрохимиялық тізбектің ЭҚК - нің ерітіндіде талданған ионның компоненттерінен функционалдық тәуелділігінің жеке мәндерін табады. Алайда, уақыт бойынша тұрақты және өзгермейтін стехиометриялық коэффициенттерге тән «классикалық» әдістерге (гравиметрлік, титриметрлік) қарағанда, ИСЭ қолданумен потенциометрлік талдауда сәйкестендіру сипаттамасын анықтау, талданатын ерітіндідегі ион компонентінің құрамының зерттеу уақытпен тікелей байланысты болуы керек (мөлшерлеу сипаттамасының тұрақсыздығына байланысты). Мөлшерлеу сипаттамасын әрдайым тексеріп отыру керек. 10-20 рет анықталғаннан кейін бақылауды жүзеге асырған жөн.

**3.12.Масс – спектрометрлік әдістер**

Масс-спектрометрлік талдау – заттың құрамына кіретін атомдар мен молекулалардың массалары бойынша сандық және сапалық талдау әдісі.

*Теориялық негізі.* Масс-спектрометрлік талдау – электр және магнит өрісінің әсерінен иондардың массасы m мен е зарядының айырмашылығына негізделген талдау әдісі. Бір зарядты иондар үшін m\e қатынасы ион массасына тең. Ион массасы массалық атом бірлікпен өлшенеді (м.а.б), ол көміртек 12С атомының 1/12 бөлігін құрайды. Жуықталған бүтін санды өлшемдерді - массалық сандар деп атайды. Масс-спектрометрлік талдау әдісін заттарды бу күйіне 13-1300 мкПа қысымда ауыстырғаннан кейін қолданылады. Талдау зарядталған бөлшектердің массасы бойынша бөлінуін анықтайтын масс-спектрометр көмегімен жүргізіледі. Бұл бөлу масс-спектр деп аталады.

Масс-спектрометр 4 негізгі бөлімнен тұрады:

- қабылдау (үлгіні енгізу);

- атомдар мен молекулаларды ион қалпына келтіру (ион көзі);

- иондарды массалары бойынша бөлу (масс-анализатор);

- иондық токты тіркеу (детектор)

Масс-спектрометрлік талдау кезінде қысым иондардың соқтығысуын тоқтатады. Әдетте үлгінің салмағы 0,01-1мг құрайды. Оңай қайнайтын сұйықтықтар мен ұшқыш қатты заттар иондану блогына жұқа капилляр арқылы берілетін бумен алдын-ала буландырылып, баллонға беріледі. Қиын ұшатын заттар ион көзіне тікелей енгізіледі.

Талданатын заттың атомдары бумен атқылау мен молекулаларының иондануы орташа энергиялы электрондар үлгілері немесе вакуумдық ұшқын арқылы жүзеге асады. Электронды атқылау үшін энергиясы 50-100эВ болатын электрондық сәулелер қолданылады. Металдық лентаны қыздыру арқылы электрондар ағымы алынады. Түзілген термоэлектрондар үлгіні бу арқылы белгілі бір кернеуі бар анодқа қарай өткізеді және жылдамдатады. Жоғарғы энергиялы электрондар заттың молекуласымен (М) әрекеттескенде, бірнеше типті реакциялар жүруі мүмкін:

М + е- →М+ + 2е-;

М + е- →М+2 + 3е-;

М + е- →М-.

Алғашқы екі реакция нәтижесінде массалары бірдей, зарядтары әртүрлі оң зарядты иондар түзіледі; 3-жағдайда электрон молекулаға қосылып, теріс зарядталған молекулалық ион түзіледі. Көп жағдайда иондану үдерісі бір электронның бөлінуі арқылы жүзеге асады. Осы жолмен алынған оң зарядталған иондардың электр өрісінің потенциал айырымы 1-100 кВ болса, барлық бір зарядты иондар мына энергияға (Е) ие болады:

Е = еV,

мұндағы, е – ион заряды; V – пластинкаға бекітілген электр өрісін түзуші потенциал.

Электр өрісінен өткен иондардың кинетикалық энергиясы мына формулаға сәйкес:

Е = еV = m ,

мұндағы, m – ион массасы; υ – ион жылдамдығы.

Шыққан ион жылдамдығы электр өрісін жылдамтады:

υ= .

Алынған иондар ағыны масс-анализаторға қарай бағытталады. Иондану кезінде электрондар ағынының көмегімен органикалық қосыластарға талдау жасалады. Қиын ұшатын бейорганикалық заттарға талдау жасау барысында ұшқын электрондар көзін жиі қолданады. Электрлік және магниттік өрістердің бірлескен әсерінен иондардың массасы бойынша бөлінуі қос фокустайтын құрылғыларда жасалады.

Көлденең электр өрісінде (өріс бағыты иондардың қозғалысына перпендикуляр) зарядталған бөлшектердің траекториясының қисықтық радиусы оның энергия eV-ге тура пропорционалды және кернеу өрісіне кері пропорционалды. Электр өрісінде иондардың қозғалысы кезінде энергиялары бірдей иондар бірдей ауытқуға ұшырайды. Осылайша, электр өрісінде иондардың энергия бойынша фокусталуына жатады. Иондардың массасы бойынша фокусталуы магниттік өрістің әсерінен орын алады. Көлденең магнит өрісінде зарядталған бөлшектерге ауытқып бара жатқан магниттік күш әсер етеді. Ион қозғалысы траекториясының радиусын төмендегі теңдеуден табуға болады:

r = .

Ион массалары әртүрлі болса, басқа траекториямен қозғалады, осылайша магниттік өрісте иондардың ағындарға бөлінуі орын алады, кеңістік жүзеге асады; әр ағында массасының зарядына қатынасы бірдей иондар бар. Ұшқынды масс-спектрометрде иондар ағынын тіркеу үшін көбінесе ионды-сезгіш пластинкалар қолданылады.

Сапалық талдау кезінде фотопластинкалар пайда болғаннан кейін, иондарға сәйкес сызықтар анықталады. Сызықтың берілуі мына қатынас бойынша анықталады:

ɑ = b (,

мұндағы, ɑ - екі аналитикалық сызық ара қашықтығы; m1 және m2 –сәйкесінше иондар массасы; е1 және е2 –иондар заряды; b –масс-спектрометр типіне тәуелді тұрақты шама.

Бұл теңдеуді пайдалану үшін сілтеме сызықтарын, мысалы, негізгі элементтің сызығын білу қажет. Сандық анықтау кезінде аналитикалық сызықтардың оптикалық тығыздығы микрофотометрмен өлшенеді. Сәйкестендіру кестесі құрылады және қоспалардың концентрациясы табылады. Электрлік әдістер масс-спектрометрлерде иондар тоғын тіркеу үшін де қолданылады.

Масс-спектрометрлік талдау - әмбебап әдістердің бірі. Масс- спектрометрия әдісін органикалық молекулалардың құрылымын зерттеу кезінде кеңінен қолданады. Масс- спектрометрлік әдісте бірден 50-60 элементті анықтауға болады. Элементтердің өзара әсері аз және бұл әдіс өте селективті болады. Бұл әдіс жоғары сезімталдыққа ие; анықтау шегі 10-7%. Айлық топырақты толық талдау кезінде масс-спектрометрлік талдау қолданылды. Өте таза заттардың анализінде изотоптың құрамын анықтау үшін қолданылады. Үлгіге аз қоспалардың таралуын зерттеуге, яғни, жергілікті және қабаттық талдау жүргізуге мүмкіндік береді.

**Бақылау сұрақтары және тапсырмалар**

1. «Электродтық потенциал» ұғымын түсіндіріңіз.
2. Потенциометрлік әдістің негізіне қандай принцип жатады?
3. Мембраналық электродтың шыны электродтан айырмашылығын сипаттаңыз.
4. Масс-спектрометрлік әдіс кандай физикалық құбылысқа негізделген және оны қандай зерттеулерде қолданады?

**Пайдаланылған әдебиеттер**

1 Муравин Э.А., Ромадина Л.В., Литвинский В.А. Агрохимия – М. Изд. Центр «Академия» 2016

2.Агрохимия (под ред. Минеева В.Г.) - М., 2004

3. Минеев В.Г. История развития агрохимии в России и за рубежом (в 2 томах). – М., 2005

4. Малимбаева А.Ж. Применение удобрений в интенсивном земледелии. Алматы, 2011

5.Русин Г.Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии. – М.: Агропромиздат, 1990. – 303 б.

6.Практикум по агрохимии / под ред. Б.А. Ягодина. – М.: Агропромиздат, 1987. – 512 б.

7.Мансуров З.А., Колесников Б.Я. Химиядағы физикалық зерттеу әдістері. – Алматы: «Қазақ университеті», - 2006. – 307 б.

8.Агрохимические методы исследования почв. – М.: Наука, 1975. – 656 б.

**3.13 15N ауыр изотопының қолданылуы жəне оны масс жəне эмиссионды спектрометрлік əдістермен талдау**

Қазіргі таңда изотопты талдау екі əдіспен жүзеге асады: масс-спектрометрлік жəне эмиссионды-спектрометрлік. Екі жағдайда да бұл элементтің изотопты құрамын талдау үшін ыңғайлы зат - газтектес азот (N2) болып табылады. Агрохимиялық зерттеуде масс-спектрометрлік əдіс кеңінен қолданылады, ол оптикалыққа қарағанда сезімтал. Бұл 15N таңбаланған тыңайтқыштардың бастапқы байытылуын жеңілдетеді, сонымен қатар тəжірибе шығынын азайтады.

Біріккен қосылыстардың изотоптық құрамын өлшеу масс-спектрометрде орындалады. Масс-спектрометрде жақсы нəтиже алу үшін, 1-3 мг азот қажет. Топырақты жəне өсінді үлгілердегі азоттың изотоптық құрамын талдау үшін химиялық талдау жəне изотоптық құрамын зерттеуде қажетті мөлшерде азоты бар үлгісін қолданған пайдалы.

15N құрамын анықтау үшін өсімдік пен топырақтың, изотоптың құрамында басқа белгілі бір қосылыс түрінде кездесетін бұл қосылыстың құрамы химиялық əдіспен анықталады. Себебі изотоптық талдау 15N концентрациясын аналитикалық үлгіде орнықтырады. Топырақты жəне өсінді үлгілерін талдау барысында байытылған, газтектес азотты 15N 2 сатыда алады:

* Талданатын азот қосылыстарын аммонийлі формасымен аммиакқа айдау;
* Аммиакты натрий гипобромидімен тотықтырып азот алу.

NH3 айдау арқылы азот үлгілерінен аммонийлі форма алу. Əдетте N құрамын анықтауда жалпы азотты Кьелдаль əдісі арқылы концентрлі күкірт қышқылы мен селенді өршіткіш ретінде қолдана отырып, үлгілердің ылғал күлденуін жүргізеді. Азоттың ауыр изотопы мөлшері топырақ пен өсінді үлгілерінде нитрат түрінде болуы мүмкін. Бұл жағдайда нитраттарды қайта аммиак қалпына келтіру үшін органикалық заттың тотығуы үшін фенол күкіртті қышқыл қолданылады.

Азоттың жеке қосылыстарының, мысалы аммонийдің, нитраттардың, ақуыз қосылыстарының изотоптық құрамын анықтау үшін, оларды алдын ала бөліп , аммонийлі түрге келтіреді жəне Кьельдальдің микро əдісімен айдайды.

NH3 -ті айдағаннан кейін титрлеп дистилляттағы аммонийлі азоттың құрамын анықтайды, ерітіндіні əлсіз қышқылдық реакцияға жеткізіп, 0,02н Н2SO4 -тің бірнеше тамшысын қосады жəне сулы моншада 1-2 мл-ге дейін буландырады. Аммиакты айдауды буландырудың соңында кристаллданып кететіндіктен 2% бор қышқылында емес, 0,02 н Н2SO4 ерітіндісінде титрлеген дұрыс. Изотопты талдауда сенімді нəтижелер алу үшін буландырылған дистиллятта 1мг/мл -ден кем емес (2-3 мг/мл) аммонийлі азот болуы керек. Буландырылған ерітінділерді құтыға ауыстырып, тығынмен жабады. Изотопты талдау үлгідегі изотоптың құрамын анықтау үшін емес, 15N:14N қатынасын тұрғызатындықтан, буландырылған ерітінділерді құтыға ауыстырғанда, стакандарды немесе кәрлен табақшаларды шаю қажет емес. Ары қарай масс спектрометрда азоттың изотопты құрамын анықтайды.

Азоттың изотопты құрамын анықтау үшін айтарлықтай күрделі арнайы дайындықты қажет ететін дұрыс эксплуатациялы құрылғылар қолданылады. Сондықтан алдағы талдау-аммиактың молекулалық азот пен 15N:14N изотоптарының қатынасын өлшеуді масс-спектрометрдің инженерлі тобы атқарады.

Масс-спектрометр МИ-1305 – бірден бір кең тараған изотопты талдауға арналған сериялық құрылғы. Оның жұмыс істеу принципі - талданатын заттың иондарының массасы m мен электрлік жəне магниттік аудан арқылы өтетін зарядтың e əртүрлі қатынасының кеңістікте жіктелуіне негізделген. Азот молекулалары иондарға электрондық соққы беру арқылы газ көздерінде иондалады. Түзілген иондар үдеу алып, масс-спектрометрдің жіңішке иондық сəулесіне оңды-оптикалық жүйеде шоғырланады. Ионизатор камерасынан өту кезінде, секторлық түрдегі көлденең біртекті магнитті жазыққа орныққан, соңы трапециалы пішінде полюсті электромагниттер туғызатын иондық түйін бір бірінен иондық массасының зарядтық қатынасымен ерекшеленетін иондық сəулелерге ыдырайды. Иондық сəулелер бір мезгілде бір бағыт бойынша фокусталады.

