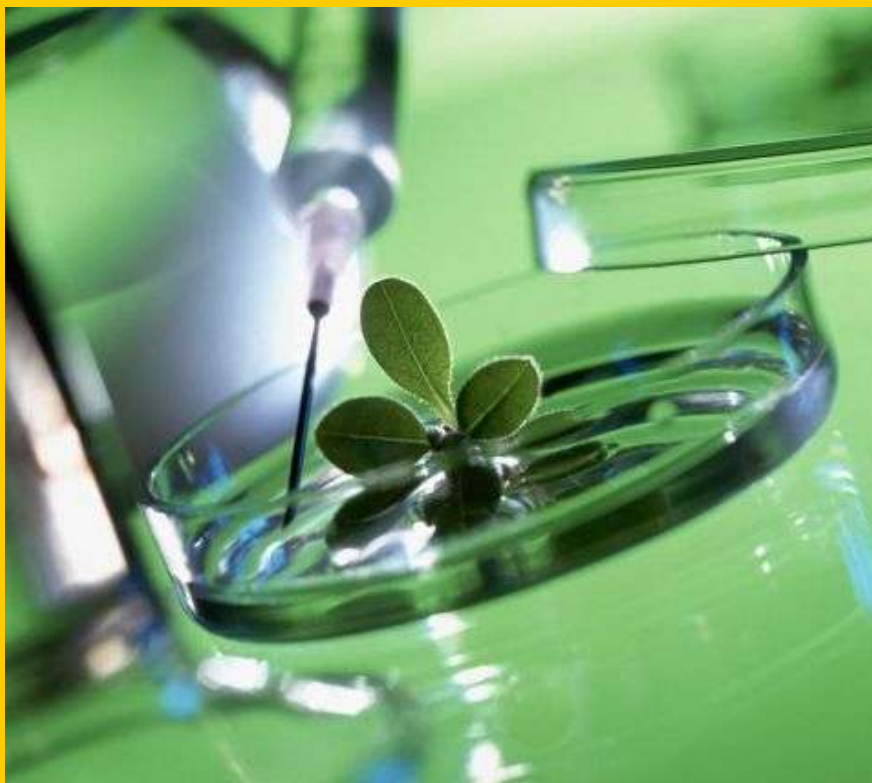


Е.Н. Белоусова

**ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЧВ И РАСТЕНИЙ**

Учебное пособие



Красноярск 2014

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
ФГБОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет»

Е.Н. Белоусова

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЧВ И РАСТЕНИЙ

Рекомендовано научно-методическим советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Красноярский государственный аграрный университет» для внутривузовского использования в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлению подготовки 110400.68 «Агрономия»

Красноярск 2014

ББК 40.4

Б 43

Рецензенты:

Э.Ф. Ведрова, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник Института леса СО РАН им. В.П. Сукачева

Р.В. Алхименко, кандидат сельскохозяйственных наук, директор ФГБУ ГЦАС «Красноярский»

Б 43 *Белоусова, Е.Н.* Инструментальные методы исследования почв и растений: учеб. пособие / Е.Н. Белоусова; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2014. – 267 с.

Изучение дисциплины «Инструментальные методы исследования почв и растений» необходимо магистрантам для методологического обеспечения агрохимических исследований почв и растений по широкому набору показателей. Это позволит более подробно познакомиться с современным приборным оборудованием и методами анализа, нашедшими повсеместное применение в практике агрономических исследований.

Предназначено для проведения лабораторно-практических занятий по дисциплине «Инструментальные методы исследования почв и растений» для магистрантов Института агроэкологических технологий по направлению 110400.68 «Агрономия».

ББК 40.4

© Белоусова Е.Н., 2014
© ФГБОУ ВПО «Красноярский
государственный аграрный
университет», 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА	6
2. ОСОБЕННОСТИ ПОЧВЫ КАК ОБЪЕКТА ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ	9
2.1. Система показателей химического состава почв.....	11
2.2. Принципы определения и интерпретации уровней показателей..	11
2.3. Явление неоднородности почвенных свойств. Факторы, определяющие неоднородность. Уровни неоднородности почвенных свойств.....	12
2.4. Правила отбора и подготовки почвенных проб к анализу.....	17
2.5. Отбор и подготовка растительных проб к анализу	31
3. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	46
3.1. Назначение инструментального анализа.....	46
3.2. Классификация инструментальных методов анализа.....	46
3.3. Точность результатов в инструментальном анализе.....	51
4. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ.....	53
4.1. Методы атомной спектроскопии.....	56
4.1.1. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС).....	56
4.1.2. Атомно-эмиссионная спектрометрия.....	60
4.1.3. Рефрактометрический метод.....	65
4.1.4. Поляризационный метод.....	68
4.2. Методы молекулярной спектроскопии.....	69
4.2.1. Фотометрия.....	69
4.2.2. Фотоколориметрический метод.....	75
5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	111
5.1. Методы без протекания электродной реакции	112
5.1.1. Кондуктометрический метод анализа	112
5.2. Методы, основанные на протекании электродной реакции.....	114
5.2.1. Кулонометрия	114
5.2.2. Вольтамперометрия.....	117
5.2.3. Потенциометрия.....	119
6. ХРОМАТОГРАФИЯ.....	151
6.1. Классификация хроматографических методов.....	152
6.2. Теоретические основы газовой хроматографии.....	154

6.2.1. Основные узлы приборов для хроматографического анализа.....	158
6.2.2. Применение газовой хроматографии.....	168
6.3. Основные теоретические положения жидкостной хроматографии.....	170
6.3.1. Основные понятия и классификация методов жидкостной хроматографии.....	172
6.4. Планарная хроматография.....	183
6.4.1. Сущность и техника бумажной хроматографии.....	184
6.4.2. Сущность и техника тонкослойной хроматографии	191
7. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БАЗОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АГРОФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ	209
7.1. Диагностика строения пахотного слоя почвы	209
7.2. Диагностика устойчивости почвенной структуры к дезинтегрирующему действию воды.....	221
7.3. Определение потребности пахотного слоя в рыхлении.....	227
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	237
СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЙ.....	238
ЛИТЕРАТУРА	260
ПРИЛОЖЕНИЯ	262

ВВЕДЕНИЕ

В процессе освоения курса «Инструментальные методы исследования почв и растений» магистрант должен сформировать следующие общекультурные (ОК) и профессиональные компетенции (ПК):

ОК-1 – способность совершенствовать и развивать свой интеллектуальный и общекультурный уровни;

ОК-2 – способность к самостоятельному обучению новым методам исследования, изменению научного и научно-производственного профиля своей профессиональной деятельности;

ОК-4 – способность использовать на практике умения и навыки в организации исследовательских и проектных работ, управлении коллективом;

ОК-7 – способность к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов; владение методами пропаганды научных достижений;

ПК-1 – способность понимать сущность современных проблем агрономии, научно-техническую политику в области производства безопасной растениеводческой продукции;

ПК-2 – владение методами оценки состояния агрофитоценозов и приемами коррекции технологий возделывания сельскохозяйственных культур в различных погодных условиях;

ПК-4 – способность оценить пригодность земель для возделывания сельскохозяйственных культур с учетом производства качественной продукции.

Учитывая самостоятельность при выполнении лабораторно-практических работ, ограниченность рабочего времени студента и методической литературы библиотечного фонда, мы составили учебное пособие по теоретическим и практическим подходам изучения агрономических объектов в рамках освоения курса «Инструментальные методы исследования почв и растений».

1. ОРГАНИЗАЦИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА

Общие требования

Учебная группа делится на бригады по 2–3 человека, каждая из которых выполняет конкретную лабораторную работу по индивидуальному заданию. В течение лабораторного практикума каждый студент выполняет ряд работ по составленной преподавателем рейтинг-карте.

К каждой лабораторной работе студенты допускаются после собеседования с преподавателем. Для получения допуска могут быть использованы краткие письменные опросы или решение тестовых заданий. В целях самоподготовки в конце лабораторных работ приведены вопросы. Основной теоретический материал, необходимый для понимания и усвоения изучаемой темы и выполнения лабораторных работ по ней, приведен в начале каждой темы и отражен в сущности лабораторной работы. Более подробно и глубоко теоретический материал излагается в других изданиях. Для контроля полученных знаний после выполнения всех лабораторных работ студенты пишут контрольную работу с последующей защитой. В нее включаются теоретические вопросы по изученным методам анализа, лабораторным работам и задания по типовым расчетам результатов анализа. Для подготовки к контрольной работе следует использовать список вопросов, который приведен в конце каждого раздела данного пособия. Студенты, выполнившие все необходимые лабораторные и контрольные работы, допускаются к сдаче зачета.

Работа в лаборатории и организация рабочего места

Перед выполнением лабораторного практикума студенты в обязательном порядке проходят инструктаж по технике безопасности и расписываются в журнале учета инструктажа. Приступая к выполнению работы, студент должен внимательно прочитать описание ее хода и инструкцию к используемым приборам.

Необходимо подготовить химическую посуду и реактивы. При этом вся используемая посуда должна быть тщательно вымыта. После промывки водопроводной водой она дважды споласкивается дистиллированной. Для удаления капель воды внутри бюреток и пипеток их споласкивают дважды тем раствором, которым они будут наполнять-

ся. Нельзя загромождать рабочее место книгами, тетрадями и посторонними предметами. На столе все необходимое для анализа размещается так, чтобы им было удобно пользоваться. Рабочее место должно всегда быть чистым и сухим.

При работе в лаборатории следует помнить и выполнять следующие общие правила:

1. Запрещается приступать к работе, не имея спецодежды (халата), оставлять без присмотра включенные электроприборы, принимать пищу, пить воду из лабораторной посуды, пробовать вещества на вкус, наклоняться над сосудом и нюхать вещества.

2. Летучие вещества и концентрированные растворы кислот и оснований должны находиться в вытяжном шкафу, при работе шкаф необходимо включать.

3. Работая с концентрированными растворами кислот, щелочей, аммиака, нужно надеть защитные очки.

4. Нельзя прикасаться к электроцитам и электроприборам мокрыми или влажными руками. При включении прибора следует брать за вилку, а не за провод.

5. При смешивании или разбавлении растворов веществ, сопровождающимся выделением тепла, необходимо применять термостойкую посуду.

В процессе выполнения большинства работ следует готовить стандартные растворы, которые можно выливать только после проверки результатов работы преподавателем. В начале каждого занятия назначается дежурный. По окончании работы склянки с растворами, которые еще понадобятся, следует поставить на место, посуду помыть, убрать рабочее место и сдать его дежурному. Дежурный сдает лабораторию лаборантам.

Оформление лабораторных работ и составление отчета

Лабораторные работы оформляются в отдельной тетради – рабочем журнале. Можно также использовать заранее подготовленные распечатки электронного рабочего журнала, которые после заполнения следует хранить в специальной папке. Записи в рабочем журнале надо выполнять аккуратно. Недопустимо вести их карандашом, а также на отдельных листочках или черновиках. В отчет о

лабораторной работе обязательно заносят результаты всех измерений (даже неудачных) и расчеты. Это необходимо для проверки правильности выполнения работы. Также это дает возможность внести необходимые изменения и уточнения в выполнение эксперимента или расчета.

По каждой выполненной работе отчет составляется студентом индивидуально и подается преподавателю для проверки. В нем обязательно отражаются:

- 1) дата выполнения работы;
- 2) название и номер лабораторной работы;
- 3) цель лабораторной работы;
- 4) используемые реактивы и оборудование;
- 5) уравнения протекающих химических реакций;
- 6) экспериментальные данные и расчеты (очень подробно, с соблюдением правил записи результатов и единиц измерений);
- 7) на миллиметровой бумаге или с помощью компьютера строятся градуировочные графики (обязательно вшиваются в лабораторный журнал);
- 8) оценка погрешности определения (после проверки результата преподавателем);
- 9) обобщение аналитических данных, выводы.

При ведении рабочего журнала необходимо уделять особое внимание точности измерений и записи их результатов.

2. ОСОБЕННОСТИ ПОЧВЫ КАК ОБЪЕКТА ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Почва – сложный объект исследования. Сложность изучения химического состояния почв обусловлена особенностями их химических свойств и связана с необходимостью получения информации, адекватно отражающей свойства почв и обеспечивающей наиболее рациональное решение как теоретических вопросов почвоведения, так и вопросов практического использования почв. Для количественного описания химического состояния почв используют широкий набор показателей. В него входят показатели, определяемые при анализе практически любых объектов и разработанные специально для исследования почв (обменная и гидролитическая кислотность, показатели группового и фракционного состава гумуса, степень насыщенности почвы основаниями и др.).

Особенностями почвы как химической системы являются гетерогенность, полихимизм, дисперсность, неоднородность, изменение и динамика свойств, буферность, а также необходимость оптимизации свойств почвы (Воробьева, 2006).

Гетерогенность почв. В составе почвы выделяют твердую, жидкую, газовую фазы. При исследовании химического состояния почвы и отдельных ее компонентов определяют показатели, характеризующие не только почву в целом, но и ее отдельные фазы. Разработаны математические модели, позволяющие оценить взаимосвязь уровней парциального давления диоксида углерода в почвенном воздухе, рН, карбонатной щелочности и концентрации кальция в почвенном растворе.

Полихимизм почв. В почве один и тот же химический элемент может входить в состав разнообразных соединений: легкорастворимых солей, сложных алюмосиликатов, органоминеральных веществ. Эти компоненты обладают разными свойствами, от которых, в частности, зависит способность химического элемента переходить из твердых фаз почвы в жидкую, мигрировать в профиле почвы и в ландшафте, потребляться растениями и т.п. Поэтому в химическом анализе почв определяют не только общее содержание химических элементов, но и показатели, характеризующие состав и содержание индивидуальных химических соединений или групп соединений, обладающих близкими свойствами.

Полидисперсность почв. Твердая фаза почвы состоит из частиц разного размера – от крупинок песка до коллоидных частиц диаметром в несколько микрометров. Они неодинаковы по составу и обладают разными свойствами. При специальных исследованиях генезиса почв определяют показатели химического состава и других свойств отдельных гранулометрических фракций. С дисперсностью почв связана их способность к ионному обмену, которая в свою очередь характеризуется специфическим набором показателей – емкостью катионного и анионного обмена, составом обменных катионов и пр. От уровней этих показателей зависят многие химические и физические свойства почв.

Кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства почв. В состав почв входят компоненты, проявляющие свойства кислот и оснований, окислителей и восстановителей. При решении разнообразных теоретических и прикладных проблем почвоведения, агрохимии, мелиорации определяют показатели, характеризующие кислотность и щелочность почв, их окислительно-восстановительное состояние.

Неоднородность, вариабельность, динамика, буферность химических свойств почв. Свойства почв неодинаковы даже в пределах одного и того же генетического горизонта. При исследовании процессов формирования почвенного профиля оценивают химические свойства отдельных элементов организации почвенной массы. Свойства почв варьируют в пространстве, изменяются во времени и в то же время почвы обладают способностью противостоять изменению своих свойств, т. е. проявляют буферность.

Изменение свойств почв. В почвах непрерывно протекают разнообразные процессы, которые приводят к изменению их химических свойств. Практическое применение находят показатели, характеризующие направление, степень выраженности, скорости протекающих в почвах процессов; исследуются динамика изменения свойств почв и их режимы.

