



Методические особенности измерений углерода органических соединений в образцах почв в соответствии с методикой Уолкли-Блэка и модификацией метода Тюрина

Webinar
26 September 2023

Лаптева Е.М., Туманова Е.А., Ванчикова Е.В., Зонова Т.В.

Institute of Biology, Komi Science Centre,
Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
Syktyvkar, Russia

[e-mail: elena.lapteva.60@mail.ru](mailto:elena.lapteva.60@mail.ru)



Введение

Содержание почвенного органического вещества (ПОВ) – основополагающая характеристика гумусового состояния почв.

Методы измерения почвенного органического вещества (ПОВ):

- прямые методы – «сухое» и «мокрое» сжигание с последующей фиксацией количества выделившегося CO_2 ;
- косвенные – окисление ПОВ дихроматом калия.

Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Л.А. Воробьевой. М: ГЕОС, 2006. 400 с.

Козут Б.М., Милановский Е.Ю., Хаматнуров Ш.А. О методах определения содержания органического углерода в почвах (критический обзор) // Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. 2023. вып. 114. С. 5-28. DOI: 10.19047/0136-1694-2023-114-5-28

Введение

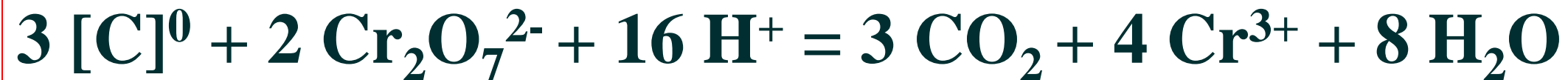
Содержание почвенного органического вещества (ПОВ) – основополагающая характеристика гумусового состояния почв.

Методы измерения почвенного органического вещества (ПОВ):

- прямые методы – «сухое» и «мокрое» сжигание с последующей фиксацией количества выделившегося CO_2 ;
- косвенные – окисление ПОВ дихроматом калия.



Косвенные методы измерения массовой доли углерода органических соединений в образцах почв



Метод Тюрина

Тюрин И. В. Новое видоизменение объемного метода определения гумуса с помощью хромовой кислоты // Почвоведение, 1931. № 6. С. 36 – 47.

Нагрев реакционной смеси в методе Тюрина осуществляют с использованием нагревательных приборов.

Метод Уолкли-Блэка

Walkley A., Black I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method // Soil Sci. 1934. V. 37. P. 29 – 38.

Нагрев реакционной смеси происходит за счет экзотермического эффекта, возникающего при смешивании концентрированного раствора серной кислоты с дистиллированной водой.

Основной недостаток методов Тюрина и Уолкли-Блэка – неполное окисление углерода органических соединений.

Модификации метода Тюринга

Условия окисления		Метод количественной оценки		Источник
		Cr ³⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻	
Температура	Время	Фотометрия	Титриметрия	
100 °С (водяная баня)	1 час	λ = 590 nm (соль Мора)	-	Тюринг, 1931; ГОСТ 26213-91
>140 °С (электрическая плита)	5 мин	-	Титрант – раствор соли Мора	Симаков, 1957
>140 °С (электрическая плита)	5 мин	λ = 590 nm (соль Мора)	-	Орлов, 1967
20 °С	24 часа	λ = 590 nm (соль Мора)	-	Самофалова, Рогизная, 2013
>140 °С (водяная баня)	20 мин	λ = 590 nm (сахароза)	-	Симаков, Цыплаков, 1969
150 °С (сушильный шкаф)	20 мин	λ = 590 nm (сахароза)	Титрант – раствор соли Мора	Никитин, 1983



Процедуры, снижающие точность измерения массовой доли Сорг. дихроматометрическим методом (метод Тюрина)

- Использование бумажных фильтров для отделения жидкой и твердой фаз;
- Невозможность стандартизации по времени процедуры отстаивания суспензий для измерения их оптической плотности (фотометрические модификации метода Тюрина):
- Отсутствие корректирующего фактора, учитывающего неполноту окисления органических соединений почв.

Процедуры, снижающие точность измерения массовой доли Сорг. дихроматометрическим методом (метод Тюрина)

- Использование бумажных фильтров для отделения жидкой и твердой фаз;
- Невозможность стандартизации по времени процедуры отстаивания суспензий для измерения их оптической плотности (фотометрические модификации метода Тюрина):
- Отсутствие корректирующего фактора, учитывающего неполноту окисления органических соединений почв.