Статикалық біртекті магнитті аудандағы иондардың қозғалысын мына теңдік бойынша анықтайды:

mυ = R∙H∙e; υ = немесе R = ,

мұндағы, υ – иондар қозғалысының жылдамдығы; m – ион массасы; U – үдемелі кернеу; Н – магнитті аудан кернеуі; R – магнитті аудандағы ион қозғалысының траектория қисығының радиусы жəне е – ион заряды.

МИ-1305 масс-спектрометрінде иондардың негізгі траекториясының радиусы тұрақты жəне 200 мм-ге ал, ауытқу бұрышы 60°-қа тең. Анализатор камерасынан өткен ионды сəуле тізбекті электр тогын түзе отырып, ион қабылдағыштың жіңішке саңылауы арқылы коллекторға түседі.

Магнитті ауданның кернеу ұзындығына тəуелді түрде қабылдағыштың коллекторына, массаның зарядқа үлкен немесе кіші қатынасындағы иондар түседі. Магнитті ауданның кернеу ұзындығын өзгерте отырып, барлық иондардың ішінен массасы мен заряд қатынасы қажетті шамадағы иондарды таңдап алуға болады.

Талданатын заттағы берілген изотоптың құрамын өлшеу коллектор тізбегінде тоқ күші арқылы анықталады (əдетте 10-14-10-9 ампер аралығында). Талданатын заттағы берілген изотоптың құрамдас бөлігі - коллектор тізбегіндегі тоқ күші болып табылады (10-14-10-9 ампер аралығында). Масс-спектрометрдегі кіші токтар желілік сипаттамасымен тікелей ток күшейткіші арқылы алдын-ала күшейтуден кейін өлшенеді. Газ молекулаларымен соқтығысқанда талданатын иондарының айтарлықтай дисперсиялануын болдырмау үшін, иондық сәуленің өтетін камерасындағы қалдық қысым 2 ∙ 10-7 мм сынап бағанасынан аспауы керек.

Құрылғы екі бөліктен тұрады: аналитикалық (вакуум) және өлшеу. Талдау бөлімі болат жақтауға орнатылған. Онда орнатылған тақтаның төменгі бөлігінде: анализатор, камера көзі, қабылдағыш иондар мен бұқаралық сандар, эвакуатор көрсеткіші мен электрометриялық каскад, вакуумды аулағыштар DУ-24 вентель және диффузиялық сорғылар, штепсель коннекторлар, терминал блоктар, су салқындатқыш кран жүйесі, клапаны бар тақталар бар. Төменнен плитаға алдынғы-вакуумдық тұзақ, алдыңғы вакуумдық балон және ылғалтартқыш қосылған. Жақтаудың төменгі бөлігінде вакуумдық сорғы, гидроэлемент, орналасқыш щит орнатылады. Жақтаудың жоғарғы бөлігінде қысымның өлшеу блогы және қабылдау жүйесіндегі ВT-2A вакууметр орналасқан.

Масс-спектрометрлік өлшеу кезінде келесідей өзгерістер жүзеге асады: иондардың өзгеруі және күшеюі, зерттелетін заттың массалық сандарының индикациясы, ион көздерінің электрэнергиясы, электронды эмиссия тоғының реттелуі, тездеткіш, тартқыш және кернеудің пайда болуы, электрлі және вакуумдық блоктау, электромагниттік көзі, электрлі сигнализация және т.б. иондық токтардың өзгеруі жəне күшеюі жүзеге асады. Блоктардың алдыңғы тақталарында өлшеу құралдары орнатылған. Олар EПП-09 электронды потенциометр өлшеу торының ортасына қойылған.

Масс-спектрометрдің барлық блоктары 5 тәуелсіз арнаға бөлінеді: иондық ток өлшеу арнасы, электр магнитiн беру арнасы, ион көзін беру арнасы, масс-сандық көрсеткіш арнасы, қысым өлшеу арнасы және вакуумдық блоктау.

Масс-спектрометрдің қуаты 220/380 Вт ауыспалы ток желісінен ферро-резонанстық тұрақтандырғыштар арқылы жүзеге асырылады. Құрылғыны жұмысқа дайындау келесідей жүзеге асады.

Ол анализатор камерасында жоғары вакуумда жұмыс істейді. Алдын ала вакуум вакуумдық сорғымен, жоғары вакууммен - сынап диффузиялық сорғылар арқылы жүзеге асырылады. Анализатор камерасындағы қысым 2.10-7 мм-ден аспауы керек. Алайда, тіпті ең жоғары вакуум жағдайында масс-спектрометрде газдың белгілі бір мөлшерін анықтайды. Ең жоғары биіктікке 18 масса сәйкес келеді. Оның пайда болуы судың иондарымен байланысты (Н21О16)+. Жоғары қарқындылықтың тағы бір шыңы 28 массасы бар көміртек тотығының иондарына () сәйкес келеді. Су және көміртек тотығы қалдық газдардың әдеттегі құрамдас бөлігі болып табылады және масс-спектрометрдің үстіңгі қабатында бастапқы шыңдар болуы мүмкін.

Бұдан басқа, төменгі қарқындылық шыңдары анықталады, оның пайда болуы анализатор камерасының тазалығына байланысты. Барлық параметрлерді таңдағаннан кейін, егер екінші күшейткіштің қалдық шыңдарын (ең сезімтал болса) талдау кезінде азот шыңдарының қарқындылығының 1% -нан аспайтын және м / е = 29 <0,01 Вт болса, құрылғы азотты талдау жарамсыз деп есептелуі мүмкін; атмосфералық азоттың изотоптық құрамын талдау кезінде салыстырмалы бірлік 130-дан төмен емес (әдетте ара қатынасы 133) м / е = 28 <0,25 және м / е = 28-ден м / е = 29 В ара қатынасы. 6Барлық жұмыс түрлеріне қолайлы бірыңғай қабылдау жүйесі жоқ.

Әрбір зертхана бұл жұмыс түрімен айналысады, белгілі бір табиғатты зерттеу үшін масс-спектрометрге қосыла алатын бірқатар құрылғыларды жинақтайды.

Азоттың изотопты талдауы үшін ТСХА Агрохимия кафедрасында газ тектес азотты масс-спектрометрге тікелей ауыстыру жүйесін әзірледі. Изотоптық талдау үшін үлгілерді дайындауда көп саты жоғалып, еңбек өнімділігі жақсарды, талдаудың сапасы жақсарды. Кіру жүйесі вакуумдық сорғылардан тұрады, жоғары вакуумды, реакциялық ыдыстардың вакуумдық крандарын, сорғыту жүйесі мен сорғыны, DOU-25 клапанымен және вакуумды калибрмен байланыстырылған LT-26 монометрлік шамымен қамтамасыз ететін абсорбциялық сорғыдан тұрады.

Азот үлгілерін масс-спектрометрге дайындау және натрий гипобромитін дайындау. 15N концентрациясын анықтауға арналған ыңғайлы газ - бұл азот. Оны арнайы жағдайларды қоспағанда, изотоптық коэффициенттерді анықтау үшін үнемі қолданылады.

15N изотопының концентрациясын анықтауға арналған үлгілерді дайындау 2 кезеңнен тұрады:

1) бастапқы материалдағы азоттың аммиакқа айналуы;

2) соңғы элементтің азотқа тотығуы.

Талдауға кем дегенде 1 мг үлгідегі азоттың мөлшері бар аммоний сульфаты түріндегі үлгісі алынады. Үлгі 2-3 мл көлемінде буланып, соңында аздап қышқылдық реакция болуы керек. Аммиак мөлшері реакцияға сәйкес гипобромат арқылы азотқа тотықтырылуы мүмкін: 2NH3 + 3NaBrO = N2 + 3H2O + 3NaBr.

*Гипобромиттің ерітіндісін дайындау.* 200 г NaOH 300 мл суда ериді, көлемнің жартысы мұзбен салқындатылған және шамамен 60 мл бром қосылған 10 минут бойы күшті араластырумен қосылады. Содан кейін қалған NaOH ерітіндіге құйылады. Егер гипобромит 0 ° C температурада сақталса, ол бірнеше ай бойы белсенді күйінде қалады. Дайындалудан кейін алғашқы бірнеше күн ішінде түсетін тұнба сүзіледі; Бұл концентрацияның 1 мл гипобромитті ерітіндісі 10-дан 12 мг аммиак элементтік азотына тотықтырады.

Гипобромит аммиакпен әрекеттескен кезде оттегі босатылуы мүмкін. Бұған жол бермеу үшін гипобромит ерітіндісіне 2-3 мл 0,2% калий йодиді ерітіндісі қосылады.

*Азот изотоптарын талдау әдістемесі.* Мұқият жуылған ыдысқа 1 мл гипобромит ерітіндісін енгізіңіз және 1 мл тазартылған суды құяды. Барлық вакуумды - шкафтарға май жағылып, мұқият сүртіледі. Бұрғылау сорғысы жүйесінің тұзағы, реакциялық ыдыстың алынбалы тұзағы, сіңіру сорғы сұйық азотпен дуарға салынған. Реакция ыдысы мен қабылдау жүйесі алдын-ала вакуумдық сорғымен көшіріледі. Қысым 5 ∙ мм с.б жеткен кезде, РТ.ст. жүйеде сіңіру сорғышын қосуға болады. 2-3 минуттан кейін сіңіріп алу жүйесі абсорбция сорғысынан ажыратылады.

Барлық шкафтарды вакуумды майлағышпен майлап, мұқият сүртеді. Форнасос сорғысы жүйесінің тұрағы, реакциялық кеуектің алынбалы тұзағын және сіңіруші насосты сұйық азоты бар дьюарға салады. Реакциялық түтікшені және өткізгіш жүйені форвакуумды насоспен сорғылап алады. Қысым 5∙103 мм с.б. жеткенде, жүйеге сіңіргіш насосты қосуға болады. 2-3 минуттан кейін өткізгіш жүйені насостан өшіреді. Реакциялық кеуекті шлиф бойынша бұрып, зерттелетін үлгіге гипобромит қосады. Егер реакция жай жүрсе, (вакууметр көрсеткіші бойынша анықтауға болады), реакциялық түтікшені ыстық ауамен жылыту керек (шаш кептіргіш). Электромагниттік тоқты өзгерту арқылы (шкалада 0,3 Вт), массасы 28 қалдық шыңды тауып (индикатордың массалық саны көрсеткішіне сәйкес), күшейткішті 30 Вт шкаласына ауыстырады. Ары қарай ДУ-2 тетігін ақырын ашып, үлгінің жіберу қарқындылығын 20-25 Вт-қа дейін ауыстырады.

Талдау камерасындағы қысым 5∙10-7–ден жоғары болмауы керек, ал ион көздерінде 5∙10-6 мм с.б. аспайды. Оттегіге сәйкес 32 массаны анықтайды. Осы шыңның қарқындылығын өлшеп, сол бойынша шкала басына жылжыта отырып, шыңдардың қарқындылығын 30, 29, 28 массаларға сәйкес орнатады.

Өлшеуді кем дегенде 3 рет жүргізеді. Егер үлгінің жіберілуі тұрақты болса, біріншілік және екіншілік өлшемдер көрсеткіштері бірдей және үшіншілік өлшемді қажет етпейді. Кран мен шлифы бар вакуумдық жүйеде, реакциялық түтікшенің және жіберуші жүйедегі үлгінің тазалығын мұқият бақылау қажет. Тіпті аз мөлшердегі атмосфераның өткізгіш жүйедегі үлгіге өтуі, азоттың араласуына және ондағы зерттелетін үлгідегі изотоп концентрациясының өзгеруіне алып келеді. 28 және 29 массалық ионды тудыратын СО болуы жарамсыз ). Азотты СО- СО2 және О2-ден тазалау маңызды. Олардың азотта болуын 44 және 32 шыңдарымен анықтауға болады.

Өлшеу соңында ДУ-2 тетігін және реакциялық түтікшені, жиналмалы тұзақшаны жабады. Реакция ыдысын және алынбалы тұзақты шығару қажет. Өткізгіш жүйені атмосфералық ауамен жауып, анықтауға келесі үлгіні дайындайды.

Зерттеуге қажет үлгімен алынған бастапқы азотты тыңайтқыштың зерттеу үшін тәжірибелік үлгімен бірге алынған құрамын талдау қажет. Масс-спектрометрде талдауға үлгі дайындау кезінде қателіктер болдырмау үшін, келесі шарттарды орындау қажет:

* Химиялық әдістерді таңдау азоттың изотопты құрамын анықтауға кедергі жасайтын қоспалардың болмауын қадағалау қажет (метиламин, диметиламин, аминқышқыл, СО және т.б.)
* Топырақтың жеке азотқұрамдас қосылыстары қосылған изотоппен әртүрлі байытылуы мүмкін. Мысалы: азотты органикалық қосылыстарға қарағанда азот нитраты немесе ауыспалы аммоний жоғары байытуға ие болады. Сондықтан топырақ құрамында азотты тыңайтқыштың болуын анықтау үшін, алдымен минералды азотты топырақ құрамынан толығымен жуу керек. Талданатын үлгінің орташа бөлігін анықтау үшін, топырақтың өлшемін мұқият өлшеп алады.
* Азот изотопымен ластанған дистилятты қондырғылардағы ластануды аммоний хлориді немесе аммоний сульфатынан аммиакты айдап, ары қарай изотоп құрамынан оны талдау арқылы байқайды. Азоттың ауыр изотопымен аммиакты айдау жолы арқылы SO4 немесе NH4Cl-ден кезекті талдауы арқылы оның изотоптық құрамы арқылы дистилдеу құрылғылардың ластануын қадағалау. Егер атомдық үлес 0,37-ден жоғары болса, онда құрылғыны тазалау керек (су буымен немесе спиртпен дистилдеу)
* Айдауда қолданатын реактивтер азоттың қосылыстардан ластануынан тексерілуі қажет. Өйткені талдау барысында ол элементарлы азотқа ауысып, зерттелетін үлгідегі меченді азоттың сұйылуына алып келеді.
* Дистиллятты булауды NH3-ты ластайтын және тазалауға қиын келетін шыны ыдыста емес, фарфорлы ыдыста жүргізген дұрыс.