Разнокачественность состава почв. Разные типы и даже виды и разновидности почв могут иметь столь разные свойства, что для их химической характеристики используют не только разные аналитические приемы, но и разные наборы показателей. Так, в подзолистых, дерново-подзолистых, серых лесных почвах определяют рН водных и солевых суспензий, обменную и гидролитическую кислотность, обменные основания вытесняют из почв водными растворами солей.

При анализе засоленных почв определяют рН только водных суспензий, а вместо показателей кислотности – общую, карбонатную и другие виды щелочности. Перечисленные особенности почв во многом обуславливают принципиальные основы методов исследования химического состояния почв, номенклатуру и классификацию показателей химических свойств почв и химических почвенных процессов.

2.1. Система показателей химического состояния почв

Группа 1. Показатели свойств почв и почвенных компонентов

Подгруппы показателей:

- 1) состава почв и почвенных компонентов;
- 2) подвижности химических элементов в почвах;
- 3) кислотно-основных свойств почв;
- 4) ионообменных и коллоидно-химических свойств почв;
- 5) окислительно-восстановительных свойств почв;
- 6) каталитических свойств почв.

Группа 2. Показатели химических почвенных процессов

Подгруппы показателей:

- 1) направления и степени выраженности процесса;
- 2) скорости процесса.

2.2. Принципы определения и интерпретации уровней показателей

Результаты анализа почв содержат информацию о свойствах почв и почвенных процессах и на этой основе позволяют решить стоящую перед исследователем задачу. Приемы интерпретации уровней показателей зависят от методов их определения. Эти методы можно разделить на две группы.

Методы первой группы позволяют без изменения химического состояния почвы оценить ее свойства. Вторая группа – методы, в основе которых лежит химическая обработка анализируемой почвенной пробы. Цель этой обработки – воспроизвести химические равновесия, которые осуществляются в реальной почве, либо заведомо нарушить сложившиеся в почвах взаимосвязи и извлечь из почвы компонент, количество которого позволяет оценить химическое свойство почвы или протекающий в ней процесс. Этот этап аналитического процесса

– химическая обработка навески почвы – отражает главную особенность метода исследования и обуславливает приемы интерпретации уровней большинства определяемых показателей.

2.3. Явление неоднородности почвенных свойств. Факторы, определяющие неоднородность. Уровни неоднородности почвенных свойств

Свойства почвы изменяются в вертикальном и горизонтальном направлениях. Изменчивость почвенных свойств может быть обусловлена действием различных факторов окружающей среды. Изменение в пространстве и времени факторов почвообразования (материнской породы, рельефа, климата, растительного и животного мира), а также различных внутрипочвенных процессов влечет за собой закономерное изменение почвенных свойств. Действие каждого фактора охватывает различные по размеру и положению в пространстве части покрова и профиля почвы. Разнообразие этих факторов и различная интенсивность их воздействия в пространстве и времени приводит к дифференциации почвенного покрова, но в то же время препятствует образованию резких границ между отдельными элементами почвенного покрова, что обуславливает непрерывность и постепенность изменения почвенных свойств (Дмитриев, 1983).

Один и тот же фактор может действовать по-разному на различных иерархических уровнях организации почвы, что приводит к варьированию почвенных свойств на всех этих уровнях. Выделяются следующие уровни организации почвы: молекулярно-ионный, элементарных почвенных частиц, агрегатный, горизонтный, почвенного индивидуума, почвенного покрова и т.д. (Воронин, 1986).

От уровня рассмотрения почвенных свойств зависит выбор подходов и методов изучения их варьирования. Сформулированные по результатам исследований выводы справедливы лишь для данного уровня. Однако некоторые основные подходы и принципы являются универсальными и могут быть применимы при изучении вариабельности почвенных свойств на различных уровнях. Цели при изучении варьирования физических свойств почвы на различных уровнях организации почвы могут быть самыми разнообразными. Варьирование свойств на текстурном уровне может быть обусловлено неоднородностью сложения почвообразующих пород, типом взаимодействия составляющих элементарных частиц. Исследования на этом уровне да-

ют нам информацию о структуре субстрата, на котором протекают почвообразовательные процессы и который является основой для формирования агрегатной почвенной структуры (Шеин, Милановский, 2001). Варьирование физических свойств на уровне почвенной структуры может быть интересно с точки зрения оценки условий функционирования почвенной биоты и условий формирования почвенного органического вещества. Изучение варьирования свойств на уровне горизонта или педона необходимо при исследовании процессов формирования преимущественных потоков влаги и вещества в почвенном профиле, варьирование почвенных свойств на уровне ландшафта – это основа биоразнообразия, его изучение важно для понимания процессов ландшафтного уровня и т.д.

Каким образом можно получить информацию о пространственном варьировании того или иного почвенного свойства? Какие существуют способы для количественного описания, математического и графического представления полученного материала?

Процесс изучения пространственной variability свойств почвы можно представить в виде следующей схемы (рис. 1).

Е.В. Шеин, Л.О. Карпачевским (2007), выделяется два основных наиболее распространенных подхода к изучению и описанию пространственной variability свойств почвы. *Первый подход* предполагает, что свойства почвы меняются скачкообразно на границах, разделяющих различные почвенные классификационные единицы, либо же области действия одного и того же фактора. При этом подходе предполагается наличие исходной опорной информации в виде почвенной карты, карты рельефа и т.д. Изучение объекта исследования может быть произведено по методу ключей, когда точки опробования закладываются в наиболее характерных для выделенных классификационных единиц местах. Это могут быть водораздельные области, отдельные части склона и т.д. Или же схема опробования может представлять собой регулярную, случайно-регулярную сеть и случайное опробование. При заложении регулярной сети точки опробования располагаются на равном расстоянии друг от друга. Реализация случайно-регулярной сети предполагает разбиение изучаемой территории на равные сектора, внутри которых точки опробования выбираются случайным образом. Опробование по сетке предполагает дальнейшую сортировку данных на группы, соответствующие отдельным классификационным единицам. Кроме того, возможен случайный выбор точек опробования внутри каждого контура.



Рис. 1. Этапы работ по изучению пространственной variability свойств почв

Свойства, определенные в ключевых точках или усредненные в случае опробования по сетке, приписываются всей территории контура внутри заданной границы. Варьирование свойств на малых расстояниях в пределах контура считается случайным или следствием ошибки эксперимента. В этом случае математическое описание варьирования изучаемого показателя в пределах каждого контура может быть произведено при помощи методов классической статистики. Наиболее часто используемые показатели для описания варьирования в пределах заданной границы – это форма распределения изучаемой величины, среднее, дисперсия, стан-

дартное отклонение, коэффициент вариации, характеристики свертки (пределы варьирования, квантили). Графическое представление результатов исследования реализуется в виде контурных карт, где каждый контур количественно характеризуется набором изучаемых свойств. Этот подход может быть реализован при решении задач из первой группы приведенного выше перечня.

Второй подход предполагает, что почвенные свойства изменяются в пространстве непрерывно и более или менее постепенно. В этом случае изменение свойства в пространстве можно представить в виде массива данных так называемой поверхности, где каждое единичное измерение будет определяться координатами x , y , указывающими положение точки опробования в пространстве, и координатой z , представляющей значение изучаемого свойства в данной точке. Такие поверхности называют функциональными (Childs, 2004). Каждой паре значений x , y соответствует единственное значение z . При данном подходе опробование должно охватывать всю изучаемую территорию. Схемы опробования могут представлять собой регулярную и случайно-регулярную сеть.

Для этого подхода разработаны разнообразные методы математического описания варьирования показателей, которые можно разделить на три основные группы: статистические, детерминистические и геостатистические. Эти методы позволяют описать поведение изучаемой величины на всей территории исследования, включая области, располагающиеся между точками опробования. Графически полученную информацию можно представить в виде карт изолиний, соединяющих точки с одинаковым значением показателя, или триангуляционных карт, на которых точки опробования соединены прямыми линиями таким образом, что образуются смежные не перекрывающие друг друга треугольники, составляющие непрерывную поверхность. Этот подход может быть использован при решении задач второй и третьей групп вышеназванного списка.

Следует отметить, что описанные подходы вовсе не обязательно должны быть противопоставлены друг другу. Возможны ситуации, при которых разумным будет комбинированное использование подходов. Например, при исследовании больших территорий с ярко выраженным действием какого-либо фактора может быть осуществлено деление территории на области в соответствии с градациями фактора. Внутри отдельных выделенных областей для более детального рассмотрения или каких-либо конкретных

практических целей свойство может быть описано как функция координат x , y .

Масштабы и специфика задач, особенности территории (почвенные, геоморфологические, литологические, гидрологические и т.д.) влияют на выбор участков опробования и тот вид и объем полевых работ, которые необходимо провести. На этом этапе исследователь определяет схему опробования, глубины опробования, количество повторностей, уточняет перечень свойств в соответствии с целями и задачами исследования и методы определения свойств. Понятие «схема опробования» включает в себя такие параметры, как вид сети, по которой проводят размещение точек (регулярная, случайно-регулярная или случайная), шаг опробования, форма и площадь участка, на котором будут определены свойства.

Объем исследования, перечень свойств и методы определения свойств зависят от конкретных задач эксперимента, но могут быть лимитированы временными рамками и наличием рабочей силы.

При составлении общей характеристики изучаемой территории количество точек опробования и их размещение могут быть продиктованы необходимой точностью оценки среднего (Дмитриев, 1995; Джонгман, 1999). Однако в почвенных исследованиях зачастую число точек опробования оказывается настолько велико, что реализация такого подхода весьма затруднительна (Джонгман, 1999; Самсонова, 2003). В этих случаях используется геостатистический подход для выбора оптимального объема выборки и расположения точек опробования (Джонгман, 1999; Фрид, 2002). Шаг опробования должен обеспечить статистическую независимость полученных показателей.

Геостатистический подход может быть использован также при зонировании изучаемой территории и исследовании структуры почвенного покрова. Однако и в этом случае необходимо учесть, что шаг опробования и количество точек опробования должны быть таковыми, чтобы сеть опробования охватывала всю изучаемую территорию. При наличии исходной опорной информации о действии какого-либо фактора (выраженный рельеф, комплексный почвенный покров, растительность, различия в сельскохозяйственной обработке и т.д.) расположение точек опробования должно быть продумано таким образом, чтобы полученная в ходе исследований информация позволила охарактеризовать все выделяемые градации факторов.

2.4. Правила отбора и подготовки почвенных проб к анализу

Одной из наиболее ответственных составляющих программы исследования и оценки почв является этап пробоотбора. Именно на данном этапе наиболее вероятны ошибки, которые могут привести к получению искаженного представления об исследуемом объекте. При этом выявление этих ошибок возможно не всегда, поскольку отклонения от методики пробоотбора или ее вольная трактовка контролируются крайне редко.

В целом несоблюдение регламента пробоотбора почвенных образцов вызывает ряд последствий: экономических, сказывающихся на размерах компенсаций правообладателю за причиненное нарушение качества земель; правовых, вызывающих административную, гражданскую или уголовную ответственность, а также лишение права собственности на земельный участок.

Нормативные документы. В настоящее время в РФ процедура отбора почвенных проб регламентируется рядом нормативно-правовых актов, закрепляющие общие вопросы организации пробоотбора и использования понятийного аппарата:

- ГОСТ 27593-88 Почвы. Термины и определения;
- ГОСТ 17.4.3.01-83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб;
- ГОСТ 28168-89 Почвы. Отбор проб;
- ГОСТ 17.4.4.02-84 Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализов;
- ГОСТ Р 53123-2008 Качество почвы. Отбор проб. Ч. 5. Руководство по изучению городских и промышленных участков на предмет загрязнения почвы;
- отраслевой стандарт ОСТ 56-81-84 Полевые исследования почвы. Порядок и способы проведения работ, основные требования к результатам;
- СП 11-102-97 Инженерно-экологические изыскания для строительства и рекомендации по процедуре пробоотбора с точки зрения соблюдения безопасности персонала на всех этапах его проведения;
- ГОСТ Р 53091-2008 Качество почвы. Отбор проб. Часть 3. Руководство по безопасности. Отдельной группой среди документов, нормирующих этап отбора почвенных проб, являются различного

рода методические материалы по организации этого процесса для решения конкретных задач, обозначенных целью проведения исследований;

– РД 52.18.156-99 Методические указания. Охрана природы. Почвы. Методы отбора объединенных проб почвы и оценки загрязнения сельскохозяйственного угодья остаточными количествами пестицидов; гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. Методические указания;

– МУ 2.1.7.730-99 Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест;

– Методические указания по проведению комплексного мониторинга плодородия почв земель сельскохозяйственного назначения. – М., 2003.

Однако, несмотря на наличие обширной нормативной базы, регламентирующей процедуру пробоотбора, строгой системы в этой области пока не разработано. Имеющиеся нормативы оставляют широкие возможности для интерпретации, в том числе при выборе размеров пробных площадок, схемы их расположения, составления сопроводительной документации и т.д. Кроме этого, встречаются разночтения в понятийном аппарате.

Основное требование, которое предъявляют к пробоотбору, заключается в том, что отобранная проба должна быть *репрезентативной*. Репрезентативность определяется комплексом факторов: способом отбора и количеством объединенных проб; количеством точечных проб, слагающим объединенную пробу; объемом (массой) образца; способом приготовления объединенной пробы и пр. Надежность оценки свойств почвы возрастает с увеличением числа проб с единицы площади и равномерности их распределения. При этом, чем более неоднородна изучаемая территория, тем плотнее должна быть сетка пробоотбора.

Этапы пробоотбора. Вся процедуру пробоотбора можно условно разделить на несколько этапов:

1) сбор исходной информации об объекте и рекогносцировочное обследование;

2) составление программы исследований: выбор контролируемых показателей и методики отбора, нанесение сетки пробоотбора на картографическую основу (ситуационный план);

3) полевой этап: привязка объекта исследований, выделение сетки пробоотбора в натуре (разбивка на элементарные или предста-

вительные участки, выделение пробных площадок и т.д.), собственно отбор образцов (отбор точечных проб, составление объединенных образцов, упаковка, составление сопроводительной документации);

4) транспортирование образцов в лабораторию.

В этой схеме один из самых ответственных этапов – составление программы исследований и схемы пробоотбора, при которой используют 2 подхода:

1) сплошное обследование (вся площадь покрывается сплошной сеткой элементарных участков, с каждого из которых отбирается смешанный образец, состоящий из определенного количества точечных проб);

2) выборочное обследование (образцы отбираются с пробных площадок, которые по определенным принципам выделяют на обследуемой территории, далее полученные на них данные экстраполируют на всю территорию).

Преимущество сплошного метода заключается в том, что точечные пробы отбираются равномерно со всей территории. Соответственно, охват почвенных условий более полный и объединенная проба оказывается представительнее. Однако сплошной метод отличается большей трудоемкостью, чем выборочный, вследствие чего его применение не всегда оправдано, особенно при поисковых исследованиях. Для исследований с использованием выборочного обследования необходимо определить площади и размеры пробных площадок, систему их размещения на местности, количество объединенных проб. При этом следует учитывать, что на перераспределение веществ в ландшафте существенное воздействие будут оказывать рельеф местности и уклон (меньшую мощность плодородного слоя, меньшее содержание гумуса следует ожидать в верхней части склона, наибольшую аккумуляцию загрязняющих веществ – в нижней, в депрессиях или кумулятивных элементах ландшафта). Расположение пробных площадок на местности зависит также от вида и степени проявления загрязнения почвы. Так, при общем загрязнении почв пробные площадки намечают по координатной сетке, указывая их номера и координаты. Вследствие этого в практических ситуациях составление схемы пробоотбора является творческой задачей, требующей определенных навыков.