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Geoderma

journal homepage: www.elsevier.com/locate/geoderma



Transferability between soil organic matter measurement methods for database harmonization

E.V. Shamrikova^a, B.M. Kondratenok^a, E.A. Tumanova^a, E.V. Vanchikova^a, E.M. Lapteva^a, T. V. Zonova^a, E.I. Lu-Lyan-Min^a, A.P. Davydova^a, Z. Libohova^{b,*}, N. Suvannang^c

^a Institute of Biology Komi SC UrD RAS, Kommunisticheskay 28, Syktyvkar, Russian Federation

^b USDA-ARS Dale Bumpers Small Farms Research Center, 6883 S. Hwy 23, Booneville, AR 72927, United States

^c Land Development Department, 2003/61 Phaholyothin Road, Chatuchak, Bangkok 10240, Thailand

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Handling Editor: Ingrid Kögel-Knabner

Soil organic matter (SOM) is one of the most important soil-forming factors and complex with a chem

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2022, № 7, с. 1–8

ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ

УДК 631.41

ПРОБЛЕМЫ И ОГРАНИЧЕНИЯ ДИХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА
ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПОЧВЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО
ВЕЩЕСТВА (ОБЗОР)

© 2022 г. Е. В. Шамрикова^{a,*}, Е. В. Ванчикова^a, Б. М. Кондратёнок^a,
Е. М. Лаптева^a, С. Н. Кострова^a

^a Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 Россия

*e-mail: shamrik@ib.komisc.ru

Поступила в редакцию 25.12.2021 г.

После доработки 18.01.2022 г.

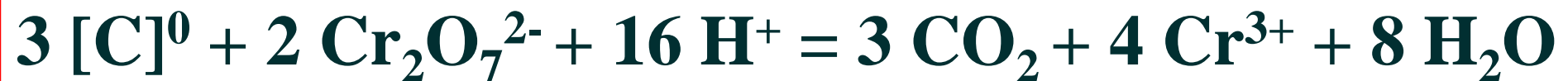
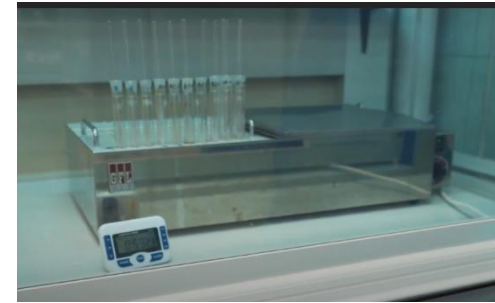
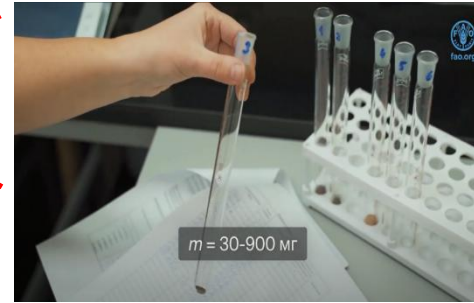
Принята к публикации 26.01.2022 г.

Основополагающей характеристикой гумусового состояния почв является содержание почвенного органического вещества (ПОВ). В мировой практике для оценки содержания ПОВ активно исполь-

Метод Тюрина

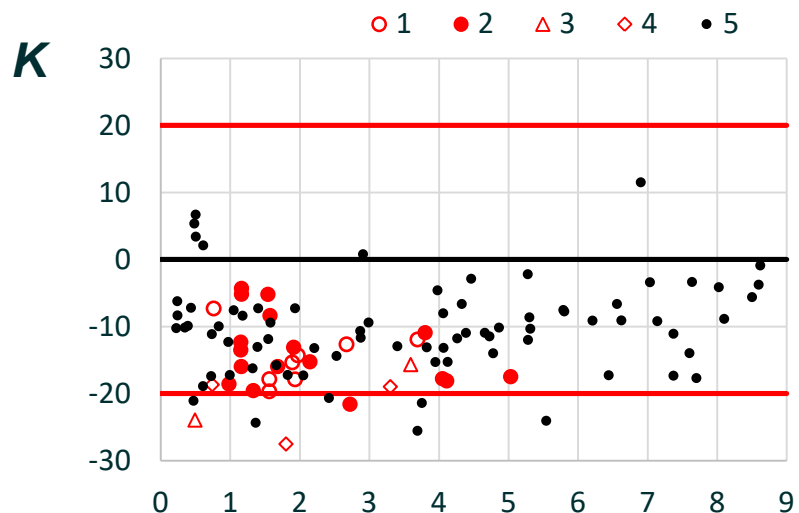
в модификации ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