*Талдаудың нәтижелерін есептеу.* 15N атомдық үлесін 28 және 29 қарқындылығы шыңдарын ескеріле отырып мына формула бойынша есептейді:

15N = ,

мұндағы, R - қарқындылық шыңдарының 28-ден 29 дейінгі қатынасы.

15N 5% -дан жоғары концентрациясында 30 массалық шыңның қарқындылығын өлшейді, содан кейін атомдық үлесі мына формула бойынша есептеледі:

15N = ∙100 ,

мұндағы, 14N14N - 28 массалы шыңның қарқындылығы; 14N15N - 29 массалы шыңның қарқындылығы; 15N15N - 30 массаның қарқындылығы.

Белгіленген атомдар әдісі химиялық және биохимиялық үдерістердегі изотоптық индикатордың қасиетін және тасымалдаушы изотоптың сәйкестігін болжауға негізделген. Сондықтан индикатор изотопының жолын іздестіру арқылы тасымалдаушы изотоптың қасиетін бағалауға болады, бұл жағдайда азот тыңайтқыштары қарастырылған. Өсімдіктер мен топырақ тыңайтқыштарының абсолютті мөлшері изотоптық теңдеуімен есептеледі:

У =

мұндағы, У - өсімдіктерде (мг /ыдыс) немесе топырақта (мг / ыдыс немесе мг / кг) тыңайтқыш азоттың көлемі; x - өсімдіктерде (мг / ыдыс) немесе топырақта азоттың жалпы мөлшері (мг / ыдыс немесе мг / кг); α - топырақта немесе өсімдік азотында 15N атомдық үлесінің шығыны; A - азот тыңайтқыштарында 15N атомдық үлгісінің шығыны.

Атомдық үлестің шығыны - 15N үлгісінің байытуы мен 15N табиғи үлесі (0,36-0,38%) арасындағы айырмашылық болып табылады, ол бос үлгіде анықталады.

Мысалы, азотты тыңайтқышты пайдалану коэффициенті өсімдік тәжірибесінде арпа арқылы қалай есептелетінін қарастырайық. 15,37% бастапқы байытуы бар 300 мг / ыдыс азот тыңайтқыштары қосылған, астық егістігі - 15 г / ыдыс, сабан массасы - 30 г / ыдыс, астықтағы азот мөлшері - 2%, сабанда - 0,5%, астықтың 15N азотын байыту - 6,67%, сабанның 15N азотын байыту - 3,87%, 15N бос үлгіні байыту - 0,37%.

* Азоттың шығымы: астықпен - (2000 мг 15 г) / (100 г) = 300 мг / ыдыс, сабанмен (500 ∙ 30) / 100 = 150 мг / ыдыс.
* Тыңайтқыштағы 15N атомдық пайызы артық мөлшері: - 15,37-0,37 = 15,0%, астықта - 6,67-0,37 = 6,3%, сабанда - 3,87-0,37 = 3,5%.
* Азоттық тыңайтқыштар шығымы: астықпен (300 ∙ 6 ∙ 3) / 15 = 126 (мг / ыдыс), сабанмен - (150 ∙ 3,5) / 15 = 35 (мг / ыдыс), өсімдіктермен 126 + 35 = 161 мг / ыдыс).
* Арпа арқылы азот тыңайтқышын қолдану коэффициенті:

K = (161-100) / 300 = 53,7%

Сол сияқты топырақта, минералды және органикалық қосылыстардағы тыңайтқыштардың азот мөлшері есептеледі. Зерттелетін 15N қосылыстарын қолдану зерттеулерде енгізілген азотты қадағалауға мүмкіндік береді, мысалы, нитрификация мен денитрификация үдерістері, осы үдерістер кезінде қалыптасқан аралық өнімдердің топырағындағы өзгерістер, мысалы, нитриттер мен гидроксиламин топырағындағы өзгерістер орын алады.

Өнеркәсіп 15N гидроксиламині - 15NH2(OH)2 және натрий нитриті Na15NO2 түрінде шығарады. Белгіленген тұздардан зертханалық жағдайларда азот оксидтерін алуға болады, олар топырақпен жабық герметикалық ыдыстардың атмосферасына енгізіледі, олардың өзгеруін қадағалауға болады.

Азотты өнімдер түрінде азоттық тыңайтқыштардың шығыны газ хроматографияда масс-спектрометр көмегімен тазартқыш жүйе арқылы топырақтан (N2, N2O, NO, NO2) бөлінген газдарды ескере отырып анықтайды.

**3.14 Хроматография**

*Теориялық негіздері*. 1903 жылы Цвет.М.С алғашқы рет хроматографияның принциптерін анықтады (грек. "хромо"-түс,""графо"-жазамын) және жасыл өсімдіктерден пигменттерді бөлу әдісін жасады. Хроматографиялық талдау үшін - милиграммның ондық үлесі немесе, тіпті, микрограмм және микрограмның үлесінен тұратын заттардың өте аз мөлшері керек. Хроматографияның, заттарды бөлінудің басқа әдістерінен маңызды артықшылығы- оны қолдану кезінде заттардың ешқандай химиялық өзгеріске ұшырамауында. Хроматографиялық әдіс күрделі қоспаларды бөлуге және талдауға, заттарды керексіз қоспалардан тазартуға, концентраттауға және анықтауға мүмкіндік береді.

Хроматографиялық әдістің қарапайым үдерісінің механизмі бойынша бөлінуін, бөлінуде жүретін жүйелердің агрегатты күйін және үдерістің сипаты 7-суретте берілген.

Заттардың хроматографиялық бөлінуі, қоспа бөліктерінің әртүрлі сіңірілуі әсерінен, екі араласпайтын сұйық фазалардың арасындағы қоспа компоненттерінің әртүрлі бөлу және түзілетін тұнбалардың әртүрлі ерігіштігі әсерінен орын алады. Хроматографияның 4 түрі бар: 1) адсорбциялы; 2) ион алмасушы; 3) бөлу; 4) шөгу.

Адсорбциялық хроматография- берілген немесе басқа сорбенттегі адсорбцияға (селективті адсорбция) компоненттердің әртүрлі қабілеттерін негіздейді. Бағанадағы заттардың адсорбция және десорбциялануы молекулааралық күштердің әсерінен жүреді.

Хроматография

**агрегатты құрамы бойынша**

Газды

Сұйықтықты

Газды-сұйықты

**бөлу механизмі бойынша**

Адсорбциялы

Бөлу

Ион алмасушы

Шөгуші, тотығу-тотықсызданушы, адсорбциялық кешентүзуші

**үдеріске енгізу жағдайы**

**бойынша**

Жазықтық (қағазды, жұқа қабатты)

Капиллярлы

Бағаналы

**7-сурет.** Хроматографиялық әдістің классификациясы

Ион алмасушы хроматография - алмасу адсорбциясына, яғни хроматографиялық ерітіндінің құрамындағы иондарға негізделеді, ион алмастырғышты құрайтын жылжығыш иондардың эквивалентті мөлшерімен алмасады. Бұл жағдайда хроматограмма, хроматографиялық ерітіндінің иондарын алмастырудың әртүрлі қабілеті нәтижесінде пайда болады. Ион алмасудың реакциясы қайтымды.

Бөлу хроматографиясы - екі араласпайтын ерітіндінің арасындағы еріген заттың таралуына негізделген. Демек, бөлу хроматографиясында екі араласпайтын сұйықтықтың- жылжитын және жылжымайтын ерітінділер арасындағы хроматографиялық заттардың бөлу коэффиценттерінің айырмашылығы қолданады. Бөлу коэффицентінің айырмашылығы- қоспа компоненттерінің біркелкі емес жылдамдығын анықтайды, сондықтан, соңында қоспа компоненттерінің бөлек аймақтарынан тұратын хроматограмма түзіледі.

Шөгу хроматографиясы - аз еритін қосылыстардың ілеспелі шөгілуіне негізделеді. Сай келетін тұндырғышпен араластырылған талданатын ерітіндіні тасымалдаушы арқылы өткізгенде, шөгу хроматограммасы пайда болады, түзілетін шөгіндінің кеңістіктік таралуы бағананың бойымен жоғарыдан төмен қарай ерігіштігінің өсуімен жүзеге асады.

Хроматографияның барлық түрлеріне - қарапайым үдерістерді бірнеше рет қайталау, мысалы: сорбция -десорбциялық, экстракция-реэкстракциялық және т.б. ерекшелігі тән. Бұл химиялық қасиеттері жақын элементтерді бөлу үшін хроматографиялық әдістердің жоғары тиімділігін нақтылайды.

*Санды, қағазды және жұқа қабатты хроматография.* Қағазды және жұқа қабатты хроматографияны қоспаны сандық талдау үшін қолдануға болады. Ол үшін бастапқы сызыққа белгілі концентрациясындағы ерітінді үлгісінің көлемін дақ немесе жолақ түрінде енгізеді. Ерітіндіні енгізу микротамшуыр, микрошприцтер немесе арнайы құрылғылар арқылы жүргізіледі. Үлгіні енгізгенде құрамында анықталатын заттың (сандық талдаудың әдістемесіне байланысты) 20-500 мкг мөлшері болуына назар аударылады.

Содан кейін дақтан немесе жолақтан алынған затты хроматографиялайды және сандық талдайды. Үлгі компоненттерін анықтауда бірнеше әдістер қолданылады:

1) хроматограммадан алынған аудан бойынша;

2) хроматограммадағы ауданның физикалық және физикалық-химиялық қасиетін өлшеу арқылы;

3) талданатын экстракт және сәйкес ерітінді ауданын экстрактілеу бойынша.

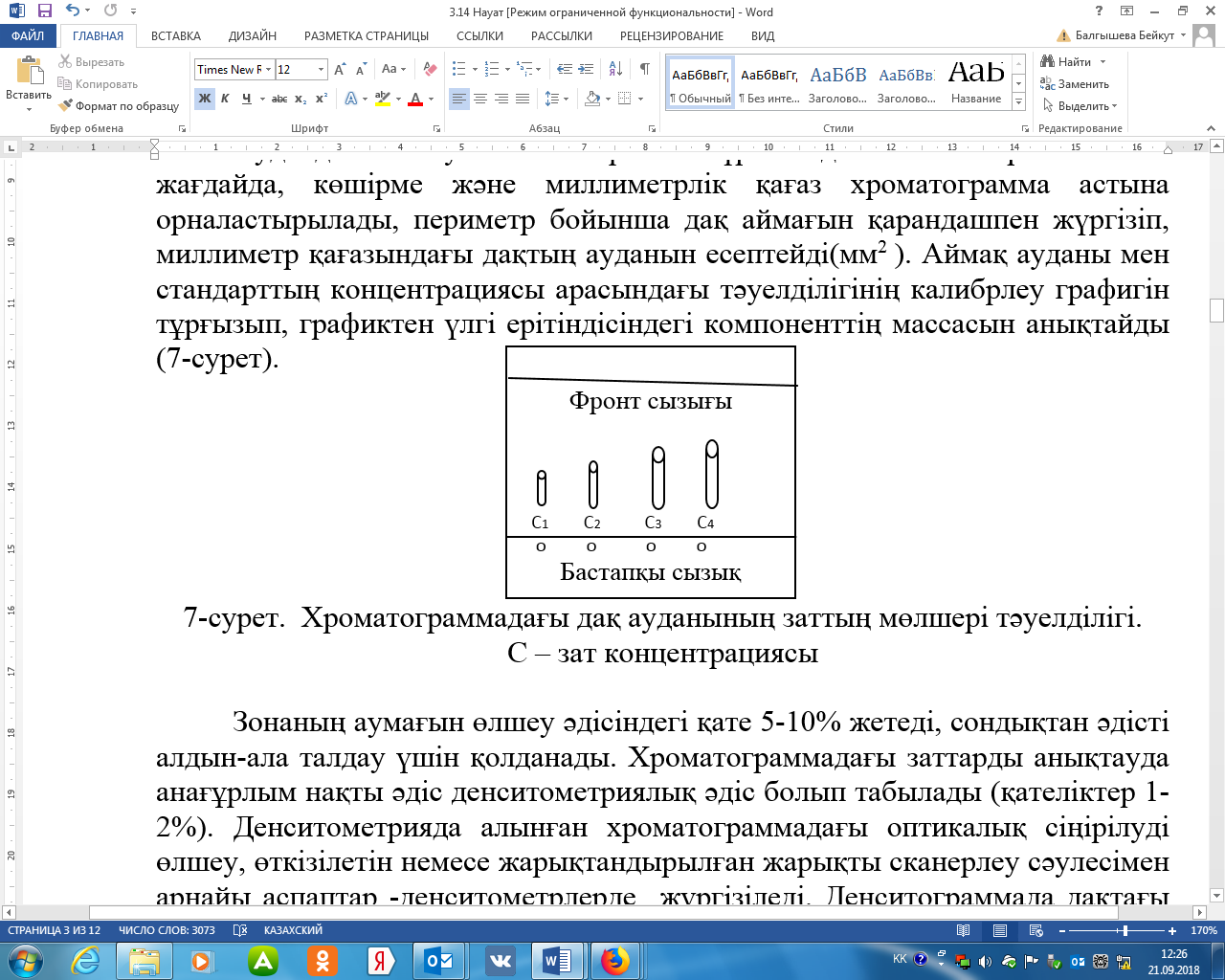
Аймақ (зона) ауданын анықтау адсорбент пен қағаз қабатын затпен қанықтыру құбылысына негізделеді. Адсорбенттің әрбір түрі белгілі сыйымдылыққа ие және белгілі бір зат мөлшерінен асатын бірлік массасын адсорбциялай алмайды. Хроматография кезінде заттың адсорбцияланбаған бөлігі қозғалмалы фазаға өтіп және адсорбенттің бос бөліктеріне орналасады. Зат хроматограммада оның массасына пропорционал болатын аумақта бөлінеді. Зат массасымен q дақ ауданының S өзара тәуелділігі хроматограммада төмендегідей логарифмдік функцияны береді:



мұндағы, ɑ және b – коэффициенттер.