Таким образом, для обеспечения качественной оценки состояния почвенного покрова, идентификации загрязнения и доказательности произошедших изменений необходимы соблюдение

регламента пробоотбора, соответствующего цели исследования и нормативно-методическим рекомендациям, строгое документирование всех этапов работы и обеспечение квалифицированного надзора за всей процедурой отбора почвенных образцов.

Основные положения пробоотбора

Отбор проб при агрохимическом обследовании почв проводят в течение всего вегетационного периода при температуре почвы не ниже $+5^{\circ}\text{C}$. На полях, участках сенокосов, пастбищ, где доза внесенных минеральных удобрений по каждому виду составляла не более 60 кг/га д.в., почвенные пробы можно отбирать не ранее чем через один месяц после внесения удобрений, а более 60 кг/га – спустя 2–2,5 месяца.

Отбор проб для химического анализа, в том числе и определения ОКП в почве проводят не менее 1 раза в год. Образцы почв отбираются весной после схода снега до начала полевых работ или осенью во время уборки урожая.

Для контроля загрязнения тяжелыми металлами отбор проб проводят не менее одного раза в три года.

При изучении динамики самоочищения отбор почвенных проб проводят в течение первого месяца еженедельно, а затем ежемесячно в течение вегетационного периода до завершения активной фазы самоочищения.

Картографической основой для отбора проб является план землепользования хозяйства с нанесенными на него элементами внутрихозяйственного землеустройства и границами почвенных контуров.

Масштаб картографической основы должен соответствовать масштабу почвенных карт обследуемой территории.

После рекогносцировочного обследования территории на картографическую основу наносят сетку элементарных участков установленного размера с учетом типов, подтипов, разновидностей почв, рельефа и дренажной сети.

Конфигурация элементарного участка должна иметь форму квадрата или прямоугольника с соотношением сторон не более 2:1. При обследовании площадей, расположенных вдоль линейных загрязнителей почв (транспортные магистрали, линии электропередачи, трубопроводы) допускается соотношение сторон до 4:1. При

небольших площадях земельных участков или их сложной конфигурации форма элементарных участков может быть неправильной. Каждому элементарному участку присваивают порядковый номер.

Максимально допустимые размеры элементарных участков на незэродированных и слабоэродированных богарных землях:

– лесостепные и степные районы со слаборасчлененным рельефом, при ежегодном применении минеральных удобрений:

< 60 кг/га – не более 20 га;

60–90 кг/га – не более 15 га;

> 90 кг/га – не более 5 га;

– таежно-лесные районы с преобладанием дерново-подзолистых почв при ежегодном применении минеральных удобрений:

< 60 кг/га – не более 10 га;

60–90 кг/га – не более 5 га;

> 90 кг/га – не более 3 га.

Отбор проб тепличного грунта проводят при основном обследовании до посадки культуры и при контрольном обследовании – в течение всей вегетации возделываемых растений.

Вся площадь теплицы разбивается на пробные площадки. Площадь одной пробной площадки постоянна и в зависимости от типа теплицы составляет от 230 до 270 м². Границы пробной площадки определяются элементами тепличных конструкций. Пробным площадкам присваивают порядковые номера на весь период эксплуатации теплицы.

При основном обследовании пробы грунта отбирают с каждой пробной площадки. Отбор проб проводят не ранее чем через 15 дней после внесения органических удобрений.

При контрольном обследовании пробы грунта отбирают с укрупненных пробных площадок размером от 920 до 1080 м², состоящих из четырех близлежащих пробных площадок.

Отбор проб при основном и контрольном обследованиях проводят методом отбора точечных проб с последующим составлением объединенной пробы для каждой пробной площадки.

Методика отбора почвенных проб

На картографической основе в пределах каждого выделенного элементарного участка прокладывают маршрутный ход. На незэродированных или слабоэродированных почвах маршрутный ход

прокладывается по середине элементарного участка вдоль его длинной стороны или по диагонали. На средне- и сильноэродированных почвах, расположенных на склоне длиннее 200 м, маршрутные ходы прокладывают вдоль склона, на более коротких – поперек склона.

Отбор объединенных проб проводят по элементарным участкам при помощи навигатора GPS map 62. С каждого элементарного участка отбирают одну объединенную пробу почвы.

Каждую объединенную пробу почвы составляют из точечных проб, равномерно отбираемых на элементарном участке по маршрутному ходу, через равные интервалы. При этом места отбора пяти точечных проб (первая, три средних и последняя) фиксируются в системе координат с помощью навигатора GPS map 62. Причем первую точечную пробу отбирают не на краю обследуемого земельного участка, а на расстоянии, равном половине расстояния между точками отбора.

На пахотных почвах точечные пробы отбирают из пахотного слоя 0–20 см; на кормовых угодьях – на глубину гумусового горизонта: 0–10 см на дерново-подзолистых и серых лесных почвах, 0–20 см на черноземах, пойменно-луговых.

Поскольку почвенный покров неоднороден, каждая объединенная почвенная проба на всех типах почв составляется для дерново-подзолистых почв из 40, для серых лесных почв – из 30 точечных проб.

Масса объединенной пробы должна быть не менее 400 г.

Точечные пробы отбираются буром. Отбор почвенных проб из подпахотных горизонтов проводят лопатой.

Отобранная в пределах элементарного участка объединенная проба вместе с соответствующей этикеткой помещается в плотный мешочек или картонную коробку.

Особенности методики пробоотбора при проведении эколого-токсикологического обследования территории

Для эколого-токсикологической оценки почв сельскохозяйственных угодий отбирается объединенная проба почвы с каждого поля или отдельно обрабатываемого участка. Если поле севооборота состоит из нескольких участков, объединенная почвенная проба отбирается с каждого участка.

В случае обнаружения выраженных понижений на поле (блюдцеобразные западины, русла временных водотоков и т.д.) с этих участков отбирают отдельную объединенную пробу почвы.

Почвенные пробы необходимо отбирать на расстоянии 150–200 м от крупных автомагистралей и 50 м от проселочных дорог.

Когда угодье примыкает к явному источнику загрязнения (промзона, шоссе и др.), вблизи источника (до 200 м от него) берется отдельная объединенная проба послойно из слоев 0–20, 20–40, 40–60 см.

Объединенную пробу составляют не менее чем из 30–40 точечных проб, отобранных тростьевым буром БП-25-15 на глубину пахотного слоя 0–20 см. На почвах легкого гранулометрического состава (песчаные и супесчаные), а также на сельскохозяйственных угодьях, занятых многолетними травами, допускается отбор проб лопатой.

На сенокосах и пастбищах отбор точечных проб производят на глубину гумусового горизонта, но не менее чем на 10 см. При наличии плотной дернины или войлочной подстилки их отбирают как самостоятельную пробу весом до 600 г.

Масса объединенной пробы почвы должна быть не менее 1,5 кг.

Каждую объединенную пробу помещают в полотняный мешок или полиэтиленовый пакет и вкладывают туда этикетку установленного образца.

В случае, когда выявляются участки с содержанием тяжелых металлов или остаточных количеств пестицидов (ОКП) выше ПДК, проводят вторичный отбор проб почвы с этих участков в конце вегетационного периода.

*Особенности методики пробоотбора при контроле
загрязнения тяжелыми металлами и другими химическими
загрязнителями*

При контроле загрязнения тяжелыми металлами, пестицидами и другими химическими загрязнителями в каждом хозяйстве обследуют 3–5 полей, занятых основными культурами. Размер пробной площадки при однородном почвенном покрове колеблется от 1 до 5 га, а при неоднородном – от 0,5 до 1 га. С каждой из этих площадок отбирается не менее 1 объединенной пробы.

На пахотных почвах точечные пробы отбирают на глубину пахотного слоя, на сенокосах и пастбищах – до 25 см через интервалы 0–5, 5–10, 10–20 (25) см. Для контроля загрязнения легкомигрирующими веществами точечные пробы отбирают по генетическим горизонтам на всю глубину почвенного профиля. При отборе проб под зерновыми и пропашными культурами необходимо в равной мере захватить рядки и междурядья.

При контроле загрязнения почв промышленными предприятиями, пробные площадки намечают вдоль розы ветров, применяя систему концентрических окружностей, расположенных на определенных расстояниях от источника загрязнения, в зависимости от площади загрязнения, указывая номера окружностей и азимут места отбора проб. В направлении основного распространения загрязняющих веществ в соответствии с «розой ветров» систему концентрических окружностей продолжают в виде сегмента, размер которого зависит от степени распространения загрязнения.

Объединенная проба составляется не менее чем из 5 точечных проб, взятых с пробной площадки, которая закладывается не менее 100 м от края поля. При отборе пробы почвы буром объединенная проба составляется из 20–40 уколов, произведенных через равные промежутки по диагонали участка.

При отборе проб почвы лопатой точки отбора располагаются по «конверту». Вокруг каждой из пяти точек делается еще четыре прикопки. Таким образом, объединенная проба составляется из 25 точечных. При этом в системе координат фиксируют каждую точечную пробу.

Для контроля загрязнения поверхностно распределяющимися веществами – нефть, нефтепродукты, тяжелые металлы и другие – точечные пробы отбирают послойно с глубины 0–5, 5–20 см массой не более 200 г каждая.

Особенности методики пробоотбора в условиях закрытого грунта

Точечные пробы отбирают почвенным тростьевым буром. При отборе проб бур погружают вертикально на всю глубину грунта до дренажного слоя песка или подпахотного слоя. При неполном заполнении пробоотборника грунтом точечную пробу отбирают рядом заново.

Объем точечной пробы должен составлять не менее 0,015 дм³.

Из точечных проб, отобранных на одной пробной площадке, составляют одну объединенную пробу. Номер объединенной пробы должен соответствовать номеру пробной площадки. В теплице, свободной от растений, отбор производят равномерно на всей площади пробной площадки. На пробной площадке, занятой растениями, точечные пробы отбирают в рядах между растениями. Для определения числа проб в каждом ряду количество точечных проб, которое предстоит отобрать на данной площадке, необходимо разделить на число рядов.

Бур после окончания отбора на одной пробной площадке тщательно очищают от остатка грунта.

Отобранную пробу перемешивают и удаляют посторонние включения. Объем объединенной пробы должен составлять 0,6–1,0 дм³.

При объеме объединенной пробы более 1 дм³ проводят ее сокращение путем квартования до объема 0,6–1,0 дм³.

Объединенную пробу после усреднения и сокращения переносят в полиэтиленовый мешок и снабжают этикеткой, которую тщательно изолируют от грунта.

Отобранные и упакованные пробы с этикетками и ведомостью в день отбора проб доставляют на анализ. При невозможности проведения анализа в течение одного дня пробы грунта хранят в холодильнике при температуре 4–5°С не более суток.

Подготовка посуды для транспортировки и хранения

Для отбора и транспортировки проб целесообразно использовать мешочки полотняные из отбеленной ткани, полиэтиленовые пакеты и стеклянные емкости. После проведения анализа полотняные мешочки стирают, полиэтиленовые пакеты выбрасывают, а стеклянные банки тщательно моют и высушивают.

При отборе точечной пробы и составлении объединенной должна быть исключена возможность их вторичного загрязнения.

Точечные пробы, предназначенные для определения тяжелых металлов, отбирают инструментом, не содержащим металлов. Перед отбором точечных проб из прикопки ее стенку следует зачистить ножом из полиэтилена или полистирола.

Пробы, предназначенные для анализа на содержание летучих химических веществ (сероводород, нитраты), следует помещать в

стеклянные банки с притертыми пробками, заполнив их полностью до пробки.

Точечные пробы почвы, предназначенные для определения пестицидов, не следует отбирать в полиэтиленовую или пластмассовую тару.

Техника пробоотбора

Пробоотбор осуществляется инструментами (лопатой, бурами, шпателями), не содержащими определяемые вещества. Инструменты, используемые при отборе проб, должны быть тщательно очищены от ржавчины.

Метод пробоотбора должен исключать (или сводить к минимуму) возможные изменения определяемого показателя в процессе пробоотбора.

Требования к подготовке посуды для хранения проб, способам отбора аналитической пробы и другие особенности техники отбора проб должны соответствовать документу, регламентирующему методику анализа.

Количество взятой пробы должно соответствовать установленному в НД на метод определения конкретного показателя с учетом количества определяемых показателей и возможности проведения повторного исследования.

Пробы почвы непосредственно на месте отбора ссыпаются на крафт-бумагу или полиэтиленовую пленку, тщательно перемешиваются, квартовются 3–4 раза. Оставшаяся после квартования почва разравнивается на бумаге, условно делится на 6 квадратов, из центра которых берется примерно одинаковое количество почвы в полотняный (полиэтиленовый) мешочек или стеклянную емкость. Масса пробы, взятой для химического анализа, должна быть около 1 кг.

Устройства для отбора проб почвы и грунта:

Ручные буры типа АМ-7 для взятия и хранения проб почвы массой до 3,5 кг по ГОСТ 15150-69. Состоят из двух цилиндров буровых, воронки, бойка, ножа, молотка, стаканов, лопатки и упаковочного ящика.

Бур-пробоотборник представляет собой металлический цилиндр, который соединяется с составной штангой. Цилиндр имеет режущую поверхность из химически стойкой закаленной стали.

Штанга крепится стопорными винтами и имеет на конце рукоятку для вращения бура. На наконечнике (через 5 см) и штанге (через 20 см) нанесены риски. Проба отбирается вращением пробоотборника за рукоятку против часовой стрелки с одновременным надавливанием. Пробоотборник режущей кромкой направляет почву во внутренний цилиндр, высота которого составляет 20 см, при этом отбирается около 200 г почвы. После отбора бур вытаскивается, и почва сыпается в емкость.

Ручные буры Эйдельмана (Голландия) состоят из набора буров различных типов для разных почв, наращиваемого стержня и рукоятки.

Мотобуры М-10 (ручная подача) и КМ-10 (стойка с цепной подачей и подвижный вращатель) – малогабаритные, легкопереносимые предназначены для бурения скважин шнековым способом глубиной до 10 м.

Буровая установка УКБ-12/25 малогабаритная, легкопереносимая предназначена для бурения скважин глубиной до 15 м шнековым способом и до 25 м алмазными и твердосплавными коронками с промывкой.

Лопаты штыковые по ГОСТ 19956-87.

Ножи почвенные по ГОСТ 23707-95.

Ножи из полиэтилена или полистирола.

Подготовка почвенных образцов к анализу

Образец почвы весом 600–750 г высушивают до воздушно-сухого состояния, затем помещают на лист чистой пергаментной бумаги и удаляют из него корни, включения и новообразования (рис. 2). Дернину тщательно освобождают от комочков почвы. Крупные комки почвы разламывают руками или раздробляют в фарфоровой ступке пестиком до небольших комков, диаметром 5–7 мм (см. рис. 2). Цель такого измельчения – получить более однородный образец и иметь возможность тщательно перемешать его при взятии средней пробы.

Отбор средней лабораторной пробы проводят методом квартования. Для этого измельченный дроблением и просеянный через сито с отверстиями 1 мм образец после перемешивания располагают на бумаге в виде квадрата или прямоугольника и делят диагоналями (шпателем, линейкой) на четыре равные части. Две противоположные части (2 и 4) используют для проведения различных

анализов. Две другие части (1 и 3) высыпают в картонную коробку для хранения на случай повторных, дополнительных определений. В коробку следует положить этикетку почвенного образца и, кроме того, наклеить вторую этикетку на стенке коробки (см. рис. 2).