- **20 г $K_2Cr_2O_7$ + 500 см³ H_2O , $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,8$ моль/дм³**
- “Хромовая смесь”: 1V $K_2Cr_2O_7$ + 1V H_2SO_4 конц
 $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,4$ моль/дм³
- **Почва + 10 см³ “Хромовой смеси”**
- **Нагревание на водяной бане ($t = 100$ °С, продолжительность нагрева 60 мин)**
- Смесь охлаждают, добавляют 15 см³ H_2O
- Оставляют на сутки для осаждения твердых частиц
- Центрифугируют при скорости 6000 об/мин в течение 10 min
- Оптическую плотность измеряют при $\lambda = 590$ нм, кювета 1 см
- Рассчитывают $\omega(\text{Сорг})$, %



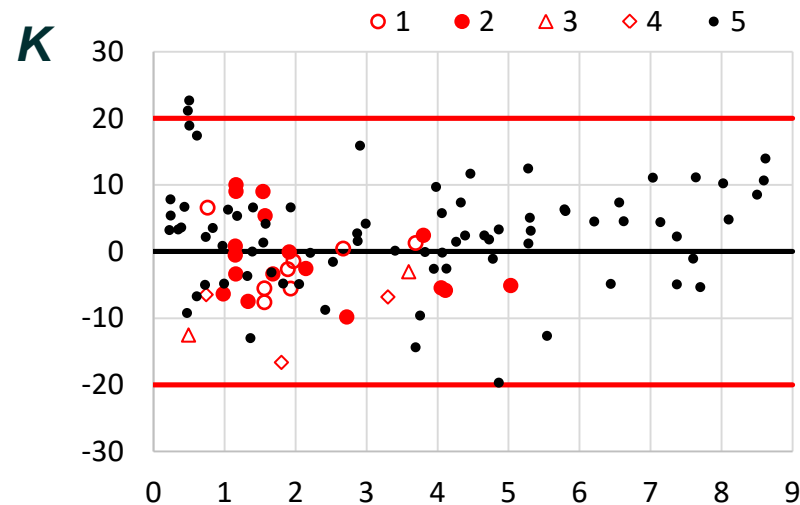
Контроль качества измерений $\omega(\text{Сорг}), \%$ (метод Тюрина в модификации ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН)

Без учета корректирующего фактора $f = 1,15$



%Сорг (Тюрин)

С учетом корректирующего фактора $f = 1,15$



%Сорг (Тюрин)

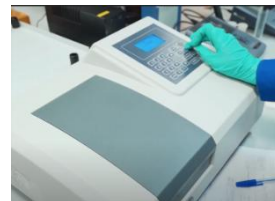
- 1 – reference materials of soils (UK)
 - 2, 3 – standard soil samples (Russia)
 - 4 – soil samples from GLOSOLAN**
 - 5 – soil samples of various types
- more than 120 soil samples in total

$\omega(\text{Сорг}), \%$ (Тюрин)	$K, \%$ ($P = 0,95$)
0,170 - 8,7	20

$$K = 100\% * \frac{|\%Сорг(\text{Тюрин}) - \%Сорг(\text{Сухое сжигание})|}{\%Сорг(\text{Сухое сжигание})}$$

✓ **Метод Тюрина в модификации ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН**

✓ **Метод Уолкли-Блэка**



КОНТРОЛЬНЫЙ ЭКЗЕМПЛЯР

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
(Министерство науки и высшего образования России)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Комплексный научный центр Уральского отделения Российской академии наук»
(ФИЦ Коми НЦ УрО РАН)

Институт биологии
Комплексный научный центр Уральского отделения Российской академии наук
(ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН)

УТВЕРЖДАЮ
Директор
ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, д.б.н.
С. В. Дегтяр
11.09.2020 г.