Бұл тәуелділік 1-ден 80-100 мкг аралықтағы зат мөлшері үшін сызықты. Мұндай әдісте үлкен қателіктер болмау үшін стандартты ерітіндіні қолданады, стандартты әр түрлі құрамды дақтар сериясын алу үшін анықталатын көлемді микротамшуырмен хроматограммаға енгізеді. Осы хроматограммаға үлгінің анықталған көлемін енгізеді. Хроматографияны жүзеге асыру үшін, хроматограмманы реактив ерітіндісімен өңдеп, содан соң кептіреді.

Ауданды өлшеу планиметрмен жүргізіледі. Планиметр болмаған жағдайда, көшірме және миллиметрлік қағаз хроматограмма астына орналастырылады, периметр бойынша дақ аймағын қарандашпен жүргізіп, миллиметр қағазындағы дақтың ауданын есептейді(мм2 ). Аймақ ауданы мен стандарттың концентрациясы арасындағы тәуелділігінің сәйкестендіру графигін тұрғызып, графиктен үлгі ерітіндісіндегі компоненттің массасын анықтайды (8-сурет).



8-сурет**.** Хроматограммадағы дақ ауданының зат мөлшеріне тәуелділігі.

С – зат концентрациясы

Зонаның ауданын өлшеу әдісіндегі қате 5-10% - ға жетеді, сондықтан әдісті алдын-ала талдау үшін қолданады. Хроматограммадағы заттарды анықтауда анағұрлым нақты әдіс денситометриялық әдіс болып табылады (қателіктер 1-2%). Хроматограммадағы оптикалық сіңірілуді өлшеу, өткізілетін жарықты сканерлеу - денситометрлерде жүргізіледі. Денситограммада дақтағы заттың құрамына пропорционалды ауданның шыңдары алынады. Стандарттар бойынша сәйкестендіру графигін құрастыру арқылы, компонент ауданының шыңы өлшенеді және графиктен оның үлгідегі массасы анықталады.

Сай келетін еріткішпен аймақтарда компоненттерді экстракциялау әдісі кеңінен қолданылады. Бұл тәсілде хроматограммаға стандартты ерітінді мен үлгі ерітіндісі енгізіледі. Стандарт аймағын детектрлеу арқылы хроматограмманы өңдейді, үлгі компоненті бар аймақтағы хроматограмманың бір бөлігін кесіп алып, оны сай келетін еріткішпен экстракциялайды. Алынған ерітінді жоғары сезімталдыққа ие аспаптық әдіспен талдайды. Көп жағдайда спектрофотометрлік және фотоколориметрлік әдістер қолданылады. Егер зат түссіз болса немесе ультракүлгін аймағында сіңірілмесе, қарқынды сіңіретін зат туындысын алынатындай экстрактпен фотометрлік реакцияны жүргізеді.

Хроматография кезінде нашар бөлінетін заттардың қоспаларын бөлу үшін (бір-біріне перпендикуляр «А» және «В» бағыты бойынша) екі өлшемді хроматография принципіне негізделген айдау әдісі қолданылады. Бұл жағдайда «А» бағыты бойынша айдауды бір ғана жылжитын еріткішпен жүзеге асырады, ал кептіруден кейін «В» бағытта айдауды басқа еріткішпен немесе басқа рН шамасына ие еріткішпен жүргізеді. Екі өлшемді хроматография принципі бойынша амин қышқылдарын айдаудың мысалы 9-суретте көрсетілген.

В

02

05

06

08

012

01  
 02  
 04  
 05  
 03  
 07  
 06   
 08   
 010  
 09   
 013   
 011

а б

А в

02  
 05

06  
 08  
 09

013  
 012  
 011

01  
 02  
 04  
 05  
 03

06  
 08  
 09  
 012

в г

**9-сурет.** Силикагельдің жұқа қабатындағы аминқышқылының екіөлшемді хроматограммасы: а-аминқышқылдарының куәгері; б- балғын еттің сүзіндісі; в- балғындылығы күмәнді еттің сүзіндісі; г- сүр еттің сүзіндісі: 1-фенилаламин;2-лейцин;3-метионин;4-тирозин;5-валин;6-аланин;7-пролин;8-глицин;9-серин;10-гистидин;11-глутоамин қышқылы;12-аспарагин қышқылы;13-аргинин-лезин.

Қағаз және жұқа қабатты сандық хроматография талдаудың басқа әдістерімен салыстырғанда жоғары сезімталдыққа ие. Бұл әдіспен 10-20 мкг затты 5-7% дәлдікпен анықтауға болады.

Хроматограммадағы заттарды спектрофотоденситометриялық және флуориметрлік анықтау әдісі даму үстінде. Бірінші жағдайда, монохроматтық жарықта зат сіңірілуін өлшейтін арнайы спектрофотоденситометрлер пайдаланылады, екінші жағдайда, хроматограмманы УК сәулесімен сәулелендіру кезіндегі, дақтың флуоресценциясы өлшенеді.

*Газды хроматография***.** Ең маңызды хроматографиялық әдістер- газды-адсорбциялық және газды-сұйықты болып табылады. Газ хроматографиясында талданатын қоспаның компоненттері газ тәріздес және қатты немесе сұйық фазалар арасында бөлінеді. Газды хроматографияны орнатуда қатты инертті кеуекті тасымалдаушы пайдаланылады, газды-сұйықты хроматографияда ол сұйық фазаның жұқа қабатымен қапталған. Сұйық немесе қатты фазалар жылжымайды. Жылжымалы фаза ретінде құрамында талданатын үлгісі бар, тасымалдаушы газ қызмет атқарады.

Газ хроматографиясын орындау барысында белгілі температураға дейін қыздырылған газ тасымалдаушылардың ағынына талданатын үлгіні енгізеді. Үлгідегі заттар буланады және газ ағынымен, қозғалмайтын фазамен бірге термостатталған бағанаға түседі. Бағанада абсорбция және десорбцияның көптеген үдерістері немесе газ тәрізді зат қоспаларының сұйық қабыршақта бөлінуі және еруі өтеді. Күрделі қоспаның бөлінуі талданған заттың фазалар арасында бөлінуіне немесе адсорбция коэффицентіне тәуелді. Бағанадан шығар кезде қоспа газ ағынымен детекторға түсетін жеке заттарға бөлінеді.

Кез-келген газды хромотограф 1- газ-тасымалдаушы ағынның тұрақты көзінен, 2-газ ағынын ретеушіден, 3-талданған үлгінің мөлшерлі енгізуіне арналған дозалық қондырғыдан, 4-термостатталған хромотографиялық бағаналардан, 5-детектордан, 6- өздігінен жазу құралынан, 7- бағаналарды қыздыратын блоктан және кейбір жағдайларда бөлінгеннен кейін қоспа компоненттерін жинауға қажетті қондырғыдан тұрады.

Газ-тасымалдаушы газ баллонынан редуктор арқылы беріледі. Газ-тасымалдаушы шығынын арнайы шығынды-ротаметрмен анықтайды. Газды ылғал және басқа қоспалардан тазарту үшін силикагель, кальций хлоридімен толтырылған, V- тәрізді түтік немесе шыны сауыттар (склянки) қолданылады. Оны мөлшерлегіш (дозатор) алдында орналастырады. Үлгіні мөлшерлендіріп және мөлшерленгішпен бірге хроматографка енгізеді. Зертханалық тәжірибеде арнайы шприцтерді қолданады. Үлкен көлемді газ үлгісін енгізу үшін бюретканы және кесетін ілмекті қолданады. Хроматограф үлгінің газ-тасымалдаушымен араласуын немесе оның булануын қамтамасыз ететін артықшылыққа ие. Газ-тасымалдаушы ағыны үлгімен бірге бағанаға түседі. Газды хромотографияда диаметрі 2-ден 12-45мм-ге дейін, ұзындығы 2-20м термостатталған түзу, U-тәрізді және спиральді бағаналар қолданылады. Бағаналарды шыны, жез, болат және мыстан жасайды. Бағананы термостаттау кезіндегі, бағананың сорбентпен толық, бірқалыпты және тұрақты температурада толтырылуы өте үлкен мәнге ие.

Детектор-газды хромотографтың маңызды бөлігі. Ол өнім шығымы кезінде газ құрамының өзгерісіне әсер етіп және бұл мәліметтерді тіркейтін қондырғыға жібереді. Детектор интегралды және дифференциалды болып бөлінеді. Интегралды детектордың сигналы газ ағынындағы заттың толық массасына пропоционалды. Таза газ-тасымалдаушы детектор арқылы өткенде таспада көлденең сызық жазылады, егер детектор арқылы қоспа компоненттері өтсе, сатыларды сыза отырып, өздігінен жазу құралы жылжиды. Осылайша, интегралды детектор көмегімен алынған хромотограмма биіктігі масса компонентіне пропоционалды болатын, берілген сатыға сай келетін, сатылардан тұрады.

Хроматографтарда жиі жағдайда, әртүрлі сигналды тіркейтін дифференциалды детектор қолданылады. Дифференциалды детектордың жұмысы негізделген:

1) жылжымалы фаза және анықталатын компоненттердің жылуөткізгіштіктерінің айырмашылығына (термокондуктометриялық детектор-катарометр);

2) талданатын қоспа компоненттерінің иондану кезіндегі электр өткізгіштігінің өзгерісіне (иондану детекторлары);

3) газ және үлгі тығыздықтарының әртүрлігіне (денситометрлік детектор);

4) монохроматтық жарықта жұтылуды өлшеуге (спектрометрлік детекторлар)

Кейде газды хромотографты масс-спектормен біріктіріп, заттың детекторы ретінде қолданады.

Катарометрде газ ағынында орналасқан қыздырылған сымдардағы электр қарсылығын өлшейді. Сымның температурасы және оның қарсылығы газ ағынында орналасқан элиюрлеуші заттың концентрациясына тәуелді өзгереді. Катарометр әмбебап, бірақ сезімталдығы аз (10-2-10-3%).

Катарометрге қарағанда иондану детекторлары сезімтал келеді. Олардың әрекет ету принципі ток күшін өлшеуге негізделген. Ионизациялық заттың жалынында орналасқан, электродтардың арасында туындайтын, ток күшін өлшеуге негізделген жалынды-иондану детекторлары кең тараған. Электродтарға кернеу түседі. Иондар жалыны пайда болуынан, иондану тогы туындайды. Электронды-ұстағыш детекторлар жоғары сезімталдылыққа ие.

Сезімталдылықты көрсететін немесе жазылатын милливольтметр және потенциометрлер детектордан түсетін импульстерді жазу немесе өлшеу үшін қолданылады. Сигналды тіркеу арқылы, детектор сигналымен мен газ-тасымалдаушы көлемін (V) байланыстыратын немесе оның сорбциялық бағанадан өту уақытын (τ) көрсететін график алады. Бұл графикті хроматограмма деп атайды. Хроматограммада анализденетін үлгінің әр компонентіне сәйкес шың болады.

Үлгіні енгізгеннен бастап шыңдарды жазу сәтіне дейінгі уақытты берілген затты ұстау уақыты деп атайды. Сонымен қатар бағанадан затты жоюға қажетті жылжымалы фазаның толық көлемі-ұстау көлемі қолданылады. Ұстау уақыты мен ұстау көлемі-заттардың сапалық қасиеттері. Сандық талдау хроматограммалар көмегімен, заттың массасына пропорционалды биіктікпен немесе шың ауданымен жүргізіледі.

Хроматографияда газ-тасымалдаушылар ретінде: азот, көміртек диоксиді, гелий, аргон, сутек сияқты зат буларымен әрекеттеспейтін инертті газдар қолданылады. Газ тасымалдаушыларды таңдау кезінде детектор түрін ескереді. Егер катарометрді қолданса, детекторға жоғары сезімталдылықты қамтамасыз ететін, жоғары жылусыйымдылықты газдар (гелий және сутек) қолданылады.