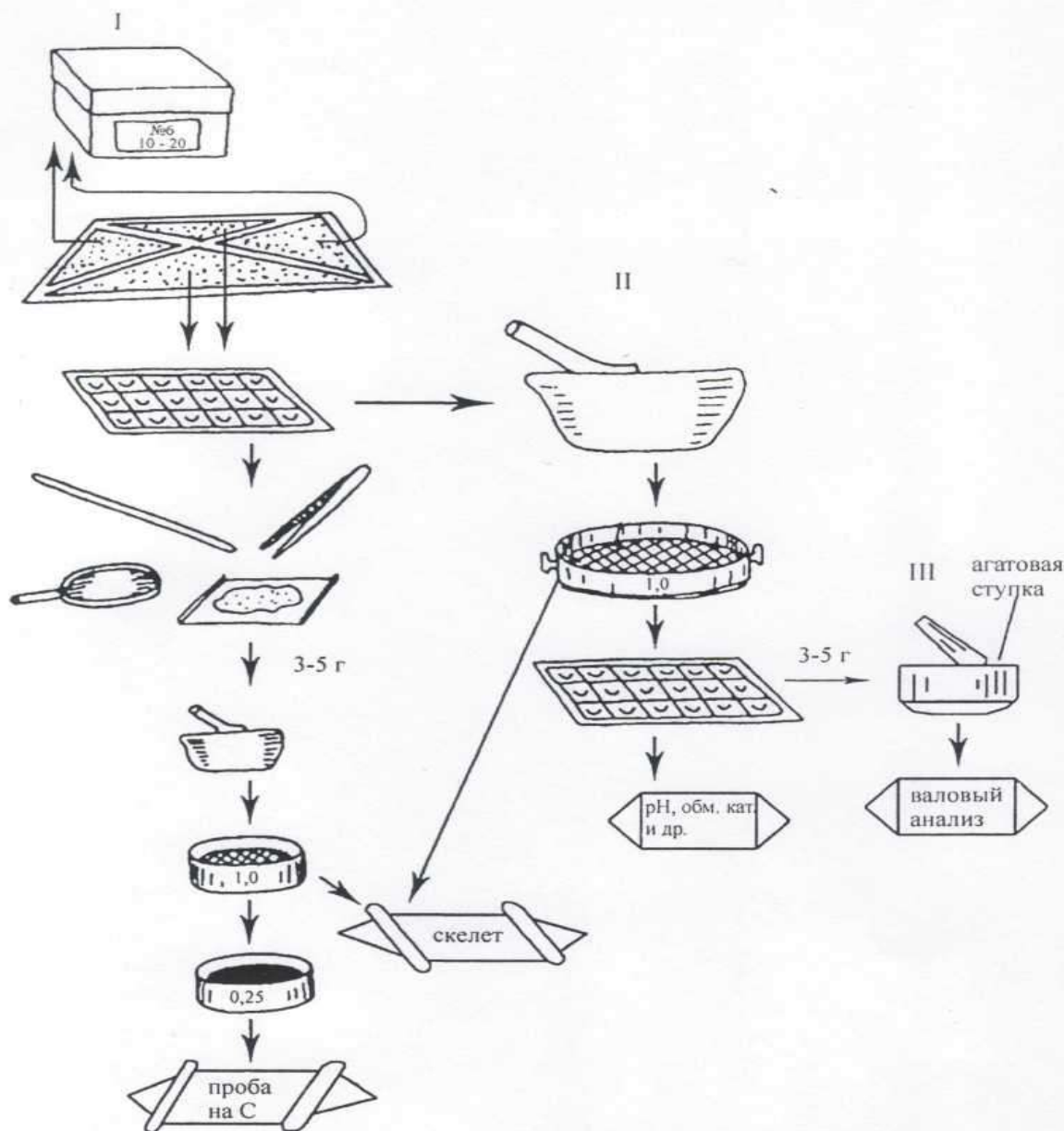


Рис. 2. Схема подготовки почвенного образца к анализу

Аналитическая проба для определения углерода и азота. Среднюю лабораторную почвенную пробу равномерно распределяют на бумаге слоем толщиной около 5 мм. Крупные структурные агрегаты или отдельные части предварительно измельчают шпателем на бумаге или пестиком в ступке. Затем почву распределяют по бумаге и

делят на квадраты со стороной 3–4 см, проводя шпателем вертикальные и горизонтальные линии.

Из каждого квадрата на всю глубину слоя берут с помощью шпателя небольшое количество почвы и помещают ее в пакетик из кальки. Масса почвенной пробы должна быть не меньше 3–5 г. Если она окажется меньшей, то среднюю лабораторную пробу на бумаге перемешивают, снова делят на квадраты и берут дополнительное количество почвы в пакетик. Из взятой аналитической пробы почвы тщательно удаляют корни и другие органические остатки. Их отбирают пинцетом, просматривая почву под лупой. Чтобы корни не остались внутри структурных отдельностей, последние раздавливают шпателем или пестиком.

Для удаления органических остатков можно использовать наэлектризованную стеклянную палочку. Для этого палочку, натертую куском шерстяной ткани, передвигают на несколько сантиметров от слоя почвы. При этом органические остатки прилипают к палочке и удаляются из почвы. Палочку нельзя подносить близко к образцу, так как в этом случае вместе с корешками к ней могут пристать и тонкодисперсные частицы почвы.

После отбора органических остатков почву просеивают сквозь сито сначала с отверстиями 1 мм, затем – 0,25 мм. Просеивание почвы сквозь сито с ячейками 1 мм и 0,25 мм при химическом анализе преследует разные цели. Просеивание сквозь сито с размером ячеек 1 мм позволяет отделить скелетную часть (крупнее 1 мм) от мелкозема (мельче 1 мм). Все химические анализы для мелкозема и скелетной части выполняются отдельно (в подавляющем большинстве случаев ограничиваются анализом мелкозема). Поэтому нужно следить, чтобы остаток на сите в 1 мм был представлен именно скелетными частицами (гравий, галька) либо новообразованиями. Эти частицы надо сложить в пакетик с включениями и новообразованиями. Что же касается оставшихся на сите комочков из мелкозема, то их при повторном растирании в ступке надо разминать. Оставшуюся на сите почву переносят в ступку, растирают и снова просеивают. Операцию повторяют до тех пор, пока все частицы не пройдут через сито с диаметром отверстий 1 мм. Затем почву просеивают через сито с диаметром отверстия 0,25 мм. Оставшуюся на сите почву переносят в ступку, растирают и снова просеивают. Операцию повторяют до тех пор, пока все частицы не пройдут сквозь отверстия сита. Аналитические почвенные пробы хранят в пакетиках из кальки.

Аналитическая проба для определения рН, обменных катионов, легкорастворимых солей и других анализов. Оставшуюся часть средней лабораторной почвенной пробы измельчают с помощью специальных устройств для размолва почвенных проб или в фарфоровой ступке с помощью пестика с резиновым наконечником и просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 или 2 мм. Таким образом, отделяют мелкозем от скелета почвы – элементарных частиц, представленных обломками пород и минералов, диаметр которых превышает 1 мм. Их помещают в тот же пакет с включениями и новообразованиями.

Растирание и просеивание повторяют до тех пор, пока на сите не будут оставаться только частицы скелета почвы. Из подготовленной таким образом почвы берут навеску для определения обменных катионов, кислотности, рН и легкорастворимых солей.

Почвенные пробы хранят в банках с притертой пробкой, коробках или пакетиках. Воздух помещений, в которых хранят почвенные пробы, не должен содержать кислот и аммиака. Пробы никогда не хранят в лабораториях.

Аналитическая проба для валового анализа почв. Почву, просеянную через сито с отверстиями диаметром 1–2 мм, распределяют равномерно на листе бумаги, делят на квадраты и составляют еще одну аналитическую пробу массой 5–7 г. Она предназначена для проведения валового анализа минеральной части почв. Почву небольшими порциями растирают в агатовой, халцедоновой или яшмовой ступке до состояния пудры (в этом состоянии почва не царапает кожу). Яшма, халцедон, агат обладают высокой твердостью, поэтому ступки из этих материалов используют для растирания почв. Однако они очень хрупкие и требуют осторожного обращения. Нельзя, например, очищать пестик от почвы постукиванием о края ступки. Выбирая способ измельчения почвенной пробы, нужно иметь в виду возможность попадания химических элементов из материала ступки или другого растирочного аппарата в почвенную пробу. Так, при определении микроэлементов не рекомендуется растирать почву в яшмовых ступках. Яшма содержит медь, и может произойти загрязнение почвенной пробы этим элементом. Подготовленные аналитические пробы для валового анализа хранят в пакетиках из кальки.

Пакеты, коробки, банки, в которых хранятся почвенные пробы, должны быть подписаны и снабжены этикетками.

2.5. Отбор и подготовка растительных проб к анализу

Отбор растительной пробы – ответственный этап работы, требует определенных навыков и опыта. Ошибки при отборе пробы и подготовке к анализу не компенсируются качественной аналитической обработкой собранного материала. Основой при отборе проб растений в агро- и биоценозах служит метод средней пробы. Чтобы средняя проба отражала статус всей совокупности растений, учитывают макро- и микрорельеф, гидротермические условия, равномерность и густоту стояния растений, их биологические особенности. Растительные пробы отбираются в сухую погоду, в утренние часы, после высыхания росы. При изучении процессов обмена веществ в растениях в динамике эти часы соблюдаются в течение всего вегетационного периода (Белюченко, Гукалов и др., 2010).

Для культур сплошного сева на опытном участке выделяются равномерно 5–6 площадок размером 0,25–1,00 м², растения с площадки скашиваются на высоте 3–5 см. Общий объем взятого материала составляет объединенную пробу. После тщательного усреднения этой пробы отбирают средний образец массой 1 кг. Проводят взвешивание средней пробы, а затем разбор по ботаническому составу, учет сорняков, больных растений, которые исключают из состава пробы.

Проводят разделение растений на органы с весовым учетом в пробе листьев, стеблей, початков, цветов, колосьев. Молодые растения не дифференцируют по органам и фиксируют целиком. Для культур пропашных, особенно высокостебельных, таких, как кукуруза, подсолнечник и т.д., объединенную пробу составляют из 10–20 растений средней величины, взятых по диагонали делянки или поочередно в несмежных рядах.

При отборе корнеплодов выкапывают 10–20 растений средней величины, очищают от почвы, подсушивают, взвешивают, отделяют надземные органы и взвешивают корнеплоды.

Среднюю пробу составляют с учетом размера клубней, початков, корзинок и т.п. Для этого материал сортируют визуально на большие, средние, малые и соответственно долевого участию фракции составляют средний образец. У высокостебельных культур проба может усредняться за счет продольного расчленения всего растения от верхушки до основания.

Критерием оценки правильного отбора пробы является сходимость результатов химического анализа при параллельных определе-

ниях. Скорость химических реакций в растительных пробах, взятых в различные сроки неодинакова. За счет работы ферментов продолжают биохимические процессы, в результате которых происходит разложение таких веществ, как крахмал, белки, органические кислоты и особенно витамины. Задачи исследователя – сократить до минимума срок от взятия пробы до проведения анализа или фиксации растительного материала. Снижения скорости реакций можно добиваться работой со свежими растениями на холоде в климатокамере (+4°C), а также кратким хранением в бытовом холодильнике. В свежем растительном материале при естественной влажности проводят определение водорастворимых форм белков, углеводов, ферментов, калия, фосфора, определяют содержание нитратов и нитритов. С небольшой погрешностью эти определения можно выполнять в образцах растений после лиофильной сушки.

В фиксированных воздушно-сухих образцах определяют все макроэлементы, т.е. зольный состав растений, общее содержание белков, углеводов, жиров, клетчатки, пектиновых веществ. Высушивание растительных образцов до абсолютно сухого веса для проведения анализа недопустимо, так как нарушаются растворимость и физико-химические свойства многих органических соединений, происходит необратимая денатурация белков. Содержание воды в растительном материале – видовой признак товарной части урожая сельскохозяйственных культур. В овощах, корнеплодах, клубнях, плодах и ягодах садовых культур воды содержится 70–95 %; в семенах злаковых, зернобобовых, масличных и других культур – 4–16 %.

В процессе роста и развития растений количество влаги в вегетирующих органах и созревающих семенах изменяется в широких пределах. Показатель содержания влаги и сухого вещества в зерне злаковых, масличных, крупяных и других культур используют для установления сроков их уборки и условий хранения. В процессе хранения зерна, корне- и клубнеплодов, овощной продукции, а также растительных образцов в условиях, не соответствующих стандартным, содержание воды и сухого вещества может существенно изменяться. Поэтому необходимо периодически определять содержание влаги и сухого вещества в хранящейся продукции. Данные о содержании сухого вещества или влаги нужны также для приведения результатов химического анализа растений к абсолютно сухому веществу или к стандартной влажности. В практике агрохимических

исследований анализы чаще всего проводят в воздушно-сухом и свежем (сыром) растительных материалах.

При анализе технологических свойств любых объектов допускается сушка при температуре не более 30°C. Повышенные температуры изменяют свойства белково-углеводных комплексов в растениях и искажают результаты определения.

Для количественного определения входящих в состав растения элементов минерального питания необходимо осуществить минерализацию (озоление) аналитической пробы данного растительного материала. Известно два способа озоления растительных проб: сухой и мокрый.

Сухое озоление осуществляют в муфельной печи, при этом после полного сжигания растительного материала остается зола, состоящая главным образом из оксидов и солей зольных элементов. Азот при сухом озолении полностью теряется. Мокрое озоление осуществляют в термостойких колбах Кьельдаля в серной кислоте или смеси кислот (серной, азотной, хлорной).

Фиксация растительного материала

Сохранение органических и зольных веществ в растительных пробах в количествах, близких к их естественному состоянию, осуществляется за счет фиксации. Применяются температурная фиксация и лиофильная сушка. В первом случае стабилизация состава растений осуществляется за счет инактивации ферментов, во втором – за счет сублимации, при этом растительные ферменты сохраняются в активном состоянии, белки не денатурируют. Температурная фиксация растительного материала проводится в сушильном шкафу. Растительный материал помещают в пакеты из плотной бумаги типа «крафт» и загружают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до 105–110°C. После загрузки выдерживают температуру 90–95°C в течение 10–20 мин в зависимости от свойств растительного материала. При такой температурной обработке за счет паров воды происходит инактивация растительных ферментов. По окончании фиксации растительный материал должен быть влажным и вялым, при этом он должен сохранить свою окраску. Дальнейшее высушивание пробы проводят при доступе воздуха в открытых пакетах при температуре 50–60°C в течение 3–4 ч. Превышать указанные интервалы температуры и времени не следует. Длительное нагревание при высокой тем-

пературе приводит к термическому разложению многих азотсодержащих веществ и карамелизации углеводов растительной массы. Растительные образцы с большим содержанием воды – корнеплоды, фрукты, ягоды и т.п. – разделяют на сегменты так, чтобы в анализ попали периферийные и центральная части плода. Набор сегментов для пробы составляют из сегментов больших, средних и маленьких плодов или клубней в соответствующем соотношении их в урожае. Сегменты средней пробы измельчают и фиксируют в эмалированных кюветах. Если образцы объемны, то надземную часть растений непосредственно перед фиксацией измельчают и быстро закрывают в пакеты. Если в образцах предполагается определение только набора химических элементов, их можно не фиксировать, а высушить при комнатной температуре. Высушивание растительного материала лучше провести в термостате при температуре 40–60°C, так как при комнатной температуре возможны загнивание массы и загрязнение пылевыми частицами из атмосферы. Не подвергают температурной фиксации образцы зерна и семян, но высушивают их при температуре не выше 30°C. Лиофилизация растительного материала (высушивание путем возгонки) основана на испарении льда, минуя жидкую фазу. Высушивание материала при лиофилизации проводится следующим образом: отобранный растительный материал замораживают до твердого состояния, заливая образец жидким азотом. Затем образец помещают в лиофилизатор, где при низкой температуре и в условиях вакуума происходит высушивание. При этом влага поглощается специальным осушителем (реактивом), в качестве которого используются силикагель, хлористый кальций и т.д. Лиофильная сушка подавляет ферментативные процессы, но сами ферменты сохраняются.