Методика измерений № 88-17641-001-2020

Методика измерений № 88-17641-001-2020 (ФР.1.31.2020.38218)

ПОЧВЫ, ГРУНТЫ, ПОЧВООБРАЗУЮЩИЕ ПОРОДЫ, ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ ДОЛИ УГЛЕРОДА
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
(методы Тюрина и Уолкли-Блэка)**

Аттестована
Центром «СЕРТИМЕТ»
АХУ УрО РАН

Настоящая методика внесена в реестр
методик измерений УрО РАН
за № 88-17641-001-2020

Сыктывкар
2020

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-17641-001-RA.RU.310657-2020

Почвы, грунты, почвообразующие породы, донные отложения. Методика измерений массовой доли углерода органических соединений и органического вещества фотометрическим методом (методы Тюрина и Уолкли-Блэка).

разработанная Институтом биологии Комплексного научного центра Уральского отделения Российской академии наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Комплексный научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (г. Сыктывкар, ГСН-2, ул. Коммунистическая, д. 28),

предназначенная для измерений массовой доли углерода органических соединений и органического вещества в почвах, грунтах, почвообразующих породах, донных отложениях

и регламентированная в документе № 88-17641-001-2020 «Почвы, грунты, почвообразующие породы, донные отложения. Методика измерений массовой доли углерода органических соединений и органического вещества фотометрическим методом (методы Тюрина и Уолкли-Блэка)», утвержденная в 2020 г., на 51 л.

Методика измерений аттестована в соответствии с приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 и ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований и метрологической экспертизе материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 1 лист.

Дата выдачи свидетельства: 11 сентября 2020 г.

Начальник АХУ УрО РАН Р. В. Зинков

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН Л. А. Игнатюкова

Россия, 620093, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Тел./факс: (343) 267-42-26

Метод Тюрина

в модификации ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

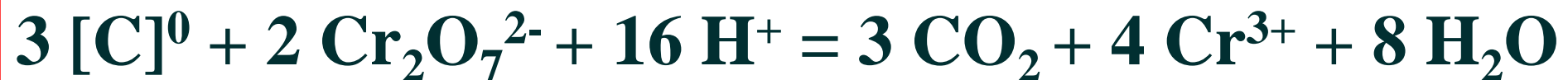
Фотометрический вариант

- **20 г $K_2Cr_2O_7$ + 500 см³ H_2O , $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,8$ моль/дм³**
- “Хромовая смесь”: 1V $K_2Cr_2O_7$ + 1V H_2SO_4 конц
 $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,4$ моль/дм³
- **Почва + 10 см³ “Хромовой смеси”**
- **Нагревание на водяной бане ($t = 100$ °С, продолжительность нагрева 60 мин)**
- Смесь охлаждают, добавляют 15 см³ H_2O
- Оставляют на сутки для осаждения твердых частиц
- Центрифугируют при скорости 6000 об/мин в течение 10 min
- Оптическую плотность измеряют при $\lambda = 590$ нм, кювета 1 см
- Рассчитывают $\omega(C_{орг})$, %

Метод Уолкли-Блэка

Фотометрический вариант

- **50 г $K_2Cr_2O_7$ + 500 см³ H_2O , $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 2$ моль/дм³**
- **Почва + 2 см³ $K_2Cr_2O_7$ + 5 см³ H_2SO_4 конц = 7 см³**
- **Выдерживают 30 мин в вытяжном шкафу**
- Добавляют 20 см H_2O
- Выдерживают 24 часа (без нагревания)
- Измеряют оптическую плотность при $\lambda = 590$ нм (при необходимости раствор центрифугируют)
- Рассчитывают $\omega(C_{орг})$, %