Газ тасымалдаушыны хроматографқа берер алдында оны кептіреді және басқа қоспалардан тазартады. Газды-қатты хроматографияда адсорбенттер ұсақ кеуекті бетке және белгілі дисперстілік деңгейіне ие болу керек. 0,1-0,5 мм адсорбент дәнегіне сай келетін өлшем болып табылады. Әдетте адсорбенттер ретінде кеуектілігі 300-600 м2/г силикагель, 700-1000 м2/г белсендірілген көмір, 100-300 м2/г алюминий оксиді қолданылады. Адсорбенттерді арнайы дайындайды және тазалайды. Силикагелді қышқылдан тазарту үшін NaOH ерітіндісімен өңдейді және 400-500o C температурада кептіреді. Алюминий оксидін, табиғи және жасанды силикаттар және алюмосиликаттарды қоспалардан ажырату үшін жуып, кептіреді.

Газды-сұйықты хроматографияда сұйық фаза қатты тасымалдаушыда орналасады. Нақты бөлінуге кедергі жасайтын (ұсақ кеуектерге сұйық фаза бөліктерінің өтуі) қатты тасымалдаушылар аз (микро) кеуектілікке (20м 2/г) ие болу керек. Қатты тасымалдаушылар ретінде әртүрлі модифицирленген кремнезмдерді пайдалану ыңғайлы саналады. Мысалы, хроматонды кремнийді кальцийлеу әдісімен алып, кейін одан диаметрі 0,1-0,2 мм түйіршіктер жасайды ал, кизельгурден хезасорбты, силикаттан сферохромды алады. Кейде тасымалдаушылар ретінде жуылған және сәйкес әдіспен өңделген, күйдіріліп бөлшектелген саз (кірпіш) қолданылады.

Жылжымайтын сұйық фазалар ретінде көптеген сұйықтықтар қолданылады. Олар қоспа компоненттеріне, тасымалдаушыға қатысты инертті, термиялық берік, тұтқырлығы және ұшқыштығы аз, газ қоспасымен анықталатын компоненттерге қатысты жеткілікті ерігіштік қасиетке ие болуы керек. Сұйық фаза ретінде спирттерді, ароматты аниондарды, фенолдарды бөліп алу үшін көбінесе диглицерол; жоғары температуралы тәжірибелер үшін эфтектикалық қоспалар - NaNO3, KNO3, LiNO3; көмірсутектерді бөлу үшін апнезон (мұнай фракциясы); жоғары термиялық беріктілікке ие силиконды полимерлер қолданылады.

Хромотографиялық үдерістің температуралық режимі әр түрлі. Көмірсутектер, спирттер, еріткіштер және эфир майлары сияқты ұшқыш заттарды төмен температураларда (200-250оС-ға дейін) анықтайды және бөледі. Көптеген органикалық заттар (фенолдар, жоғары молекулалы спирттер, май қышқылдары) 250оС-тан жоғары температураларда буланады. Мұндай жағдайда, бөлуді 250-400оС температураларда жүргізеді немесе төменгі булану температурасына ие туынды алады. Жиі жағдайда метилді, этилді, силилді эфир алу үшін спиртерге, фенолдарға, қышқылдарға этерификациялайды.

Жобаланған температурадағы газды хроматография жоғарғы бөлу қасиетіне ие. Берілген жағдайда, хроматографияны бағана температурасын жайлап көтере отырып жүргізеді. Алдымен бағана арқылы ұшқыш заттарды, содан кейін температураны жоғарылату кезінде ұшқыштығы аз қосылыстарды жіберіп, нәтижесінде заттардың толық және нақты бөлінуі жүреді. Газды хроматография әдісінің кең қолданыс табуы, оның қарапайымдылығына, талдау жылдамдығына (бірнеше минут), сезімталдығына (10-10г дейін), таңдамалылығына, автоматтандырудың жоғарғы деңгейіне байланысты.

*Капиллярлы хроматография.* Газды-капиллярлы хроматографияның әртүрлілігі. Капиллярлы хроматографияда диаметрі 0,05-1 мм және ұзындығы 1000 м-ге дейінгі капиллярлар хроматографиялық бағана ретінде қолданылады. Капиллярлар қатты тасымалдаушының рөлін атқарады, қабырғалары қатты фазамен немесе сұйықтықтың жылжымайтын қабатымен қапталған. Ұзындығының үлкендігі мен шағын диаметр зат қоспаларын бөлудің жоғары тиімділігін, хроматографиялық бөлудің үлкен жылдамдығын және газды хроматографияның жоғары сезімталдығын қамтамасыз етеді. Бағана ұзындығының үлкеюі хроматографиялық анықтағыштардың селективтілігін арттыруына әкеледі.

Капиллярлы хроматография үшін үлкен ұзындықтағы жұқа капиллярлар қажет. Капиллярлар қабырғасына жұқа қабатты, сұйық немесе қатты фазаны енгізеді. Әдіс үлгі компоненттерінің микромөлшерін анықтауға мұмкіндік береді. Капиллярларды мыстан, алюминийдан, шыныдан, тот баспайтын болаттан, пластикалық заттардан жасайды.

Капиллярлық бағаналарда, 500-ден аса компоненттерден тұратын, күрделі әртүрлі органикалық қосылыстарды бөлу жүзеге асады. Жоғары тиімділікті капиллярлы хроматография 0,1°С қайнау температурасымен ажыратылатын изомер қосылыстарды, молекулалық масса, тіпті бірлік бойынша ажыратылатын изотопты және изотопты-алмастырылған қосылыстарды, сонымен қатар оптикалық қосылыстарды бөлуді іске асырады.

Капиллярлы-газды хроматографияда температура маңызды мәнге ие. Температураның ролі ең алдымен, газ-қатты (немесе сұйық) жүйесінің сорбциялық тепе-теңдігінің өзгеруімен, сонымен қатар масса тасымалдау үдерісінің жылдамдығымен түсіндіріледі. Бағана температурасының дұрыс таңдалуына қоспа компоненттерінің бөліну деңгейі, бағана тиімділігі, талдаудың жалпы жылдамдығы тәуелді. Хроматографиялық талдау оптималды болып келетін, бағананың кейбір температуралық интервалы анықталған. Әдетте осы температуралық интервал, анықталатын химиялық қосылыстың қайнау температурасына жақын ауданда орналасады. Бағана температурасын жобалауды күрделі қосылыстарды бөлу кезінде, яғни компоненттердің қайнау температуралары ішінара үлкен айырмашылыққа ие кезде қолданады.

*Сұйық хроматография.* Сұйық хроматография деп жылжымалы фазасы сұйықтық болып табылатын хроматографиялық әдісті айтады. Бұл әдістің әртүрлі нұсқалары бар. Сұйық-сұйықты хроматографияда (ССХ) жылжымайтын фаза ретінде сұйықтық алынады. Сұйықты-адсорбциялық хроматографияда (САХ) жылжымайтын фаза ретінде қатты адсорбент ұсынылады.

Сұйық-адсорбциялы хроматография ерітінділерден өсімдік пигменттері сияқты табиғи қосылыстарды бөлуге арналған, бірінші болып байыпты түрде зерттелген аналитикалық хроматографиялық әдіс болып табылады. Сұйық хроматографияның газды хроматографияға қарағанда басты артықшылығы-қайнау температурасымен және еріткіштің мұздату нүктесімен ғана шектелетін төменгі температурада бөлуге мүмкіндік беруінде. Бұл дегеніміз, сұйық хроматография термиялық тұрақсыз қосылыстарды, мысалы, бұзбай буланбайтын ақуыздарды бөлуді жүзеге асырады.

Газды хроматографияда қатты фазамен (газды-қатты фазалы хроматография, ГҚХ) немесе қатты тасымалдағышқа енгізілген (аралық нұсқа) жылжымайтын сұйық фазамен (газды-сұйықты хроматография, ГСХ) үлгі компоненттерін ұстап тұрудың екі әртүрлі механизмі бар. Бұл механизмдер сұйық хроматографияда (СХ) да жүзеге асады, бірақ бөліну, еріткіш пен ерітілген үлгі компоненттерінің өзара әсерлесуімен түсіндіріледі. Егер газды хроматография молекулалық массасы 500-600 болатын химиялық заттарды талдау, бөлу, зерттеу үшін қолданылса, ал сұйық хроматография полимерлердің, ақуыздардың, және нуклеин қышқылдарының өте күрделі макромолекулаларымен қоса, бірнеше жүзден бірнеше миллионға дейінгі молекулалық массасы бар заттар үшін қолданылуы мүмкін.

Сұйық хроматографияда сорбент қабатында орын алатын өзара әрекеттесудің сипаты бойынша 8 вариантқа бөлінеді, және оларды өз кезегінде 2 негізгі топқа біріктіруге болады: молекулалық және хемосорбциялық хроматография. Молекулалық тобына: молекулалық елеуішті (гелді-сүзгіш), адсорбциялық-сұйықты, сұйық-сұйықты (таралу) хроматографияларын жатқызады.

Сұйық хроматографияның бұл нұсқалары үшін сорбат-сорбент-еріткіш жүйесінде салыстырмалы түрде әлсіз өзара әрекеттесудің пайда болуы тән. Екінші топқа, яғни, хемосорбциялық хроматографияға: ион алмасу, комплекс түзу, шөгу, тотығу-тотықсыздану, сорбат пен сорбент арасындағы өзара күшті әрекеттесуі тән аффинді (биоспецификалық) хроматография жатады.

*Сұйық-қатты фазалы хроматография (СҚХ).* Сұйық хроматографияның бұл түрінде үлгідегі компоненттердің сақталуы субстраттың гидроксильдік топтарында – силикагель немесе алюминий оксидіндегі адсорбцияға байланысты. Полярлы молекулалар полярсыз молекулаларға қарағанда күштірек ұсталады, және әдетте мынадай элюирлеу тәртібімен қарастырылады: қаныққан көмірсутектер <олефиндер <ароматты көмірсутектер ≈ органикалық галогенидтер <сульфидтер <жай эфирлер <нитроқосылыстар <күрделі эфирлер ≈ кетондар <спирттер ≈ аминдер <сульфондар <сульфооксидтер <амидтер <карбон қышқылдары. Әдетте, адсорбциялық күшті органикалық қосылыстардың функционалды топтары сипаттайды, сол себепті бұл әдіс әсіресе әртүрлі кластағы қосылыстарды бөлу үшін пайдалы. Стерогенді эффект әсер еткен жағдайда геометриялық изомерлерді де бөліп алуға болады, мысалы цис- және транс-.

*Сұйық-сұйықтық хроматография (ССХ).* Хроматографияның бұл түрі таралу (распределительная) хроматографиясы ретінде де белгілі. Қатты-сұйық хроматография (ҚСХ) секілді сұйық- сұйықты хроматографияда (ССХ) түйіршіктелген қатты материал қозғалмайтын фаза субстраты ретінде, ал жылжымалы фаза ретінде екінші сұйықтық қызмет етеді. Бұл екі сұйықтық араласпау керек болғандықтан, олар полярлылық дәрежесінде айтарлықтай ерекшеленуі керек. Полярлы және аз полярлы сұйықтарды да түзетуге болады. Әдетте, полярлы еріткіштер, мысалы, спирт және суды, кеуекті силикагель, алюминий және магний силикатына енгізеді. Полярлы емес еріткіш синализациядан сол субстраттарда сақталуы мүмкін, нәтижесінде олар гидрофобты болады. Мұндай *жүйелерді түрлендірілген фазалардың таралу хроматографиялық жүйесі* деп атайды.

ССХ СҚХ-ға қарағанда тиімдірек келеді және ұқсас қасиеттері бар қосылыстарды бөлуге арналған әдіс, мысал ретінде бір гомологты қатардың мүшелерін келтіруімізге болады. ССХ-ны СҚХ-мен салыстырғандағы тағы маңызды артықшылығы –қозғалмайтын сұйық фазаны бағананы нығыздамай өзгертуге болады. Дегенмен, сұйық жабындыларды жоюдың жеңілдігі оны жууға мүмкіндік жасайды. СҚХ әдісінде белсенді орталықтар жоғарғы активті қосылыстардың қайтымсыз адсорбциялануы нәтижесінде улануы мүмкін және бағаналарды қалпына келтіру әдетте мүмкін емес.

СҚХ әдісінде белсенді орталықтар жоғары активті қосылыстардың қайтарылмайтын адсорбциясының нәтижесінде уланып қалуы мүмкін, және әдетте бағаналарды қалпына келтіру мүмкін емес.

*Жоғары эффективті сұйық хроматография (ЖЭСХ).* Бұл жоғарғы қысымды және жылдамдығы жоғары сұйық хроматография. Сұйық хроматографтар 109-1010 г дейінгі заттарды анықтауға мүмкіндік беретін өте сезімтал детекторлармен жабдықталған. Сұйық хроматографтардағы детекторлар келесі топтарға біріктіріледі:

1) қолданыстағы барлық детекторлардың 92%- ін құрайтын оптикалық детекторлар (адсорбциялық, люминесцентциялық, рефрактометрлер);

2)электрохимиялық детекторлар (потенциометриялық, амперометриялық және т.б)

3) басқа детекторлар (транспортты, газды, микроадсорбциялық) , мысалы 10-7 г/мл сезімталдық реттілігіне ие ерітіндінің сыну көрсеткішінің өзгерісін тіркейтін ағынды рефрактометрлер, ультракүлгін және спектр жұтылудың көрінетін аймағындағы түзетілген (254 және 365 нм) және реттелетін жолақтардың жарық жұту спектрометрлері және 10-9 -10-10 г/мл дейін сезімталдыққа ие спектрофлюориметрлер.