Размол растительных образцов и их хранение

Размол растений проводят в воздушно-сухом состоянии. Скорость размола увеличивается, если образцы предварительно подсушиваются в термостате. Отсутствие в них гигроскопической влаги определяется визуально: хрупкие, легко разламывающиеся в руках стебли и листья – наиболее пригодный материал для размола.

Для размола объемных образцов, весом более 30 г, используют лабораторные мельницы МРП-2, для размола небольших проб используют бытовые кофемолки. При очень малых количествах растительные пробы измельчают в фарфоровой ступке с последующим

пропусканием материала через сито. Измельченный материал просеивается через сито. Диаметр отверстий зависит от специфики анализа: от 1 мм до 0,25 мм. Часть материала, не прошедшая через сито, повторно измельчается на мельнице или в ступке. «Отброс» растительного материала не допускается, так как это изменяет состав средней пробы.

При большом объеме размолотых образцов можно снизить объем, перейдя от средней лабораторной пробы к средней аналитической, вес последней составляет 10–50 г, а для зерна – не менее 100 г. Отбор производится методом квартования. Лабораторная проба равномерно распределяется на бумаге или стекле в виде круга или квадрата. Шпателем делится на мелкие квадратики (1–3 см). Материал из несмежных квадратиков отбирается в аналитическую пробу.

Далее рассмотрим отбор и пробоподготовку различных видов растительной продукции.

Отбор проб зерна

Отбор точечных проб насыпанного зерна из автомобилей проводится механическим пробоотборником или вручную щупом.

Из автомобилей с длиной кузова до 3,5 м точечные пробы отбирают в четырех точках по схеме А; с длиной кузова от 3,5 до 4,5 м – в шести точках по схеме Б; с длиной кузова от 4,5 и более – в восьми точках по схеме В. По всем схемам точечные пробы отбирают на расстоянии от 0,5 до 1 м от переднего до заднего бортов и на расстоянии 0,5 м от боковых бортов.

Схема А:	Х	Х		
	Х	Х		
Схема Б:	Х	Х	Х	
	Х	Х	Х	
Схема В:	Х	Х	Х	Х
	Х	Х	Х	Х

Механическим пробоотборником точечные пробы отбирают из насыпи зерна по всей ее глубине. Ручным щупом точечные пробы отбирают из верхнего и нижнего слоев, касаясь щупом дна. В автопоездах точечные пробы отбирают из каждого кузова (прицепа).

Общая масса точечных проб при отборе по схеме А должна быть не менее 1 кг, по схеме Б – не менее 1,5 кг, по схеме В – не менее 2 кг.

Если общая масса будет менее указанной, отбирают дополнительные точечные пробы в тех же точках и в среднем слое насыпи.

Точечные пробы зерна, хранящегося на складах и на площадках при высоте насыпи до 1,5 м, отбирают ручным щупом, при большей высоте насыпи – складским щупом с навинчивающимися штангами.

Для отбора точечных проб поверхность насыпи зерна делят на секции площадью примерно 200 м² каждая. В каждой секции точечные пробы отбирают в шести точках поверхности на расстоянии 1 м от стен склада (края площадки) и границ секции на одинаковом расстоянии друг от друга по схеме Г. При небольших количествах зерна в партии допускается точечные пробы отбирать в четырех точках поверхности секции площадью до 100 м² по схеме Д.

Схема Г:	X	X	X
	X	X	X
Схема Д:	X	X	
	X	X	

В каждой точке точечные пробы отбирают из верхнего слоя на глубине 10–15 см от поверхности насыпи, из среднего и нижнего (у пола) слоев. Общая масса точечных проб должна составлять не менее 2 кг на каждую секцию.

Точечные пробы при погрузке (выгрузке) зерна в вагоны, суда, склады элеватора отбирают из струи перемещаемого зерна в местах перепада механическим пробоотборником или специальным ковшом путем пересечения струи через равные промежутки времени в течение всего периода перемещения партии. Масса одной точечной пробы должна составлять не менее 100 г.

Из защитных мешков точечные пробы отбирают мешочным щупом в трех доступных точках мешка. Щуп вводят по направлению к средней части мешка желобком вниз, затем поворачивают его на 180° и вынимают. Общая масса точечных проб (объединенная проба) должна быть не менее 2 кг.

Объединенную пробу получают как совокупность точечных проб. Все точечные пробы ссыпают в чистую тару, исключаящую изменение качества зерна. При использовании механического пробоотборника для отбора проб из автомобилей точечные пробы смешивают в процессе отбора проб и образуют объединенную пробу. Среднюю пробу выделяют из объединенной пробы. Масса средней пробы

должна быть $2,0 \pm 0,1$ кг. Если масса объединенной пробы не превышает $2,0 \pm 0,1$ кг, то она одновременно является и средней пробой.

Таблица 1 – Рекомендуемые характеристики пробоотборников для зерна

Характеристика	Назначение проботобора		
	Отбор из железнодорожных вагонов	Отбор из автотранспорта	Отбор из мешков
Объем отбираемого зерна, см ³ , не менее	115	165	15
Длина щупа, мм, не менее	1000	2700	355
Длина рабочей части (заборника), мм, не менее	130	180	150
Диаметр щупа, мм, не более	60	40	13
Масса щупа, кг, не более	1,5	4,6	0,2

Выделенную среднюю пробу осматривают в лаборатории, взвешивают, регистрируют и дают ей порядковый номер, который проставляют во всех документах, относящихся к данной пробе. Среднюю пробу взвешивают до десятых долей грамма и очищают от крупной сорной примеси. Из очищенной средней пробы выделяют навески для проведения анализа. Масса навески должна быть не менее 25 г.

При отборе проб зерна применяют:

– весы лабораторные с погрешностью не более 0,01 г по ГОСТ Р ИСО 6497-2011;

– весы с пределом взвешивания до 20 кг по ГОСТ Р ИСО 6497-2011;

– ковши вместимостью не менее 200 см³;

– делители;

– планки деревянные;

– совки;

– емкости для проб и навесок;

– пробоотборники механические (щупы) различных конструкций, исключая травмированные зерна.

Рекомендуемые технические характеристики представлены в таблице 1.

В тару с объединенной пробой зерна вкладывают этикетку с данными. Дополнительно указывают номер склада, силоса, вагона или названия судна.

Отбор проб зеленой массы (травы) и дикорастущих растений

Точечные пробы с пастбищ или сенокосных угодий отбирают непосредственно перед выпасом животных или скашиванием (сбором), для чего на выбранном для отбора проб участке выделяют 8–10 учетных площадок размером 1 или 2 м², располагая их по диагонали. Травостой скашивают (срезают) на высоте 3–5 см. От зеленой массы точечные пробы берут вручную не менее чем из 10 разных мест порциями по 400–500 г.

Полученные точечные пробы с учетных площадок собирают на полог, тщательно перемешивают и расстилают ровным слоем, получая таким образом объединенную пробу. Из объединенной пробы зеленой массы выделяют среднюю пробу для анализа. Для составления средней пробы, масса которой должна быть 1,5–2 кг, траву берут порциями по 150–200 г из 10 различных мест. Среднюю пробу травы помещают в мешочек из полимерной пленки, вкладывают туда этикетку и сразу же направляют в лабораторию для подготовки к анализу.

Материалы и оборудование

При отборе проб зеленой массы применяются:

- коса, серп, ножницы, нож;
- шаблон 1 м²;
- мешочек из полимерной пленки;
- полог брезентовый или из полимерной пленки размером 2х2 м.

Отбор проб сена, соломы

Отбор проб сена производят не ранее чем через 30 дней после его заготовки. Точечные пробы из партий сена или соломы, хранящихся в скирдах, стогах, отбирают с помощью пробоотборника или вручную по периметру скирд, стогов на разных расстояниях друг от

друга на высоте 1,0–1,5 м от поверхности земли со всех доступных сторон с глубины не менее 0,5 м. Масса точечной пробы должна составлять от 0,1 до 0,5 кг в зависимости от количества отбираемых точечных проб.

Из точечных проб составляют объединенную пробу, масса которой должна быть не менее 2 кг. Для этого точечные пробы сена складывают тонким слоем (3–4 см) на брезенте или пленке и осторожно перемешивают, не допуская ломки растений и образования трухи.

Из объединенной пробы сена выделяют среднюю пробу для анализа. Для этого не менее чем из 10 различных мест по всей площади и толщине слоя отбирают пучки сена массой 100–120 г таким образом, чтобы осыпавшиеся части растений также были включены в пробу. Выделенную среднюю пробу массой не менее 1 кг упаковывают в плотную бумагу, бумажный пакет или пакет из полимерной пленки. На пакет с пробой корма наклеивают этикетку.

Отбор проб силоса и сенажа

Пробы силоса и сенажа для анализа отбирают не позднее чем за 15 дней до скармливания животным или отправления в другие хозяйства, но не ранее чем через 4 недели после закладки массы на хранение. В местах отбора точечных проб удаляют слой укрытия до пленки. На освобожденную от укрытия пленку ставят режущую кромку рабочего органа пробоотборника и начинают отбор пробы. Массы силоса или сенажа, взятого из траншеи из верхнего 20-сантиметрового слоя и из башен верхнего 50-сантиметрового слоя, в пробу для анализа не включают. Из траншей пробы отбирают на глубину 1,5–2,0 м, если слой законсервированной массы меньше 1,5–2,0 м, то пробы отбирают на всю толщину слоя. Допускается отбор проб по срезу массы в траншеях после их вскрытия. Одну из точечных проб берут в центре траншеи, вторую в месте перехода горизонтальной поверхности массы в наклонную, на расстоянии 0,5 м от стены – в траншеях с прямыми стенами, на расстоянии 1,0 м от стены – в траншеях с наклонными стенами, последующие – в точках, выбранных произвольно по ширине и равномерно расположенных по длине траншеи. Из башен отбирают две точечные пробы, одну в центре, вторую – на расстоянии 0,5 м от стен башни. Пробы отбирают вначале из верхнего полутора-двухметрового слоя, затем после выемки этого слоя – из оставшейся части массы на глубину 1,5–2,0 м.

Их точечных проб составляют объединенную пробу. Для этого точечные пробы собирают вместе на полог, расположенный на ровной площадке, и тщательно перемешивают. Масса объединенной пробы должна составлять не менее 2 кг. В объединенной пробе определяют вес, наличие плесени и запах корма. Результаты определений указывают на этикетке.

Из объединенной пробы методом деления выделяют среднюю пробу силоса и сенажа массой 0,5–1,0 кг. Среднюю пробу помещают в пакет из плотной полимерной пленки или стеклянную банку с плотно закрывающейся крышкой, добавляют 5 см³ консерванта, внося его равными частями на дно пакета или банки, в середину пробы и сверху с помощью ватных тампонов, оставляя их в отобранной массе до поступления пробы на анализ. Пакет с пробой завязывают, предварительно вытеснив воздух, и направляют в лабораторию на анализ. Пробы в банках тщательно уплотняют. Среднюю пробу сопровождают этикеткой. Пробы силоса и сенажа отправляют на анализ в течение 24 ч с момента отбора. Допускается хранение проб в холодильнике до 3 суток с момента поступления в лабораторию.

Материалы и оборудование:

- пробоотборники ручные и механические, удовлетворяющие требованиям по пункту 3.2;
- холодильник по ГОСТ Р ИСО 6497-2011;
- пакеты из полимерных пленок, банки с плотно закрывающимися крышками;
- полог из брезента или полимерной пленки размером 2х2 м;
- вата;
- консерванты: толуол, хлороформ технический, формалин по ГОСТ Р ИСО 6497-2011.

Средние пробы от партий силоса, сенажа необходимо сохранять 1 месяц, а при разногласиях пробы хранят до полного их рассмотрения.

Отбор проб искусственно высушенных трав

Точечные пробы продуктов, перевозимых насыпью специализированным автотранспортом и железнодорожными вагонами, во время их погрузки (выгрузки), а также с транспортеров, из-под силосов, бункеров, весов или технологического оборудования отбирают путем

пересечения падающей струи ковшом, автоматическим или механическим пробоотборником 3–4 раза через равные промежутки времени. Для отбора проб высушенных трав, предназначенных для внутрихозяйственного пользования, берут 0,02–0,05 % от партии продукции, произведенной за определенной время.

Пробы, отобранные периодически через равные промежутки времени, последовательно сыпают в крафт-мешки до окончания заготовки партии продукции. Точечные пробы продукции с автотранспорта отбирают в мешок щупом с укороченной ручкой и широким конусом из точек, равномерно расположенных по площади кузова по всей глубине насыпи, не ближе 0,5 м от борта. Точечные пробы травяной муки, резки, гранул из насыпей отбирают с помощью пробоотборника сыпучих кормов произвольно из разных равномерно расположенных мест поверхности. При высоте насыпи до 1,5 м точечные пробы отбирают из двух слоев: верхнего и нижнего; при высоте насыпи выше 1,5 м – из трех слоев: верхнего, среднего и нижнего. Точечные пробы из брикетов, хранящихся насыпью, отбирают вручную по всей поверхности насыпи – 2–3 брикета из каждой точки – на глубине не менее 15 см. Расположение точек равномерное.

Точечные пробы продуктов, упакованных в тканевые мешки, отбирают мешочным щупом из верхней и нижней частей мешка. Перед введением щупа в мешок выбранное место должно быть очищено мягкой щеткой. Щуп вводят по диагонали желобком вниз, затем поворачивают на 180°, заполняют продуктом и вынимают. Отверстие в ткани мешка затягивают при помощи заостренного конца щупа.

Точечные пробы рассыпных продуктов, упакованных в бумажные мешки с полиэтиленовым вкладышем, в бумажные и полиэтиленовые мешки, а также точечные пробы гранулированных продуктов отбирают из предварительно расшитых мешков. При этом точечные пробы рассыпных продуктов отбирают щупом с укороченной ручкой и широким конусом из середины мешка, а точечные пробы гранулированных продуктов отбирают ковшом из верхней части расшитых мешков. Масса точечной пробы для рассыпных и гранулированных продуктов должна быть не менее 0,2 кг.

Из точечных проб, отобранных указанными способами, составляют объединенную пробу. Масса объединенной пробы для травяной муки и травяной резки – не менее 2 кг, для гранул и брикетов – не менее 4 кг.