Метод Тюрина

в модификации ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

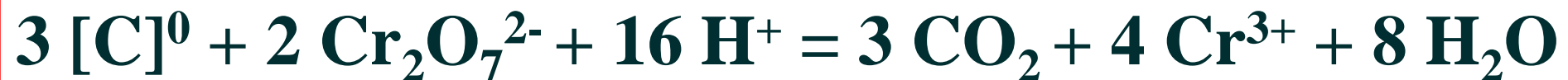
Фотометрический вариант

- 20 г $K_2Cr_2O_7$ + 40 г H_2SO_4
- “Хромовая смесь”
 $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,001$
- Почва + 10 см³ хромовой смеси
- Нагревание на водяной бане ($t = 100$ °С, продолжительность 60 мин)
- Смесь охлаждают до комнатной температуры
- Оставляют на 24 часа
- Центрифугируют при $\omega = 1000$ об/мин
- Оптическую плотность измеряют при $\lambda = 590$ нм, кювета 1 см
- Рассчитывают $\omega(C_{орг})$, %

!!! В методе Уолкли-Блэка количество $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4 равно тем же характеристикам, что и в методе Тюрина, но концентрация этих компонентов в смеси в 1,5 раза выше.

- Добавляют 20 см H_2O
- Выдерживают 24 часа (без нагревания)

!!! Нагрев реакционной смеси происходит за счет экзотермического эффекта, возникающего при смешивании концентрированного раствора H_2SO_4 с дистиллированной водой.



Метод Тюрин

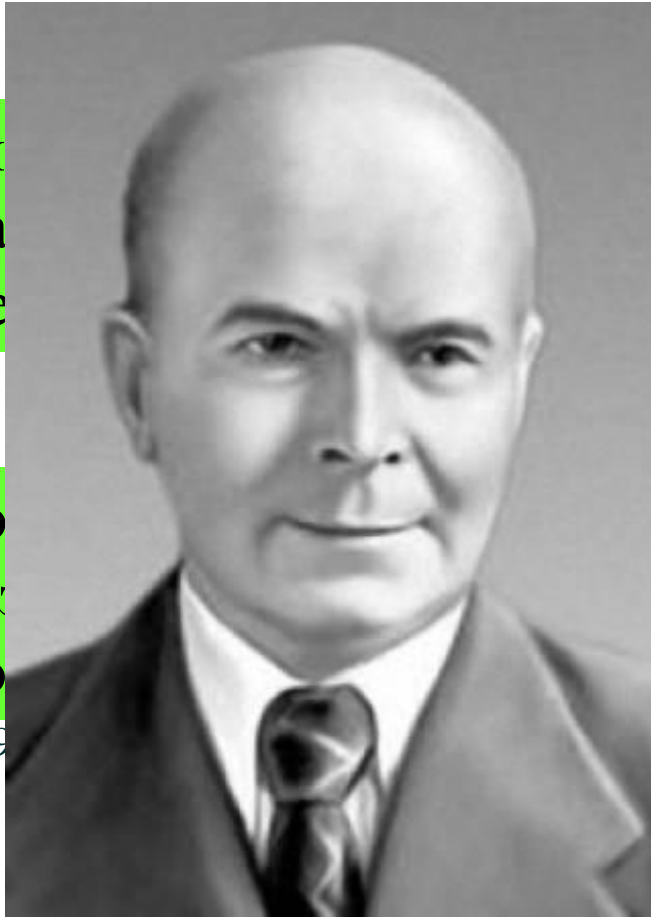
в модификации ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

Фотометрический вариант

- 20 г $K_2Cr_2O_7$ + 40 г H_2SO_4
- "Хромовая смесь" $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.001$
- Почва + 10 см³ хромовой смеси
- Нагревание на водяной бане ($t = 100$ °С, продолжительность 60 мин)
- Смесь охлаждают до комнатной температуры
- Оставляют на 24 часа
- Центрифугируют при 1000 об/мин
- Оптическую плотность измеряют при $\lambda = 590$ нм
- Рассчитывают $\omega(C_{орг}), \%$

!!! В методе Уолкли-Блэка же характеристика компонентов в смеси

!!! Нагрев реакции экзотермического концентрированной



Иван Владимирович Тюрин (1892-1962)

$f = 1.17$ (Аринушкина, 1962)

3 [С]°

Метод Уолкли-Блэка

Фотометрический вариант

$K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4 равно тем же, но концентрация этих

добавляют 20 см H_2O и выдерживают 24 часа (без нагревания)

за счет при смешивании тиллированной водой.