Сұйық хроматографияда пайдаланатын бағаналардың ұзындығы газ хроматографиясына қарағанда қысқа және 10-25 см-ді құрайды. Сорбент бөлшектерінің мөлшері 5-10 мкм және өлшемдері бойынша қатаң түрде бірдей болады. Адсорбциялы-сұйық хроматографияда сорбенттер ретінде силикагельдер, алюминий және магний оксидтері, сахароза, полимерлер және т.б қолданылады.

Молекулалы-елеуішті хроматография (гелді-сүзгіш) негізінде заттардың қоспасын бөлу принципі, олардың молекулалық өлшемдері немесе молекулалық массалары бойынша жүргізіледі. Сорбентке деген ынтықтылық, ерігіштік, беттік ағу сияқты басқа хроматография түрлерінде маңыздылыққа ие, заттардың физикалық-химиялық қасиеттері, мұнда, бөлінетін заттардың іс жүзінде тікелей тасымалдаушымен әрекеттеспеуіне байланысты маңыздылыққа ие емес.

Молекулалық-елеуішті хроматографияда тасымалдаушылар ретінде үш өлшемді торлық құрылымы бар түрлі гелдерді қолданады: декстранды, полиакриамидты, агарозды, стирол және дивинилбензолға негізделген гельдер, кеуекті силикагельдер, сонымен қатар кеуекті шыны түйіршіктері. Барлық гелдер және шынылар қатаң, белгіленген өлшемдегі кеуектерге ие, мүмкіндігіне қарай ионогендік топтардан тұрмайды және талданатын затқа қатысты химиялық және биологиялық жағынан ынтықтылыққа ие емес.

Заттар қоспасының бөлінуі гельдің кеуектеріне тек ғана зат диффузияланатындықтан жүргізіледі, мұнда молекуланың мөлшері кеуектердің мөлшерінен аспайды. Гель түйіршіктері ішіндегі еріткіштің көлемі әдетте бағананың ішкі көлемі деп аталады. Гельдің кеуектерінің ішіндегі диффузия нәтижесінде кіші өлшемді молекулалар, гель кеуектеріне енбейтін үлкен молекулаларға қарағанда, ұзын жолмен жүріп гельмен бірге элюирленеді. Соңғылары гель түйіршіктерінің арасымен жүріп, еркін немесе ішкі бағана көлемі деп аталатын ерітіндімен бағанадан шығады, яғни гель түйіршіктерінде таралатын және жалпы бағана көлемінің аз бөлігін құрайтын ерітінді көлемінде.

Басқа хроматографияның түрлері секілді молекулалы-елеуішті хроматографияда заттардың қоспасын жақсылап бөлудің шешуші шарты дұрыс тасымалдаушы таңдау және бағаналарда олардың дұрыс орамдалуы болып табылады. Тасымалдаушы ретінде таңдау бөлінген заттардың негізгі массасы гельдің кеуектеріне енетіндей етіп есептеледі. Бағана нығыздығының сапасын, бағана бойымен гельмен бірге сызықты түрде, қатаң көлденең аймақта қозғалатын жоғары молекулалы түсті полисахарид-көк декстринмен анықтайды. Қисық зона бағананы гельмен толтыру барысында орын алған қателіктерді көрсетеді (тым қалың және тым сұйық гель, бағанадағы еріткіштің жылдамдығының дұрыс берілмеуі, көлденең бағананың тік орналаспауы және т.б).

Сефадекстің әр түрлі типтеріне молекулалық массасы 700000....800000 дальтон болатын әртүрлі химиялық заттарды фракциялауға болады, сондықтан оларды биополимер- ақуыздарды, пептидтерді поли- және олигосахоридтерді, нуклеин қышқылдарын және т.б бөлу және тазалау үшін кеңінен қолданылады.

Хемосорбциялық хроматография - түрлі бейорганикалық заттарды сандық және сапалық анықтау, бөлу, концентрациялау үшін кеңінен қолданылады.

Шөгу хроматографиясына (жоғарыда қарастырылғандардан бөлек) шөгінді еруі және түзілуі сияқты қарапайым химиялық акттердің көп ретті қайталануы және тұндырғыштан тұратын сүзу үдерісінде бөлінетін заттар ерітіндісінің бағанадан өтуі кезіндегі олардың тасымалдау,шы кеуектерінде (түзілу орны) бекітілуі тән.

Бағанада түзілетін шөгіндінің еру айырмашылығы (бөлінетін заттың ерітіндісінің тұндырғышпен әрекеттесуі) тұндырылатын заттың бағана зонасында таралу реттілігімен, әсіресе олардың бөлінуімен түсіндіріледі. Хроматографиялық бағанада бөлетін заттардың тұнбасының түзілуі, олардың ерігіштік дәрежесіне жеткенінде жүреді.

**3.15 Люминесценттік талдау**

Талдау анықталатын заттың люминесценциясын өлшеуге немесе саны анықталатын заттың санына тең химиялық реакция өнімін өлшеуіне негізделген. Бұл әдіс өте сезімтал және кейбір өсімдіктерде кездесетін металдардың, микроэлементтердің, биологиялық активті заттардың, пестицидтердің және олардың ыдырау өнімдерінің іздік сапасын анықтауға мүмкіндік береді.

*Люминесценция-* бұл кейбір заттардың жұтылған энергияны сәуле түрінде шығару қабілеті. Заттың сәулеленуі кезінде жалғасатын және сәулелену тоқтаған кезде сөнетін люминесценция *флюоресценсия* деп аталады. Сәулелену тоқтағаннан соң біраз уақытқа жалғасатын люминесценция *фосфоресценция* деп аталады. Химиялық люминесценциялық талдау келесі артықшылықтарға ие:

* люминесценция кезінде зерттелетін заттың ыдырауы жүрмейді;
* талдау жүргізу үшін өте аз концентрациялы заттарды қолдануға болады (реттілік 10-8 г/мл);
* талдау уақыты бар жоғы бірнеше секундпен шектеледі, яғни, сандық люминесценттік талдаудың жалғасуы колориметрлік тура талдау сияқты;
* Талдауды оңай автоматтандыруға болады.

*Люминесценция.* Люминесценция қозған күйде молекула немесе ионның электромагниттік сәулені шығаруын білдіреді. Егер артық сәулелену ұзақтылығы 10-10 секунд немесе одан көп болған жағдайда ғана дененің температуралық сәулеленуінің артық мөлшерін люменисценция деп атайды.

Егер молекула немесе ион электромагниттік сәуленің жұтылу нәтижесінде қозған күйге ауысса, онда кейінгі *люминесценция* фотолюминесценция деп аталады.

Барлық үдерісті қысқаша келесі сұлба түрінде сипаттауға болады:

Молекула (негізгі күй) + жарық (жоғары энергия) = молекула (қозған күй)

Молекула (қозған күй) → молекула (негізгі күй) + жарық (төмен энергия)

Ультракүлгін немесе көрінетін сәулеленудің жұтылуы электрондардың негізгі күйінен кіші деңгейдегі тербелмелі біріншілік қозған күйіне ауысуын тудырады. Электрондар қозғаннан кейін біріншілік қозған күйдің ең төменгі деңгейіне жылдам ауысады, одан соң флуоресценттік сәулелену пайда болады.

Негізгі және қозған күйге көптеген тербелмелі және айналмалы деңгейлер сәйкес келеді. Молекулада электрондардың қозуы үшін қажет электромагнитті сәулелену энергиясының бір бөлігі қозған күйдің жоғарғы тербелмелі деңгейінен төменгі деңгейіне ауысуы кезінде жоғалады. Бұдан басқа молекуладағы электрондар әдетте тербелмелі деңгейге қарағанда жоғары негізгі күйге қайтып келеді. Сондықтан флуоресцентттік сәулелену қозған күйден қарағанда аз энергиямен сипатталады.

Стокс заңында: «Флуоресценттік сәулеленудің максимум жолағы қозған жарықтың жұтылу максимумына қарағанда ұзынырақ толқынды аймақта орналасады» делінген.

Флуоросценция жолақтары әдетте сәйкес жұтылу(қозған) жолақтарымен ұқсас. Егер абцисса өсі бойымен сәулелену жиілігін орналастырса, онда көптеген күрделі молекулалардың жұтылу жолақтары мен флюоресценциясы бір-бірінің айналық бейнесі болады (В. П. Левшин ережесі), флуоресценция жолағы ұзын толқындардың үлкен аймағында қозғалады (немесе аз жиілікте). Жұтылу жолағы мен флюоресценция жолағының максимумы арасындағы ара қашықтық стокстық ығысу деп аталады. Стокстық ығысу қаншалықты үлкен болса, соншалықты флюоресценттік сәулеленуді қозған сәулеленуден бөлу оңай болады (жарық сүзгілердің көмегімен), соншалықты затты люминесценттік әдіспен анықтау сенімдірек болады.

Қозған молекула негізгі күйге сәулеленусіз- ақ ауысуы мүмкін, артық қалған энергия жылу энергиясына айналады. Осындай айналудың ықтималдылығы температура көтерілген кезіндегі молекуланың тербелмелі энергиясының жоғарлауымен өседі. Қозған сәулеленудің флуоресценттік сәулеленуге айналуы кванттық шығымымен сипатталады.

*Кванттық шығым* – бұл сәулеленген кванттық флуоресценция санының Nф, жұтылған кванттар санына қатынасы Nж.

Вкв=

*Энергетикалық шығым –* бұл флюоресценттік сәулеленудің сәулеленген кванттар санының , жұтылған сәулеленудің энергиясына қатынасы

Вэн=

Кванттық энергия жиілікке тура пропорционал, толқын ұзындығына кері пропорционал.

Екв=hv=h

мұндағы h- Планк тұрақтысы, с- электромагнитті толқындардың таралу жылдамдығы.

Бұдан

Вэн = = ; Вкв = Вкш.

Стокс заңы бойынша < λ ф , сәйкесінше Вэн < Вкш

Вавилов заңына сәйкес егер орташа қоздырушы толқын өзінен ұзынырақ толқын ұзындығына айналса, фотолюминесценция тұрақты квант шығымын сақтай алады және флуоресценция жолағы өзгермейді. Демек, қозған сәулеленудің толқын ұзындығы энергетикалық шығым флюоресценцияның азаюымен төмендейді. Бұл заңдылықтың физикалық мәні флюоресценция жолақтары молекулалардың энергетикалық деңгейлерінің жиынтығымен анықталады.

Сәулеленуге емес жылу энергиясына айналатын молекулаларды қоздыруға жұмсалатын энергияның үлесі, кванттық энергияның артуымен өседі. Ары қарай қозған кванттық энергияның өсуі молекуланың фотохимиялық ыдырауы және бөгде заттардың флуоресценциясының туындауы нәтижесінде болуы мүмкін. Берілген заттар үшін флюоресцециялық шығым қаншалықты үлкен болса, соншалықты осы заттың сәулеленуіне қолдануға негізделген аналитикалық реакциясы сезімтал болады.

Агрохимиялық талдау үшін бірінші кезекте анықталатын зат концентрациясының флуоресценция қарқындылығымен байланысы маңызды. Флуоресценция қарқындылығы мысалы, жарық жұтылу заңын қолдана отырып, есептеуге болатын сәулеленудің жұтылу қарқындылығына тәуелді. Бұл заң өткен қарқындылық Р және түскен жарық жұтылу қабатының қалыңдығы мен анықталатын заттың концентрациясын С байланыстырады.

Р = Р0е-εХС,

мұндағы ε- берілген затқа тұрақты өлшем.

Жұтылған сәулеленудің қарқындылығы - бұл бірлік уақыттағы квант саны.

Рп = Р0 – Р = Р0 – Р0е-еХС = Р0 (1-е-εХС)

Оны флуоресценцияның квантты шығымына көбейте отырып, флуоресценценттік сәулеленудің қарқындылығын аламыз.

Рф = ВквРп = Вкв Р0(1-е-εХС)

Соңғы көбейтіндіні аз мәнді концентрацияның С ХС өлшеміне ұмтылу қатарына ыдыратуға болады. Осы өлшемді қолдана отырып және флюоресценциялық сәулеленудің барлық бағытына тек біртекті таралатын флюоресценциялық сәулеленудің бір бөлігін ескеретін пропорционалдық коэффициентін k енгізе отырып, келесі теңдеуді аламыз.

Вф = kВквР0(1-е-εХС)

Талдау шарттарында тек Bкв ғана емес, С және Рф -тан басқа өлшемдерде тұрақты. Осылайша, флюоресценция қарқындылығы мен анықталатын заттың концентрациясы тура пропорционалды түрде байланысқан:

Рф=kС

Алайда көптеген қосылыстар үшін флуоресценцияның концентрацияға тәуелділігі тек өте сұйылтылған ерітінділерде байқалады. Флюоресценуші заттың концентрациясының өсуімен бастапқыда жарықтың жарқылдауы концентрацияға пропорционалды түрде өседі, ары қарай одан артта қалады да, кейін төмендейді. Бұл құбылыс флюоресценциялық концентрациялық сөндіру деп аталады. Бұндай құбылыс қайтымды, концентрленген ерітінділерді сұйылту барысында жарқылдау қайта қалпына келеді, яғни күрделі физико-химиялық айналулар болмайды.

Көптеген заттардың концентрлік сөнуінің басталуы 10-4-10-3 гмоль/л аймағында жатады. Бұл сәулелену толқынының ұзындығының осындай арақашықтықта молекулалар арасындағы аз мәніне сәйкес келеді, бірақ люминесцерлеуші молекуланың сызықты өлшемінен асады. Осы жағдайда құбылыс миграциялық энергия теориясымен жақсы түсіндіріледі, сәйкесінше сәулеленетін молекуламен соқтығыспай, сәулеленетін жарық тағы да басқа молекулалармен жұтылады.