Среднюю пробу рассыпных и гранулированных травяных искусственно высушенных кормов выделяют из объединенной пробы с помощью делителя или вручную методом квартования, для этого объединенную пробу высыпают на деревянный или из органического стекла поднос с гладкой поверхностью или полог и разравнивают в виде квадрата двумя деревянными планками. Затем одновременно с двух противоположных сторон продукт подгребают к середине таким образом, чтобы получился валик.

После этого продукт захватывают с концов валика и также подгребают к середине. Перемешивание повторяют три раза, после чего объединенную пробу разравнивают тонким слоем и планкой делят по диагонали на четыре треугольника. Продукт, находящийся в двух противоположных треугольниках, удаляют, а в двух оставшихся – соединяют вместе и перемешивают. Деление продукта продолжают до тех пор, пока масса оставшейся части не составит для травяной муки 1 кг, для гранул и брикетов – 2 кг. Среднюю пробу помещают в банку с плотно закрывающейся крышкой или пакет из полимерной пленки и направляют на лабораторный анализ. К банке или мешку со средней пробой прикрепляют этикетку.

Материалы и оборудование:

- ковш, кружка, ведро вместимостью не менее 1 кг;
- пробоотборники сыпучих кормов для отбора проб из вагонов, автотранспорта и мешков;
- поднос деревянный или металлический или полог из полимерной пленки 2х2 м;
- банки стеклянные с крышками вместимостью 2,0–5,0 дм³;
- мешочки из полимерной пленки, бумажные или матерчатые;
- планки деревянные для деления и перемешивания массы.

В тару со средней пробой вкладывают этикетку, где дополнительно указываются:

- ботанический состав и фаза вегетации растений;
- год урожая;
- номер укоса;
- начало/окончание заготовки;
- тип хранилища, способ хранения;
- добавки, консерванты, используемые при заготовке сырья, кг/т (название и доза);

- температура силосной, сенажной массы до укрытия, °С;
- вид укрытия;
- погодные условия в период уборки (сухо, пасмурно, дождливо);
- технология заготовки (измельчение массы, способ сушки, прессование и т.д.);
- органолептические оценки (цвет, запах, наличие плесени, заспоренность).

*Отбор проб штучной сельскохозяйственной продукции
(клубнеплодов, корнеплодов, овощей, фруктов)*

Отбор точечных проб проводят из разных слоев насыпи клубнеплодов, корнеплодов, овощей, фруктов по высоте (верхнего, среднего и нижнего) через равные расстояния по ширине и длине. От партии неупакованных клубнеплодов, корнеплодов, овощей, фруктов число точечных проб должно быть отобрано при погрузке или выгрузке в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2 – Нормы отбора неупакованной штучной сельскохозяйственной продукции

Масса партии, т	Число точечных проб (экземпляров) продукции
До 10 включительно	6
10–20	15
20–40	21
40–70	24
70–150	30

От партии корнеплодов, клубнеплодов, овощей, фруктов массой свыше 150 т на каждые последующие полные или неполные 50 т дополнительно отбирают 6 точечных проб.

От каждого слоя насыпи отбирают равные количества точечных проб. Масса каждой точечной пробы должна быть не менее 3 кг. Все точечные пробы должны быть примерно одной массы.

Клубнеплоды, корнеплоды, овощи, фрукты, упакованные в мешки, ящики, ящичные поддоны, отбирают из упаковочных единиц по норме 6 экземпляров продукции из каждой упаковочной единицы. Число упаковочных единиц продукции, подлежащих пробоотбору,

устанавливают в зависимости от размера партии в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3 – Нормы отбора упаковочных единиц штучной сельскохозяйственной продукции

Количество упаковочных единиц в партии	Количество упаковочных единиц в выборке
До 20 включительно	3
20–50	6
50–100	9
100–150	12

От партии упакованных корнеплодов, клубнеплодов, овощей, фруктов свыше 150 упаковочных единиц на каждые последующие полные или неполные 50 упаковочных единиц производят дополнительно пробоотбор из одной упаковочной единицы.

Отбор точечных проб проводят деревянными лопатами или совками, не допуская нанесения клубням механических повреждений. Отобранные точечные пробы соединяют в объединенную пробу и определяют ее массу. Из объединенной пробы выделяют среднюю пробу массой не менее 1 кг.

Материалы и оборудование:

- весы чашечные или платформенные с погрешностью взвешивания не более 0.01 кг по ГОСТ 24104-2001;
- ящики со сплошными стенками и дном;
- мешки;
- брезент;
- лопаты деревянные; совки деревянные; ведро или бак; корзины; ветошь.

Лабораторная работа № 1

Подготовка почвенных и растительных проб к анализу

Цель работы – освоить методику подготовки почвенных и растительных проб к анализу и особенности их отбора.

Оборудование и материалы: образцы почв и растительного материала, шпатели, пинцеты, лупа, стеклянная палочка, фарфоровые ступка и пестик, сито с ячейками 1 мм, сито с ячейками 0,25 мм.

Содержание работы

1. Ознакомьтесь с методикой подготовки почвенных и растительных проб к анализу.

2. Для выполнения задания студенты получают от преподавателя по два почвенных и растительных образца. Проводят подготовку:

а) средней лабораторной;

б) аналитической (почвенной и растительной проб) для определения углерода и азота;

в) аналитической (почвенной пробы) для определения рН, обменных катионов, легкорастворимых солей.

3. Составьте программу научного исследования по следующему плану:

а) тема научно-исследовательской работы;

б) цель и задачи исследования, рабочая гипотеза;

в) выберите контролируемые показатели, методы их определения;

г) составьте схему и предложите методику отбора почвенных и растительных проб.

3. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

3.1. Назначение инструментального анализа

Инструментальные методы анализа основаны на зависимости физических свойств вещества от его природы, причем аналитический сигнал представляет собой величину физического свойства, функционально связанную с концентрацией или массой определяемого компонента. В качестве инструментов применяют различного типа аналитические приборы, предназначенные для проведения основных процедур анализа и регистрации его результатов.

В инструментальных методах используют физические и физико-химические свойства веществ, которые фиксируются регистрирующей аппаратурой. Чувствительность анализа может быть при этом существенно повышена. Многие физико-химические свойства специфичны, что увеличивает селективность анализа.

Инструментальные методы используют как для обнаружения веществ (качественный анализ), так и для количественного определения (в количественном анализе). Количественный анализ веществ проводят двумя способами: 1) определение количества вещества по его физическим свойствам; 2) определение точки эквивалентности в титриметрических методах анализа по изменению физических свойств раствора.

Инструментальные методы анализа могут включать: 1) химические превращения определяемого соединения; 2) растворение образца; 3) концентрирование анализируемого компонента; 4) маскирование мешающих веществ и др. В отличие от «классических» химических методов анализа, где аналитическим сигналом служит масса вещества или его объем, в инструментальном анализе в качестве аналитического сигнала используют интенсивность излучения, силу тока, электропроводность, разность потенциалов и др.

3.2. Классификация инструментальных методов анализа

Инструментальные методы классифицируют в соответствии со свойствами измеряемых веществ:

- 1) спектральные (оптические) – основаны на измерении оптических свойств веществ и их растворов;
- 2) электрохимические – измеряют электрические параметры растворов веществ;

3) резонансные – используют явления резонансного поглощения веществом электрического или магнитного поля;

4) радиометрические – измеряют количество веществ по их радиоактивности, или с помощью радиоактивных индикаторов;

5) термические – измеряют тепловые эффекты, сопровождающие нагрев, высушивание, титрование и т. д. веществ;

6) хроматографические – применяется хроматографический метод разделения в комбинации с детекторами разделенных веществ;

7) масс-спектральные – основаны на измерении массы ионизированных осколков молекул веществ;

8) ультразвуковые – измеряют скорость ультразвука в растворах веществ. Скорость ультразвука пропорциональна концентрации раствора и пр.

Контактные методы контроля состояния окружающей среды представлены как классическими методами химического анализа, так и современными методами инструментального анализа. Классификация контактных методов контроля приведена на рисунке 3.

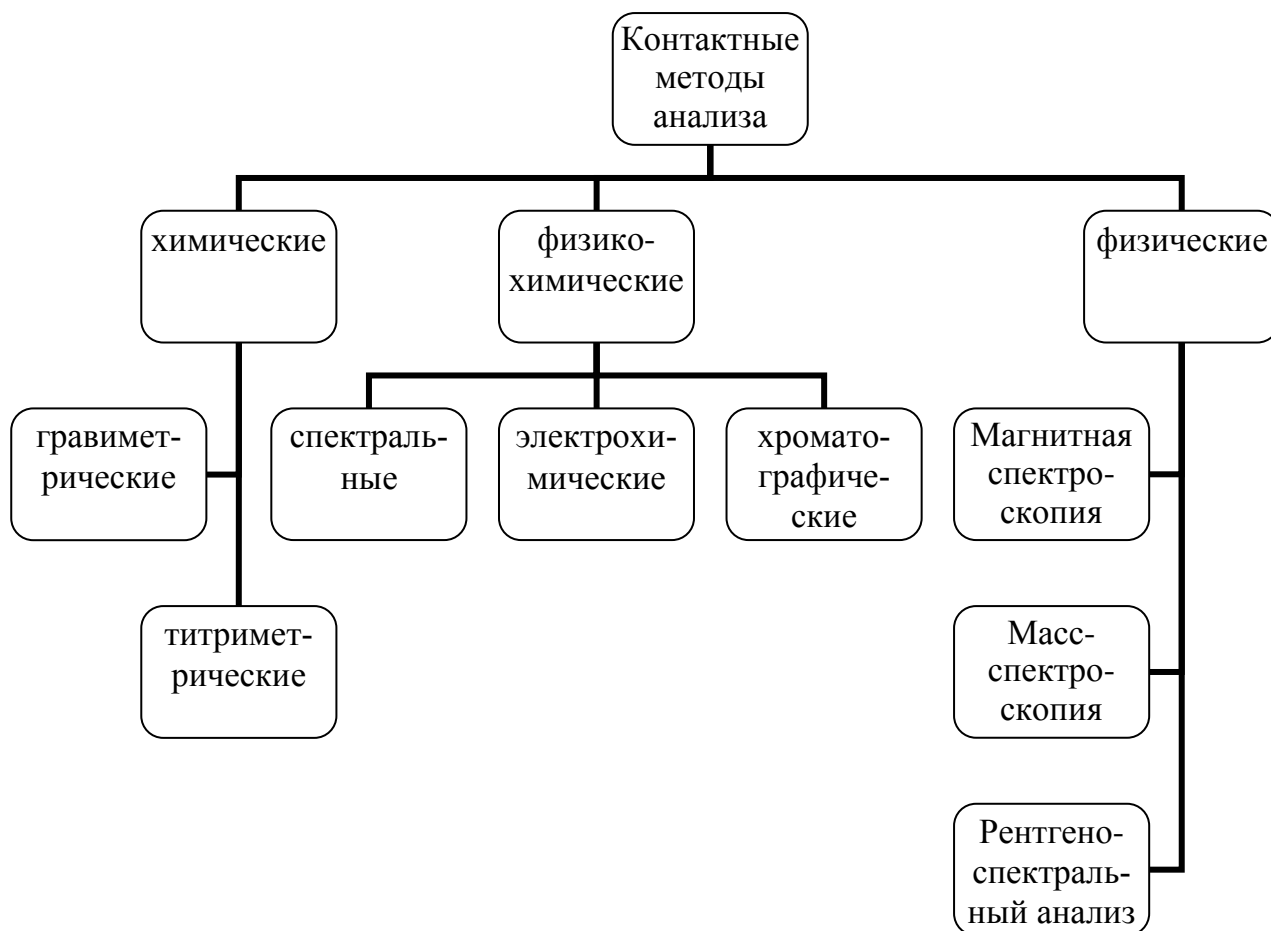


Рис. 3. Классификация контактных методов инструментального анализа

В пособии рассматриваются инструментальные методы исследования, наиболее часто применяемые в настоящее время в агрономии (рис. 4–6).

Физико-химические методы анализа:

- спектральные,
- электрохимические,
- хроматографические.