/дм³
м³

нм (при

$K_2Cr_2O_7 + 10H_2O + 3SO_2 + 10H_2O$

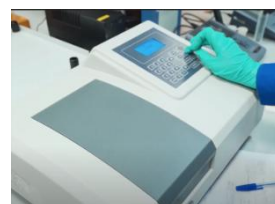
Метод Тюрина в модификации ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

Диапазон измерений массовой доли


– углерода органических соединений, $\omega(C_{орг})$	от 0,17 % до 8,7 % включ.,
– органического вещества, $\omega(OB)$	от 0,3 % до 15 % включ..

Диапазоны измерений, значения показателей внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности результатов измерений массовой доли углерода органических соединений и органического вещества

Диапазон измерений массовой доли,	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное значение стандартного отклонения внутрилабораторной прецизионности)	Показатель правильности (границы систематической составляющей относительной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$)	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$)
$\omega, \%$		$\pm\delta_{сл}, \%$	$\pm\delta_{л}, \%$
Углерод органических соединений			
От 0,170 до 8,7 включ.	7,6	14	20
Органическое вещество			
От 0,300 до 15,0 включ.	7,6	14	20



Проведение 1 Евроазиатских Межлабораторных сличительных испытаний ГЛОСОЛАН 2023 – позволит нам сделать следующий шаг на пути гармонизации методов изучения почв, используемых в разных регионах.



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Geoderma

journal homepage: www.elsevier.com/locate/geoderma

Transferability between soil organic matter measurement methods for database harmonization

E.V. Shamrikova^a, B.M. Kondratenok^a, E.A. Tumanova^a, E.V. Vanchikova^a, E.M. Lapteva^a, T. V. Zonova^a, E.I. Lu-Lyan-Min^a, A.P. Davydova^a, Z. Libohova^{b, *}, N. Suvannang^c

^a Institute of Biology Komi SC UrD RAS, Kommunisticheskay 28, Syktyvkar, Russian Federation

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2022, № 7, с. 1–8

ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ

УДК 631.41

ПРОБЛЕМЫ И ОГРАНИЧЕНИЯ ДИХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА
ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПОЧВЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО
ВЕЩЕСТВА (ОБЗОР)

© 2022 г. Е. В. Шамрикова^{a, *}, Е. В. Ванчикова^a, Б. М. Кондратёнок^a,
Е. М. Лаптева^a, С. Н. Кострова^a

^aИнститут биологии Коми НЦ УрО РАН, Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 Россия

Н^Р Научная Россия НОВОСТИ СТАТЬИ ЛЕКЦИИ ИНТЕРВЬЮ


ГАРМОНИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЧВ: ПУТЬ К УПОРЯДОЧИВАНИЮ

07.05.2021 13:00

© 1832 Добавить в закладки

Ученые Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар) представили свой опыт гармонизации подходов анализа почв. Специалисты поделились результатами выполненной в рамках работы в Глосолан авторской разработки методики измерений содержания почвенного органического вещества. Это вклад в интеграцию сведений, накопленных почвоведомии мира за исторический период. Унификация методов измерений полезна в

<https://scientificrussia.ru/articles/garmonizatsiya-metodov-issledovaniya-pochv-put-k-uporyadochivaniyu>




ОБЩЕСТВО ПОЧВОВЕДОВ ИМ. В.В. ДОКУЧАЕВА

Информационный
листок № 54
(февраль 2021)

Новости кратко

ГЛОБАЛЬНАЯ СЕТЬ ПОЧВЕННЫХ ЛАБОРАТОРИЙ (ГЛОСОЛАН)

Главная цель сети – повышение квалификации исследований путем согласования стандартных операционных процедур известных методов, повышения потенциала лабораторий в



ОБЩЕСТВО ПОЧВОВЕДОВ ИМ. В.В. ДОКУЧАЕВА

Информационный
листок № 69
(май 2022)

Глобальное почвенное партнерство ФАО О запуске Российской сети почвенных лабораторий РУСОЛАН



29 апреля 2022 года в виртуальном формате была запущена Российская сеть почвенных лабораторий (РУСОЛАН).

В церемонии приняли участие 70 заинтересованных сторон, включая вице-председателя региональной сети ЕВРОСОЛАН по Евразии Елену Шамрикову

Acknowledgments



THANK YOU
FOR ATTENTION!