Флюоресценциялық талдаудың спектрофотометрлік талдаудан басты артықшылығы- бұл бірінші әдістің жоғары сезімталдығы. Спектрофотометрде Р0/Р қатынасы өлшенеді, бұл толқын ұзындығы дәл сондай жарық ағынының қарқынды фонында әлсіз жұтылудың дәл анықталуының сенімділігін айтарлықтай азайтады. Флюориметрия қоздырғыш сәулеленуге тәуелді флюоресцентті сәулеленуді өлшеуге негізделген, яғни фонды нөлге дейін азайтуға болады, мұнымен әлсіз сигналдың қарқындылығы айтарлықтай дәлірек өлшенеді. Өйткені өлшенетін Рф өлшемі Р0- ға тура пропорционал, заттардың тұрақты концентрациясының қарқындылығының спектрофотометрияға қарағанда үлкенірек мәнін алу үшін неғұрлым қарқынды қоздырғыш сәулеленуді қолдануға болады. Әдетте спектрофотометриялық әдіс концентрацияны 10-5 гмоль/л дәлдікпен және затты 1 мкг/мл- ге дейін анықтауға мүмкіндік береді. Флюоресценциялық әдіс концентрациясы 10-8 гмоль/л және 0,001 мкг/мл –ға дейінгі анықтауларды жүргізу үшін қолданылады.

**3.16 Флуориметрия объектілері**

Тек аз ғана бейорганикалық иондарды (уран,церий) ертіндіде бөлме температурасында флуоресцирлейді. Кейбір металдардың (алюминий, мырыш және т.б.) иондарының іздерін анықтау осы иондардың органикалық реагенттермен (8-оксихинолин, морин, ацетилацетон) хелаттық, ішкі кешенді байланыстардың пайда болуына негізделген. Реакция өнімдері флуоресценцияға ие. Мысалы, белгілі бір жағдайларда хлороформдағы 8-оксихинолин ертіндісінің су қабатынан металл иондарын күлгін сәулелермен сәулеленуі барысында, сары-жасыл жарықпен флуоресцирленетін оксихинолинаттар ретінде экстрагирлейді.

Еселенген кернеулік байланысы бар циклдық құрылымда болатын органикалық қосылыстар негізінен флуоресценцияға ие. Мысалы, негізгі ауа ластағыштарға жататын көптеген полициклді ароматтық қосылыстарды қарқынды түрде флуоресцирлейді. Осындай ең белгілі канцерогенді ароматты көмірсутектің бірі 3,4-бензпирен.

Еріткіш ретінде күкірт қышқылын қолдануға негізделген бензпиренді басқа ароматты көмірсутектердің қатысында анықтаудың селективті әдісі ұсынылған. Бұл қышқылда бензпирен 520 нм толқын ұзындығыда қарқынды жұтылу жолағын, 545 нм толқын ұзындығында сәулелену жолағын беретін катион ретінде кездеседі. Кейбір ароматты көмірсутектер 520 нм толқын ұзындығында қарқындылығы төмендеу жұтылу жолағына ие, бірақ ешқайсында (бензпиреннен басқа) 545 нм толқын ұзындығында флуоресцентті сәулелену болмайды.

Флуориметрлік әдісті азық- түлік өнімдерін және дәрілік препарат ретінде аз сандық биологиялық белсенді заттарды (А, В1,В2,С дәрумендері және никотин қышқылы, антибиотиктер, гормондаржәне т.б.) талдауда қолданылады. Мысалы, тиаминді (В1) анықтау мөлшері оның ультракүлгін сәулемен сәулеленуі кезінде қарқынды көк флуоресценцияға ие сары пигмент-тиохромның тотығуына негізделген.

Флуориметриялық әдістің дәлдігі бөгде заттар қатысында тез төмендейді, сондықтан өте жоғары тазалықтағы ыдыстарды, реактивтерді және еріткіштерді қолдану қажет. Флуоресценцияға ие заттардың қоспалары кедергі тудырады. Флуоресценция қарқындылығын бөгде заттармен сөндіру бейорганикалық иондар, йод, бром, мыс, темір, сонымен қоса, органикалық қосылыстар- анилиннің, гидрохинонның, гваяколаның әсерінен байқалады.

Өрескел қателіктердің себебі- еріген оттегінің қатысуы, өйткені ол көптеген ароматты қосылыстардың флуоресценсиясын өшіреді. Азот, аргон және кейбір газдар флуоресценцияны баса алмайды. Ерітіндіні азотпен қанықтыра отырып еріген оттекті жоюға болады.

Люминесцирлеуші жүйенің температурасының аз ғана ауытқуы люминесценсияның қарқындылығына айтарлықтай әсер етпейді. Температура айтарлықтай өскенде температуралық сөндіру байқалуы мүмкін. Ерітінділерді сұйық азот (78 К) пен сутектің (21 К) температурасына дейін суыту(мұздату) барысында люминесценсияның кванттық шығымы айтарлықтай артады, қалыпты температурада сәулеленбейтін заттардың люминесценсиясы пайда болады. Флуориметриялық өлшеулер жүргізу барысында сыналатын ертінділердің люминесценция қарқындылығының тұрақтылығын есептеу ерекше маңызды. Аналитикалық практикада қолданылатын люминесценцирлейтін жүйелердің басым көпшілігі тұрақсыздығымен ерекшеленеді. Люминесценттік белсенділіктің төмендеуінің себептері әр түрлі болуы мүмкін, бірақ ең бастысы бұл-оттектік сөндіру және фотоыдырау.

Флуориметриялық анализдің дәлдігінің міндетті шарты-ерітінділердің қышқылдығын есептеу. Көптеген люменисцерлеуші заттар әлсіз қышқылдар немесе негіздер болып келеді, сондықтан олардың ерітіндідіде болу формасының (демек люминесценциялық белсенділік те) pH-қа тәуелдігі жоғары. Қателік болдырмас үшін, әдетте заттардың флуометриялық талдауының әдістемесінде әрқашан қышқылдығын көрсетеді.

*Флуориметр қондырғысы.* Кез келген флуиометрлік қондырғы келесі негізгі түйіндерден тұрады: қозған сәуле көзі; осы сәуле үшін монохроматор немесе алғашқы жарықфильтрі; флуоресцирлеуші объект; екіншілік жарық фильтрі немесе монохроматор (флуоресценттік сәулелену үшін); сәуле қабылдағыш.

Ең қарапайым құрылғы ретінде сапалық анализ, визуальды флуориметрия және люминесценттік титрлеуде қолданылатын қондырғылар қарастырылады (олардың ішінде тек қана біріншілік 3 түйіні міндетті, ал сәуле қабылдағыш ретінде көз қызмет атқарады). Конструкциясы бойынша күрделі флуориметрге флуоренцияны тіркеуге қолданатын фотоэлементтер мен фотокөбейткіштер бар қондырғылар жатады. Айтарлықтай күрделі қондырғылар спектрді зерттеуге және люминесценттік сәулеленудің басқа сапалық сипаттамаларын зерттеуге арналған. Бұл типке спектрофлуориметрлер жатады.

Сәулені қоздыру көзі ретінде сынапты газразрядты шамдар жиі қолданылады. Олар спектрдің ультра күлгін аймағында қарқынды сызықтардың үлкен сандарымен сипатталады. Шамның жұмыс істеу кезінде дамитын сынап буының қысымына байланысты, төмен және өте жоғары қысымның бөлінуі жүреді. Газоразрядты шамның атауы разряд сипаттамасына сәйкес келеді: төмен қысымды шамдар (БУВ, ЭУВ, БУВ маркалары ж т.б.), жоғары қысымды (ПРК-2, ПРК-4 маркалары және т.б.) және өте жоғары қысымды (СВД, ДРШ маркалары және т.б.) Флуоресцентті қоздыру үшін бәрінен бұрын жоғары қысымды шамдар ғана қолданылады. Сынап шамының жану үдерісі оның түріне және қосу сызбасына байланысты 3-тен 15 минутқа дейін созылады. Осы уақыт ішінде сәулеленудің қарқындылығы максималды мәннің шамамен 90% -на жетеді және одан ары өте баяу өседі. Жарылыс болған кезде қарқындылығы ғана емес, сондай-ақ сәулеленудің спектральды құрамы да өзгереді, сондықтан шамды жұмыс басталғанға дейін 15-20 минут бұрын қосу керек.

Жоғары және өте жоғары қысымдағы шамдармен жұмыс жасау кезінде келесідей сақтық шараларын сақтау қажет.

1) Шамның кварцты құтысын қоспас бұрын лас заттардан тазарту қажет, әйтпесе жұмыс кезінде шам күйеді де, шам шынысының мөлдірлігі төмендейді.

2) Ашық шамды қосуға болмайды, себебі күшті ультракүлгінді сәулелену күйіктер тудыруы мүмкін, әсіресе көзді сақтау қажет.

3) Жұмыс кезінде орын алуы мүмкін құтының жарылысынан жарақат алмас үшін, шамды металды қаптамада орналастыру қажет.

Сынапты шам тек ультракүлгін аймақты ғана емес, көрінетін аймақ спектрлерінде де қарқынды сәулелендіреді, сондықтан оны кейде люминесцирлейтін объектіден арнайы түссіз емес тек ультракүлгін сәулеленуді жіберетін шынымен (алғашқы жарықфильтр) бөледі. Бастапқы жарық сүзгі, оның ең жоғары жіберу жылдамдығы қозған молекулалардың максималды сіңуіне сәйкес келетіндей етіп таңдалады.

Люминесценцияның қарқындылығының тіркелу бағыты сәулеленудің қоздыру бағытына перпендикуляр бағытталады. Одан басқа, люминесцентті объекті мен фотоэлемент арасына, өткізу максимумы флюоресцентті сәулеленудің максимумына сәйкес келуі тиіс екіншілік жарықфильтрі орналастырады. Бұл флюоресцентті сәулеленуді қарқынды сәулеленуден бөлуге және фонды нөлге дейін азайтуға мүмкіндік береді.

B1 және B2 витаминдерін анықтауға арналған ЭФ-3M электрондық флюориметрінің сызбасын, сондай-ақ ерітінділердегі басқа флуоресцилеуші заттарды сипаттаймыз. Жарық сынапты-кварцты шамнан 1, диафрагманың саңылауы арқылы өтетін 2 (ашық клапанға 3) , бастапқы жарықсүзгі 4 және 5 кварцты оптика талданатын ерітіндімен сынауыққа түседі.6 талданатын ерітіндінің флуоресценциясы қоздырылған сәулеленудің бағытына перпендикулярлы бағытта байқалады. Кварцтық оптикамен 5 фокусталған флуоресценция сәулеленуі екіншілік жарықфильтр 7 арқылы өтіп жарық энергиясын электр энергиясына айналдыратын фотоэлементтерге 8 түседі. Электрлік сигнал электрондық күшейткіш арқылы микроамперметрге жіберіледі. Құрылғының көрсеткіштері флуоресценцияның қарқындылығына пропорционалды.

В1 витаминін анықтаған кезде, бастапқы жарық сүзгі 320-390 нм, ал екіншілік жарық сүзгі 400-580 Нм өткізу жолағына ие. В2 витаминін анықтаған кезде, өткізу қабілеттілігі тиісінше 350-ден 480-ге дейін және 510-650 нм-ге дейін өзгереді. Тиісті жарық сүзгілерін таңдау арқылы осы құрылғыда басқа заттарды да анықтауға болады.

**3.17 Ауыл шаруашылық өнімдердің сапасын анықтау**

Сорттық люминесценттік талдау, объектілердің ішкі люминесценциясын бақылау әдісі және люминесцентті бояғыштардың осы мақсаттарға арнайы қолданылатын зерттеу обьектісі өңдейтін флуоресцентті бояғыштармен жүзеге асырылады. Бұл әдісті тұқымды сұрыптау үшін, азық- түлік өнімдері мен қазба жыныстарын, ластануды анықтау үшін, жасанды және жалған заттарды, әлсіз көрінетін және көрінбейтін жазбаларды анықтау үшін қолданылады.

Азық- түлік өнімдерінің сапасын визуалды анықтау үшін ЛПК-1 люминоскоп қолданылады. Кюветада зерттелетін объект люминесцирленбеген заттардың әсерінен (әйнек, пластмасса) бақылау камерасына орналастырылып, қақпағы жабылады. Объектке арнайы әйнек арқылы жоғарыдан сынап шамынының ультракүлгін сәулесі бағытталады. Камерадағы люминесценция объектісін (түсін және қарқындылығын) құралдың алдыңғы панеліндегі құбыр арқылы бақылайды.

*Ет түрін анықтау***.** Еттің шамамен 50х50х10 мм өлшемінді бөліктерін кюветаға орналастырамыз. Бір уақытта тәжірибелі үлгілерді люминесценциямен салыстыру үшін бақылау элементі ретінде сиыр етінің үлгісі қойылады. Еттің түрін келесі мәліметтерді қолдана отырып (35-кесте), люминесценцияның түсі арқылы анықтайды.

*Майдаланған етті зерттеу***.** Майдаланған етті кюветаға оның қалыңдығы 5 мм болатын қабатын орналастырамыз және оның құрамындағы бөлігін люминесценттік түсі арқылы бақылайды.