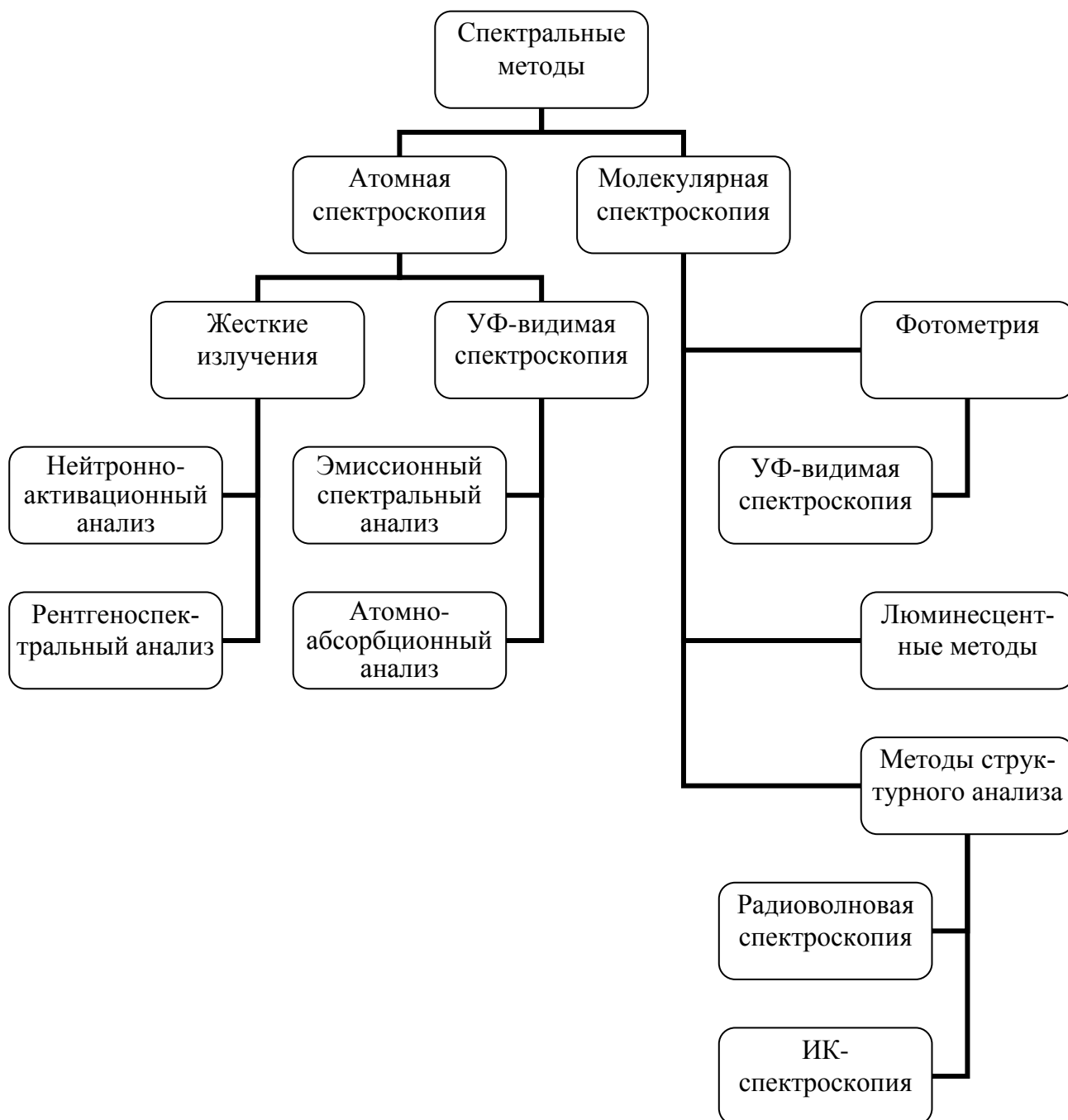


Рис. 4. Классификация оптических методов

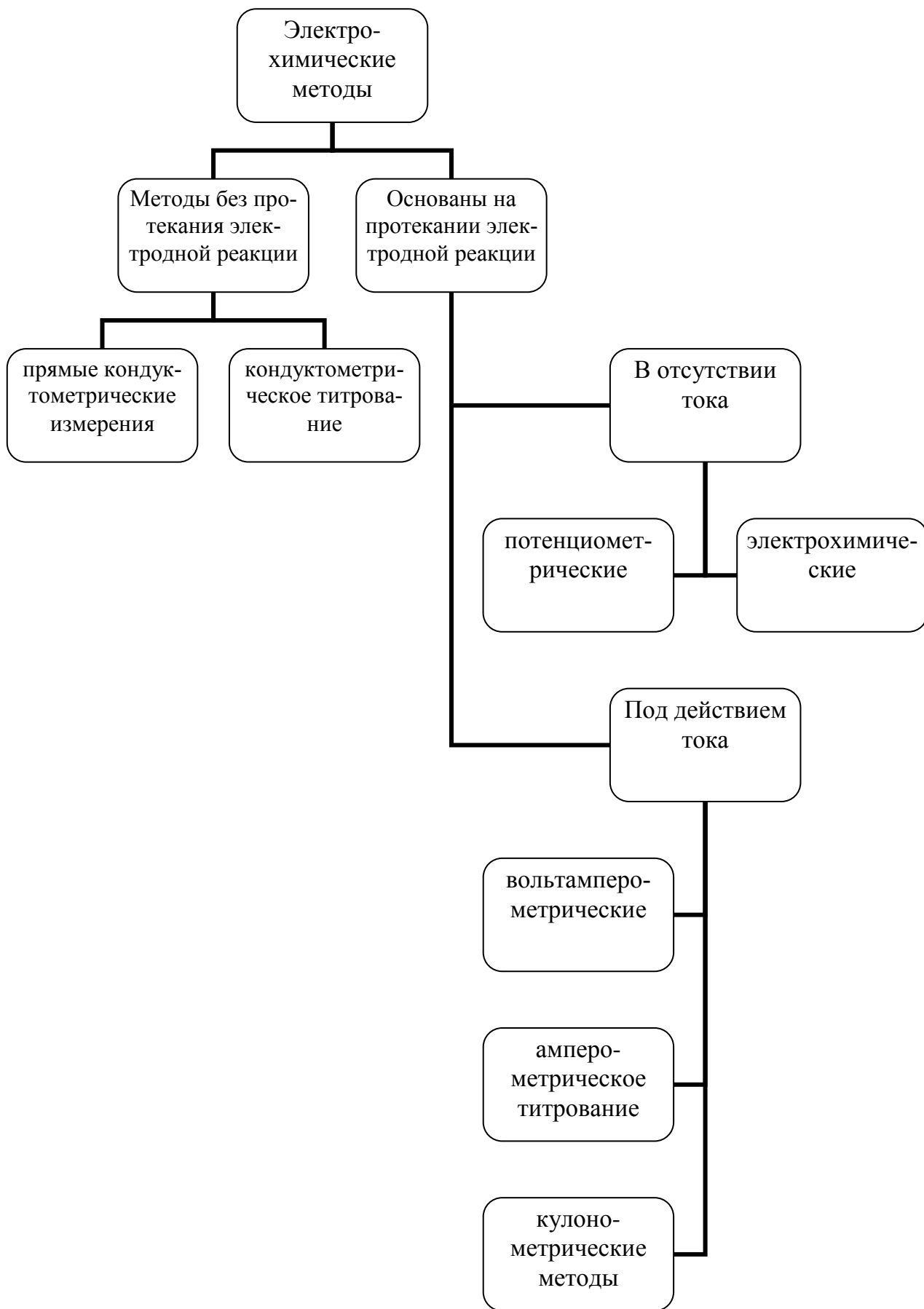


Рис. 5. Классификация электрохимических методов

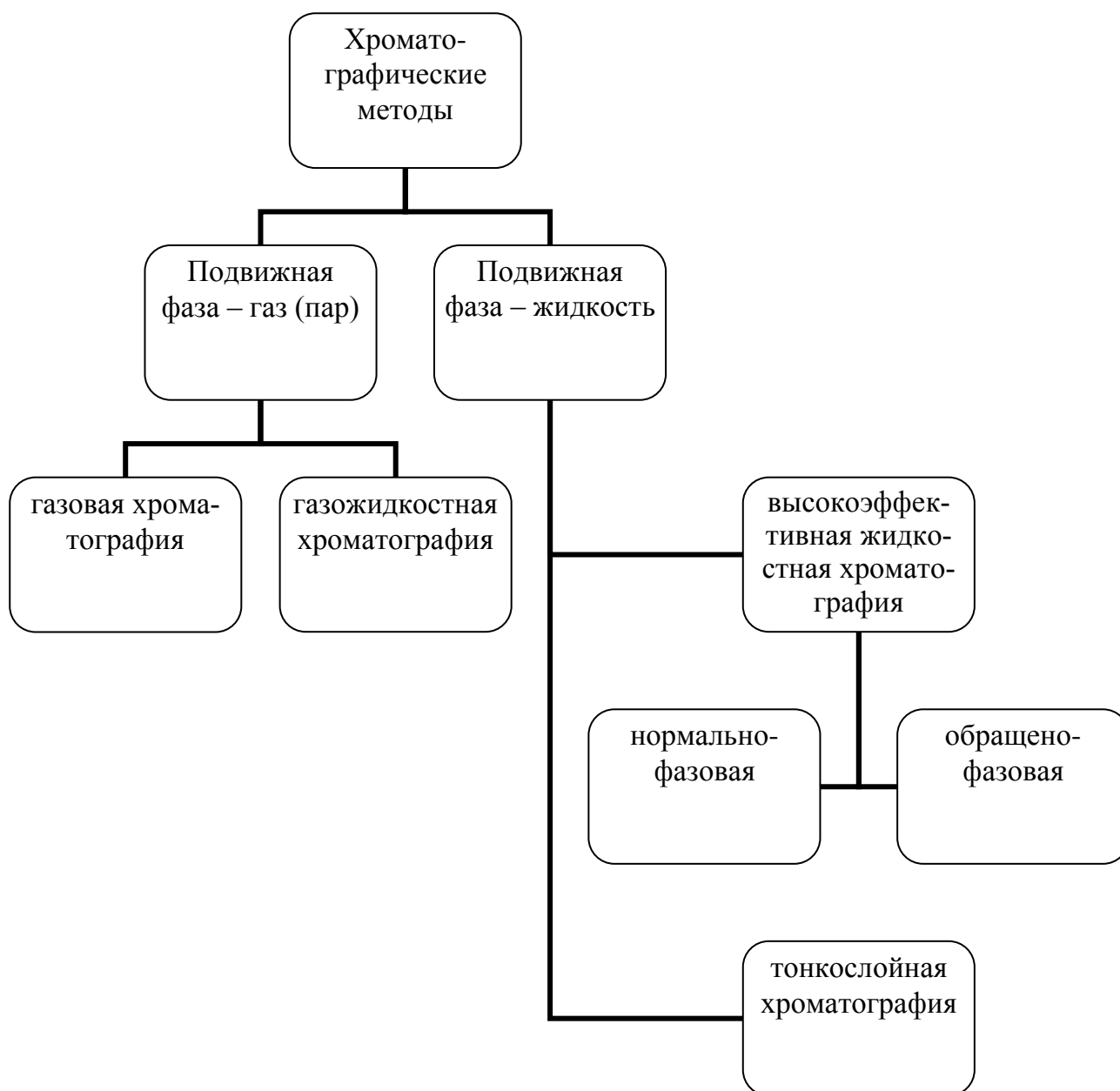


Рис. 6. Классификация хроматографических методов

Методы определения базовых характеристик агрофизического состояния почвы:

- плотности сложения;
- агрегатного состава;
- водопрочности структуры;
- изучения гидрофизических свойств.

Различные инструментальные методы анализа могут очень сильно отличаться по чувствительности. Чувствительность каждого метода определяется двумя факторами:

- 1) интенсивностью измеряемого физического свойства;
- 2) чувствительностью детекторов сигнала в приборе для инструментального анализа.

Малоинтенсивными свойствами являются, например, такие оптические свойства:

- 1) преломление светового луча (рефрактометрия);
- 2) вращение плоскости поляризации света (поляриметрия).

Малоинтенсивные свойства имеют низкую чувствительность и применяются при анализе сравнительно концентрированных растворов веществ.

- Высокую интенсивность могут иметь, например, такие свойства:
- поглощение света растворами веществ;
 - линии в эмиссионном спектре элементов;
 - флюоресценция;
 - радиоактивность и ряд других свойств.

Инструментальные методы анализа могут иметь чувствительность от $1 \cdot 10^{-6}$ г (фотометрические методы) до $1 \cdot 10^{-15}$ г (радиометрические методы). Высокая чувствительность многих методов объясняется свойствами применяемых детекторов сигнала в приборах.

Например, электрохимические методы (полярография, кулонометрия) имеют высокую чувствительность благодаря применению высокочувствительных регистраторов тока и потенциала. Важным преимуществом многих инструментальных методов является их высокая избирательность-селективность.

Некоторые инструментальные методы, например, рефрактометрия, интерферометрия, неселективны и используются в тех случаях, когда анализируются либо индивидуальные вещества, либо несложные смеси (из 2–3 веществ).

3.3. Точность результатов в инструментальном анализе

Все аналитические определения проводятся с определенной точностью. Даже при тщательном выполнении аналитического определения в силу разных причин возможны расхождения результатов анализа. Чтобы уменьшить влияние этих расхождений, используют разные приемы, например, проведение нескольких параллельных определений или применение методов математической статистики для оценки влияния погрешностей эксперимента на результат анализа и др.

Искомый результат не может быть более точным, чем точность применяемого метода инструментального анализа, который, в свою очередь, основан на использовании измерительных приборов, характеризующихся определенным классом точности, квалификации реагентов и воды определенной чистоты. На точность результатов измерений влияют многие различные факторы, в том числе:

- квалификация оператора;
- используемое оборудование;
- калибровка оборудования;
- параметры окружающей среды (температура, влажность, загрязнение воздуха и т.д.);
- чистота реактивов;
- время между измерениями.

Различия между результатами измерений, выполняемых разными операторами и/или с использованием различного оборудования, как правило, будут больше, чем между результатами измерений, выполняемых в течение короткого интервала времени одним оператором с использованием одного и того же оборудования.

Точные концентрации в аналитических определениях (нормальные C_N ^{1*}, молярные C_M ², моляльные C_m ³, выраженные через титр T ⁴ или содержащие поправку K ⁵) должны содержать 4-значные цифры.

*1 – нормальная (эквивалентная) концентрация C_N показывает, сколько грамм-эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора, г-экв/л;

2 – молярная концентрация (молярность) C_M показывает, сколько моль растворенного вещества содержится в 1 л раствора, моль/л;

3 – моляльная концентрация (моляльность) C_m показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1000 г растворителя, моль/1000 г;

4 – титр T показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 1 мл (1 л) раствора, г/л или г/мл;

5 – поправка (поправочный коэффициент) K показывает, во сколько раз изменилась концентрация раствора, величина безразмерная.

Недопустимо писать 0,13 н. вместо 0,1327 н. или 0,0013 г/мл вместо 0,001325 г/мл. В то же время бессмысленно выражать поправочный коэффициент K в виде числа 0,456719123 вместо того, чтобы написать 0,4567: точность результата анализа от этого не повысится, лишь увеличится число недостоверных цифр.

4. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Спектральными (оптическими) называются методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением.

Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением сопровождается различными явлениями, наиболее важными из которых для современного аналитического применения являются испускание, поглощение, отражение, рассеивание, преломление, вращение плоскости поляризации излучения. В зависимости от использования того или иного явления оптические методы анализа делятся на следующие группы (табл. 4):

1. Методы *атомной спектроскопии* основанные на явлениях:

– *поглощения-абсорбции* (методы, основанные на поглощении веществом электромагнитного излучения) – атомно-абсорбционные методы;

– *испускания-эмиссии* (в основе этих методов лежит способность вещества испускать электромагнитные волны под действием дополнительной энергии.) – эмиссионные методы;

– *преломления*, основанный на изменении величины показателя преломления света при переходе из одной прозрачной среды в другую – рефрактометрический метод;

– *поляризации*, в котором используют способность оптически активных веществ вращать плоскость поляризации поляризованного луча света – поляриметрический метод.

2. Методы *оптической молекулярной спектроскопии* в зависимости от характера взаимодействия излучения с исследуемым веществом и способа его измерения делят на абсорбционную спектроскопию, нефелометрию, турбидиметрию – люминесцентный анализ.

1. Абсорбционная спектроскопия, т.е. анализ по поглощению излучения, включает:

– *спектрофотометрический анализ* – основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определенной длине волны λ , эта спектральная линия соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества;

– *фотоколориметрический анализ* – основан на измерении интенсивности окраски исследуемого окрашенного раствора или сравнении ее с интенсивностью окраски стандартного раствора с применением упрощенных способов монохроматизации (светофильтры).

Таблица 4 – Некоторые особенности и возможности спектроскопических методов

Название метода	Способ атомизации	Источник излучения	Способ введения пробы	Определяемые в почве химические элементы
1	2	3	4	5
<i>Метод атомной спектроскопии</i> <i>Эмиссионный метод</i>				
Атомная эмиссионная спектроскопия	Электрические дуга или искра	Дуга или искра	Анализируемое вещество помещают в полость электрода	B, F, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Sn, Ba, Pb
Эмиссионная фотометрия пламени	Пламя	Пламя	Анализируемый раствор распыляют в пламени	Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Mg
Атомно-флуоресцентная спектроскопия	Пламя или плазма	Разрядная лампа или лазер	Анализируемый раствор распыляют в пламени или плазме	
Спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой	Электрогенерированная плазма в газеносителе (индуктивно-связанная плазма – ИСП)	ИСП	Анализируемый раствор распыляют в виде аэрозоля в газеноситель	Al, As, B, Ba, Be, C, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, K, Mg, Mn, Mo, N, Na, Ni, P, Pb, S, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, Y, Zn
Рентгенофлуоресцентная спектроскопия	Не требуется	Рентгеновская трубка	Анализируемое вещество помещают на пути рентгеновских лучей	Si, Fe, Mn, Ti, Ca, K, S, P, Al, Mg, Na, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr
<i>Абсорбционный метод</i>				
Атомно-абсорбционная спектроскопия пламенная	Пламя	Лампа с полым катодом	Анализируемый раствор распыляют в пламени	Li, Be, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ca, As, Se, Pb, Rb, Sr, Cd, Ba, Hg, B, P, Sn, Zr, Sc, Cs, Mo, Sb

1	2	3	4	5
Атомно-абсорбционная спектроскопия	Нагретая поверхность	Лампа с полым катодом	Анализируемый раствор помещают на нагретую поверхность	
Рентгеноабсорбционная спектроскопия	Не требуется	Рентгеновская трубка	Анализируемое вещество помещают в поток излучения	
<i>Метод молекулярной спектроскопии Абсорбционный метод</i>				
Спектрофотометрия	Не требуется	Лампы накаливания с вольфрамовой нитью, дейтериевая или галогенокварцевая	Определяемый компонент переводят в поглощающее свет соединение и помещают на пути излучения	B, C, N, F, Mg, Al, Si, P, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Mo, I, Hg, Pb
Нефелометрия и турбидиметрия	То же		Определяемый компонент переводят в малорастворимое соединение и в виде взвеси помещают на пути излучения	SO ₄ ²⁻

2. Анализ, основанный на использовании рассеяния света взвешенными частицами (нефелометрия) и поглощении света в результате светорассеяния – турбидиметрия. Метод анализа мутных сред, основанный на измерении интенсивности поглощенного ими света. Для турбидиметрических измерений можно использовать любой фотометр или спектрофотометр. Из-за малой точности турбидиметрия используется только для определения компонентов, для которых нет удовлетворительных фотометрических и других методов анализа.