*35- кесте*

**Ет түрін анықтау**

|  |  |
| --- | --- |
| Өнім түрлері | Люминесценцияның түсі |
| Сиыр еті  Қой еті  Шошқа еті  Бұзау еті  Сүйек,сіңір,шандыр,шеміршек  Май | Күрең-қызыл немесе барқыт реңдес қызыл-күлгін  Қызыл- қоңыр  Қоңыр дақтарымен ашық қызыл түс  Ашық қоңыр  Көгілдір  Ашық сары |

*Май және сұйық майды зерттеу.* Өлшемі 15х15х5 мм болатын май және сұйық май үлгісін кюветаға орналастырады. Аспаздық майлар мен маргариндерді тәжірибелі үлгімен зерттеу барысында бақылау ретінде сарымай үлгісі орналастырады. Анықтау барысында келесі мәліметтер ескеріледі (36-кесте).

*36-кесте*

**Май және сұйық майды зерттеу**

|  |  |
| --- | --- |
| Май түрлері | Люминесценттің түсі |
| Сары май  Маргарин «Сливочный», «Столовый»  Өсімдік майы | Ақ-сарыдан ашық сарыға дейін  Ақ-күлгін  Қаныққан көк |

*Балды зерттеу***.** Балдың қалыңдығы 5 мм қабатын кюветаға енгізеді. Жанына бақылау ретінде табиғи балдың үлгісін орналастырады.Табиғи балдың люминесценцияның түсі ашық-сары және жалған ақшыл, көкшіл болады.

*Сапалы көкөністерді анықтау.*Көкөністердің тілімдерін кюветаға орналастырады және оның қаныққандылығын, флуоресценциялық түсін оның сапалылығына байланысты табады. Анықтау кезінде келесі мәліметтерді ескеріледі (37-кесте).

*37-кесте*

**Сапалы көкөністерді анықтау**

|  |  |
| --- | --- |
| Өнім (көлденең кесінді) | Люминесценцияның түсі |
| Картоп (көлденең кесінді)  Бұзылмаған  Мұздалған (мұздатылған)  Зақымдалған:  Фитофторозбен  Сақиналы шірікпен  Вирустық аурулармен  Пияз (көлденең кесінді): бұзылмай көгерген  Мандариндер (көлденең кесінді):  Бұзылмаған  Көгерген | Әр түрлі дақтарымен әр түрлі сорттарда сарғыш түс  Ақшыл  Көгілдір, қаныққан  Жасылдау  Түйнек тамырлы бөлігіндегі түрлі бояулар  Ақшыл-көк  Ақ- сары  Күрең, күлгін дақтарымен қызғылт- сары түс  Қара көк, көгілдір дақтарымен сары түс |

**Бақылау сұрақтары мен тапсырмалар:**

1. Хроматографиялық әдістердің мәні неде екенін анықтаңыз
2. Ион алмасушы хроматография неге негізделгенін анықтаңыз
3. Адсорбциялық хроматографияның мәні және жетіспеушіліктері неге байланысты екенін сыни бағалаңыз
4. Газды-адсорбциялық хроматография және газ- сұйықты хроматографияның негізінде қандай принциптері бар екенін сыни бағалаңыз
5. Хроматографиялық әдістерді талдаудың жалпы жіктеу сызбасын жазыңыз
6. Газды хроматографияда заттарды сандық және сапалық анықтауда қандай әдістер қолданылатынын анықтаңыз
7. Люминесценттік талдау дегеніміз не?
8. Люминесценттік талдаудың табиғаты қандай?
9. Фосфоресценция, флуоресценция дегеніміз не?
10. Люминесценттік талдау арқылы зақымдалмаған және бұзылған өнімнің сапасын қалай бөлуге болады?

**Пайдаланылған әдебиеттер**

1 Муравин Э.А., Ромадина Л.В., Литвинский В.А. Агрохимия – М. Изд. Центр «Академия» 2016

2.Агрохимия (под ред. Минеева В.Г.) - М., 2004

3. Минеев В.Г. История развития агрохимии в России и за рубежом (в 2 томах). – М., 2005

4. Малимбаева А.Ж. Применение удобрений в интенсивном земледелии. Алматы, 2011

5.Русин Г.Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии. – М.: Агропромиздат, 1990. – 303 б.

6.Практикум по агрохимии / под ред. Б.А. Ягодина. – М.: Агропромиздат, 1987. – 512 б.

7.Мансуров З.А., Колесников Б.Я. Химиядағы физикалық зерттеу әдістері. – Алматы: «Қазақ университеті», - 2006. – 307 б.

8.Цитович И.К. Химия с сельскохозяйственным анализом. М.: Колос, 1974. – 527 б.

**ҚОРЫТЫНДЫ**

Өсімдіктердің қоректенуіне байланысты дұрыс шаралар қабылдау үшін магистранттар топырақ пен өсімдіктерді зерттеудің агрохимиялық әдістерін білуі қажет. Топырақта және өсімдіктерде қоректену элементтерінің құрамын нақты бағалау үшін пән бойынша теориялық материалмен қатар топырақ және өсімдік үлгісін химиялық талдауға дайындау және іріктеу тәсілдерін дұрыс жүргізу қажет. Бұл дәлдікке химиялық және аспаптық талдау арқылы топырақ пен өсімдіктердің химиялық құрамын анықтау жолымен жетеді.

Топырақ пен өсімдіктерді зерттеудің агрохимиялық әдістерінің мәні топырақ, өсімдіктер, тыңайтқыштар арасында әртүрлі қатерсіз байланыстар бар тұтас жүйе ретінде зерттеледі. Бұл байланыстар әртүрлі өзара іс-қимыл жасайды, оларды басқара отырып, белгілі бір сапа мен сандағы өнімді синтездеуге болады. Агрохимияның пәнаралық маңыздылығы қоршаған табиғи ортаны тиімді пайдалануға мүмкіндік береді. Бұл ретте тыңайтқыштарды ұтымды пайдалану топырақтың құнарлылығын басқаруға, өсімдіктердің генетикалық қасиеттерін пайдалануға және қолда бар техники6 бағытталған, бұл дақылдардың өсуі мен дамуына әсер ететін барлық факторларды мұқият және жан-жақты зерттеуді талап етеді.

Ауыл шаруашылығы дақылдары үшін минералдық тыңайтқыштардың нормаларын есептеу жолымен анықтау агрохимия, топырақтану және экология саласындағы ауыл шаруашылығы мамандары үшін қажет.

**МАЗМҰНЫ**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | КІРІСПЕ | 3 |
| 1 - Бөлім | ТОПЫРАҚТЫҢ АГРОЭКОЛОГИЯЛЫҚ ЖӘНЕ АГРОХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ | 5 |
| 1.1. | Топырақ, климат және өсімдіктің агроэкожүйедегі байланысы | 5 |
| 1.2. | Өсімдіктерді қоректендіру және тыңайтқыштарды қолдануға байланысты топырақ қасиеттері | 11 |
| 1.3. | Заманауи классификацияны құрудың принциптері. Топырақ таксономиясы | 15 |
| 1.4. | Топырақтың негізгі түрлерінің агрохимиялық сипаттамалары. Қара топырақ, қызғылт топырақ, сұр топырақ және тақырлар мен тақыр тәріздес топырақтар | 20 |
| 1.5. | Минералды топырақтың химиялық құрамы. Әр түрлі топырақтағы қоректік заттардың құрамы | 26 |
| 1.6. | Судың қасиеттері мен топырақтың сулы режимін зерттеудің әдістері. Топырақтың су өтімділігі және сүзу қасиеттері | 31 |
| 1.7. | Топырақтардың сұйық фазасы. Топырақ ерітінділерін бөлу әдістері | 34 |
| 1.8. | Топырақтардағы сіңірілуі үдерістері. Топырақтың жұту кешенінің құрамы мен құрылымы. Топырақтың жұту қабілетінің түрлері | 40 |
| 1.9. | Табиғаттағы буферлік аймақтар мен буферлік ерітінділер | 48 |
| 1.10. | Топырақ ерітіндісінің тотығу-тотықсыздану жағдайлары | 54 |
| 1.11. | Әр түрлі өсу кезеңдерінде қоректік заттардың өсімдікке түсуі. Қоректік заттардың ауылшаруашылық өнімдерімен шығымы | 59 |
| 1.12. | Өсімдіктердің топырақ құрамындағы қоректік заттарды пайдалануы. Органикалық және минералды тыңайтқыштар арқылы өсімдіктердің қоректік заттарды сіңіруі | 61 |
| 1.13. | Минералды тыңайтқыштардың тиімділігіне әртүрлі факторлардың әсері. Тыңайтқыштар және оны енгізудің тәсілі | 64 |
| 1.14. | Іле Алатау бөктерінде қызылша мен картоп өсіру кезінде минералды тыңайтқыштардың нормаларын анықтау тәсілдері | 71 |
| 1.15. | Жазғы масақты егістік айналымы. Тыңайтқыштарды қолданудың экономикалық тиімділігі | 79 |
| 1.16. | Топырақтың агрохимиялық қасиеттеріне тыңайтқыштардың әсері. Тыңайтқыштарды қолдануда қоршаған орта ластауын бағалаудың агрохимиялық және топырақтық әдістері | 83 |
| 2 - Бөлім | ТОПЫРАҚ ЖӘНЕ ӨСІМДІКТЕРДІҢ АГРОХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАУЫ | 87 |
| 2.1. | Таразылық талдау операциясының техникасы | 87 |
| 2.2. | Ерітінді концентрациясы, оның түрлері . Пайыздық ерітінділер . Молярлы ерітінділер | 92 |
| 2.3. | Топырақты агрохимиялық талдау | 96 |
| 2.3.1. | Потенциометрлік әдіспен топырақ реакциясын анықтау | 97 |
| 2.3.2. | Топырақтың сілтілігін анықтау | 98 |
| 2.3.3. | И.В. Тюрин әдісімен гумусты анықтау | 100 |
| 2.3.4. | Кельдал бойынша топырақтағы жалпы азотты анықтау | 103 |
| 2.3.5. | Топырақтағы минералды азотты анықтау | 106 |
| 2.3.5.1. | Аммиакті азотты фотоколариметрлік әдіспен анықтау | 107 |
| 2.3.5.2. | Нитраттарды анықтаудың фотоколориметрлік әдісі | 109 |
| 2.4. | Ионселективті электродтың көмегімен топырақтық үлгілердегі N-NO3-ті анықтау әдістемелері | 111 |
| 2.5. | ЦИНАО модификациясындағы Мачигин әдісі бойынша калийдің ауыспалы және фосфордың жылжымалы формасын анықтау | 114 |
| 2.5.1. | Жылжымалы фосфорды анықтау | 115 |
| 2.5.2. | Жылжымалы калийді анықтау | 117 |
| 2.6. | Өсімдікті талдаудың химиялық әдістері | 119 |
| 2.6.1. | Өсімдіктердің қоректенуінің визуалдық (химиялық) диагностикасы | 119 |
| 2.6.2. | Далалық жағдайларда өсімдік сынамаларын іріктеу | 122 |
| 2.6.3. | Жаңа өсімдік материалында құрғақ заттар мен ылғалды анықтау | 123 |
| 2.6.4. | Өсімдіктегі шикі күлді анықтау | 124 |
| 2.6.5. | Өсімдіктегі нитратты азотты анықтау.Өсімдіктердегі нитратты азоттың мөлшерін ионоселективті электрод көмегімен ЦИНАО әдісі арқылы анықтау | 126 |
| 2.6.6. | Өсімдік құрамындағы фосфорлы қосылыстардың пішінін анықтау | 128 |
| 2.6.7. | Күлдеуден кейінгі өсімдік құрамындағы калийді жалынды-фотометриялық әдіспен анықтау | 131 |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 3 | АГРОХИМИЯДАҒЫ ФИЗИКО-ХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАУ ӘДІСТЕРІ | 134 |
| 3.1 | Физика-химиялық талдау теориясы туралы жалпы сұрақтар | 134 |
| 3.2 | Заттардың тазалығы және оның талдау нәтижелері үшін маңызы | 138 |
| 3.3 | Аналитикалық әдістердің сезімталдығы | 140 |
| 3.4 | Оптикалық талдау әдістері | 143 |
| 3.5 | Атомдық спектроскопия | 145 |
| 3.6 | Молекулалық спектроскопия | 147 |
| 3.7 | Фотометрлік әдістер | 150 |
| 3.8 | Жалынды спектрофотометрия | 155 |
| 3.8.1 | Жалынды эмиссионды фотометрия | 155 |
| 3.8.2 | Жалынды фотометрлер |  |
| 3.9 | Шағылысудың инфрақызыл спектрлері бойынша талдау | 158 |
| 3.10 | Зерттеудің кондуктометриялық әдістері. Кондуктометрия | 160 |
| 3.11 | Потенциометрлік талдау әдістері. Теориялық негіздер | 163 |
| 3.11.1 | Электродтар сипаттамасы | 167 |
| 3.11.2 | Потенциал өлшемі | 175 |
| 3.11.3 | Сулы ертінділердегі ион концентрациясын анықтауда ионоселективті электродтарды қолдану | 176 |
| 3.12 | Масс – спектрометрлік әдістер | 179 |
| 3.13 | 15N ауыр изотопының қолданылуы жəне оны масс жəне эмиссионды спектрометриялық əдістермен талдау | 182 |
| 3.14 | Хроматография | 189 |
| 3.15 | Люминесценттік талдау | 200 |
| 3.16 | Флуориметрия объектілері | 204 |
| 3.17 | Ауыл шаруашылық өнімдердің сапасын анықтау | 207 |
|  | ҚОРЫТЫНДЫ | 213 |