3. Молекулярный люминесцентный анализ (флуориметрический) основан на измерении интенсивности излучения, испускаемого в результате поглощения фотонов молекулами.

4. Нефелометрия – основана на измерении интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами. Интенсивность рассеянного

светового потока зависит от множества факторов, в частности от концентрации частиц в анализируемой пробе. Большое значение при нефелометрии имеет объем частиц, рассеивающих свет. Важное требование к реакциям, применяемым при нефелометрии, заключается в том, что продукт реакции должен быть практически нерастворим и представлять собой суспензию (взвесь). Для удержания твердых частиц во взвешенном состоянии применяются различные стабилизаторы (например, желатин), предотвращающие коагуляцию частиц.

Нефелометрия используется преимущественно для определения хлоридов (в виде взвеси AgCl), сульфатов (в виде взвеси BaSO_4) при анализе различных материалов, например, руд, минералов. Нефелометрию также применяют для определения размеров и формы диспергированных частиц, молекулярной массы полимеров, изучения коагуляции.

4.1. Методы атомной спектроскопии

4.1.1. Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)

Принцип метода. Данный метод основан на явлении селективного (избирательного) поглощения (абсорбции) резонансного излучения определяемого элемента атомным паром исследуемого вещества. Превращение анализируемой пробы из жидкого (или твердого) состояния в атомный пар происходит в анализаторе. Пар вводится в аналитическую зону анализатора, просвечиваемую источником излучения с линейчатым спектром изучаемого элемента. Закон атомного поглощения аналогичен закону светопоглощения, о котором мы говорили ранее. Он является практической основой атомно-абсорбционного метода анализа. Рассмотрим отдельные узлы атомно-абсорбционного спектрофотометра и их роль в формировании аналитического сигнала (рис. 7).

Источник излучения. Наиболее распространенным источником излучения является лампа с полым катодом, изготовленным из определенного металла и его сплава. Кроме лампы с полым катодом применяют еще высокочастотные безэлектродные лампы, представляющие собой кварцевый или стеклянный баллон (шарик), в который введены соответствующий металл и инертный газ, поддерживающий разряд в лампе.

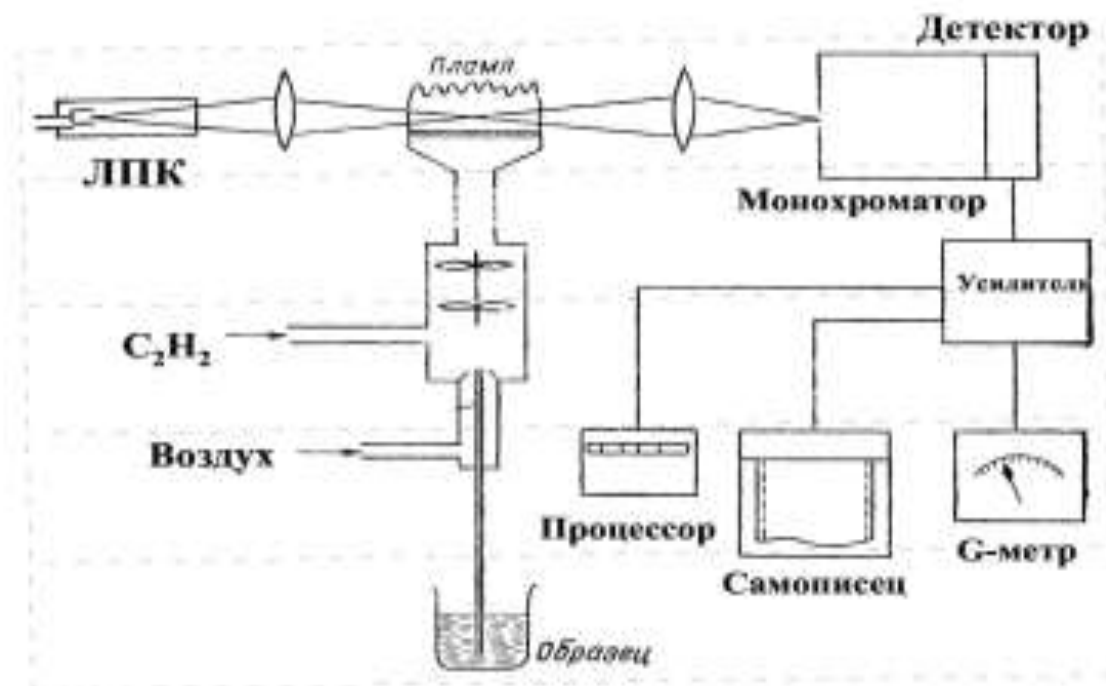


Рис. 7. Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра: 1 – линейчатый источник резонансного излучения; 2 – монохроматор; 3 – детектор излучения; 4 – усилитель; 5 – стрелочный прибор; 6 – самописец; 7 – цифropечатное устройство; 8 – ввод окислителя; 9 – ввод топлива; 10 – распылитель; 11 – распылительная камера

Атомизатор. В ААС существуют варианты пламенных и электротермических атомизаторов. В практике наиболее распространены пламенные атомизаторы. Аналитической зоной в них является участок, расположенный непосредственно над газовой горелкой, через которую проходит луч от источника излучения. Раствор распыляют потоком газа и равномерно вводят в пламя в виде аэрозоля, регистрируя установившееся значение абсорбции.

Наиболее эффективным при этом является пламя ацетилен – воздух. Эта смесь используется при определении большинства элементов, не образующих термостойких оксидов. Для элементов, образующих термостойкие оксиды (алюминий, кремний, титан, молибден и др.), используют смесь закись азота – ацетилен – воздух, которая позволяет получать наиболее высокотемпературное пламя.

Электротермическими атомизаторами служат печи сопротивления – трубки, тигли, стержни из тугоплавкого материала. Во всех типах печей происходит полное импульсное испарение анализируемых микропроб. Это позволяет повысить чувствительность и предел

обнаружения элементов на 1–2 порядка по сравнению с пламенными атомизаторами.



Рис. 8. Атомно-абсорбционный спектрофотометр

Монохроматор в ААС выделяет резонансную аналитическую линию и в большей степени отделяет ее от молекулярных спектров и сплошного фона, излучаемых атомизаторами. Приемное и регистрирующее устройство. В качестве детектора излучения 3 используют фотоэлектронные умножители (ФЭУ). Фототок поступает на регистрирующее устройство, которое в настоящее время оснащается цифровой индукцией 5, 6, цифropечатью 7. Кроме того, к регистрирующему устройству можно подключать

ЭВМ, что позволяет получать результаты в единицах концентрации, интегрировать аналитический сигнал за определенный промежуток времени и выдавать его среднее значение, проводить статистическую обработку (рис. 8).

Техника измерений. В пламени распыляют сначала нулевой стандарт и устанавливают показания прибора на нуль. Затем в порядке возрастания концентрации измеряют абсорбцию стандартных растворов сравнения. В качестве основных стандартных растворов используют государственные стандартные образцы (стандарты) с гарантированной концентрацией элемента или комплексов элементов. Возможно приготовление стандартных растворов из оксидов или солей металлов с постоянной стехиометрией.

Основные стандартные растворы хранят в герметичной посуде из стекла или полиэтилена высокого давления на рассеянном свете. Гарантированный срок хранения основных стандартных растворов – 1 год.

После окончания градуировки прибора в пламя распыляют испытуемые растворы и измеряют величину абсорбции. В современных приборах предусмотрен режим автоматического построения градуировочного графика, что позволяет получить результаты как в величине абсорбции, так и единицах концентрации. Измерение

каждого раствора проводят не менее двух раз. Для проверки стабильности работы прибора через каждые 10–15 измерений исследуемых проб в пламя вводят нулевой стандарт и один из стандартных растворов сравнения.

Если обнаружено отклонение от первоначально полученных значений, градуировку прибора проводят заново и повторно измеряют последние 10–15 проб. За окончательный результат принимают среднее арифметическое значение двух параллельных измерений.

Атомно-абсорбционный анализ – это универсальный метод определения следов большинства металлов (и некоторых неметаллов); применяется он и для определения высоких содержаний элементов.

Возможности использования метода

К настоящему времени описаны методы атомно-абсорбционного определения 76 элементов в образцах материалов различного происхождения. Возможность использования атомно-абсорбционной спектроскопии для определения большинства элементов периодической системы, высокая селективность и чувствительность, точность и быстрота измерений, а также доступность автоматизации определений способствовали широкому применению этого метода не только в металлургической, горной и химической промышленности (где традиционно применяется инструментальный анализ), но и в недостаточно освоенных аналитиками областях, сельском хозяйстве, экологических исследованиях, пищевой промышленности, биохимии и медицине.

В агрохимической службе атомно-абсорбционный анализ используют для определения обменных ионов натрия 1 М раствором уксусного аммония, калия (после экстракции из почвы) 0,5 М уксусной кислотой, 0,2 М соляной кислотой, раствором углекислого аммония, а также кальция и магния 1 М раствором хлористого калия. Метод используется также в экологических исследованиях при изучении загрязнения почв свинцом и никелем. Применяется он и при более обширных экологических исследованиях, требующих определения полного содержания минеральных веществ в почвах.

В растительных материалах (после мокрого или сухого озоления) атомно-абсорбционным методом определяют содержание микроэлементов: цинка, меди, марганца, железа, магния, кальция.

В пищевых (и кормовых) продуктах металлы могут присутствовать как в виде полезных минеральных веществ, так и в виде нежелательных токсичных элементов. Атомно-абсорбционный анализ используется для определения содержания меди, цинка, свинца, кадмия, мышьяка и ртути в пищевой и растительной продукции, воде, напитках, кормах животного и растительного происхождения. Следы металлов определяют во фруктовых соках и напитках. Атомно-абсорбционная спектроскопия находит применение в анализе природных вод (речной и морской), а также промышленных сточных вод на содержание следов металлов.

4.1.2. Атомно-эмиссионная спектрометрия

Принцип метода заключается в следующем: атому сообщается энергия обычно посредством соударений с высокотемпературными атомами и молекулами в источнике, где происходят атомизация и возбуждение, которое сводится к электронным переходам внутри атома с более низких уровней на более высокие. Образовавшийся возбужденный атом может потерять приобретенную энергию в процессе излучения и вернуться в первоначальное состояние. Кроме указанного перехода, возможны и другие переходы с более высоких уровней энергии на более низкие, что приводит к возникновению серии эмиссионных линий одного элемента.

Интенсивность излучения при данной концентрации атомов определенного элемента в источнике пропорциональна температуре источника возбуждения. Однако при более высоких температурах большую роль начинает играть ионизация; спектр становится более сложным, и быстро возрастает эмиссионный фон источника.

Основными достоинствами атомно-эмиссионного метода являются низкие аналитические пределы обнаружения многих элементов, относительно несложное оборудование, хорошая селективность, быстрота выполнения анализа и возможность одновременного многоэлементного определения. Основные ограничения связаны с типом используемого источника возбуждения и неразделенностью процессов атомизации и возбуждения.

Источники возбуждения подразделяются на две основные категории: пламенные (химические пламена, образующиеся при сгорании различного топлива в различных окислителях); непламенные (электрические разряды разных типов – дуга, искра и высокочастот-

ная плазма). Температура наиболее широко используемых пламен лежит в области 2000–3000 К, что обеспечивает низкий предел обнаружения.

Дуговой разряд постоянного тока широко используют как источник возбуждения спектра. Дуга представляет собой относительно сильноточный низковольтный разряд между двумя электродами, один из которых (обычно анод) содержит анализируемую пробу; разряд происходит в воздухе или в некоторых других газовых смесях при атмосферном давлении. Electrodes наиболее часто изготавливают из высокочистого графита из-за большой термостойкости этого материала и вследствие простоты его обработки и очистки. Для высокотемпературного источника характерны низкие пределы обнаружения наряду с возможностью одновременного многоэлементного анализа.

Искра переменного тока, или высокочастотный искровой ряд, давая худшие пределы обнаружения, чем дуга постоянного тока, обладает довольно высокой воспроизводимостью и может быть использована в количественном анализе. В последние годы появились некоторые новые эмиссионные источники: дуговые плазмотроны, лазерный микрозонд, высокочастотный плазменный факел и капиллярная дуга.

Для выделения или разделения атомных линий и измерения их интенсивностей используют спектрографы или спектрометры – оптические устройства одного и того же типа, различающиеся лишь способами регистрации и измерения излучения источника. Приборы состоят из диспергирующего устройства (монохроматора), предназначенного для разделения различных эмиссионных линий по длинам волн, и приемника (или приемников) излучения какого-либо типа. В спектрометр обычно включен фотоэлектрический приемник излучения (например, фотоумножитель), который преобразует излучение в электрический сигнал; в спектрографе используют фотографическую регистрацию, например, с помощью фотоэмульсии (пленки или пластинки).

Спектрометры подразделяют на одноканальные и многоканальные, если они соответственно выделяют и измеряют одновременно один или более спектральный интервал.

В спектрографах в качестве диспергирующих устройств вместо ранее используемых стеклянных либо кварцевых призм широко применяют высококачественные, относительно недорогие дифракци-

онные решетки. Фотографическая эмульсия в спектрографах позволяет получать одновременно всю спектральную информацию, заключенную в широком спектральном интервале, обеспечивает сохранность записанных данных и возможность исследовать их повторно. Эмульсия играет роль интегрирующего устройства, так как накапливает регистрируемое излучение.

К недостаткам этого приемника света относят почернение эмульсии, связанное с интенсивностью воздействующего света, оно нелинейно зависит от интенсивности и изменяется с длиной волны; период времени около 20–30 мин на проявление, фиксирование и промывку пленки или пластинки; необходимость специального устройства (микрофотометр, денсиметр) для измерения интенсивности почернения.

Среди новых разработок есть многоканальные приемники света, которые призваны заменить фотоэмульсию. Это телевизионные трубки, растры из фотодиодов, фототранзисторы или фотосопротивления (например, видиконы), достоинства которых заключаются в контактности и быстродействии.

Количественное определение содержания элемента проводят по градуировочному графику, устанавливающему зависимость измеренной интенсивности линий элементов (стандартов) от концентрации элементов, излучающих эти линии.

Варианты метода различаются по способу атомизации (разложения пробы на отдельные атомы) и возбуждения атомов, а также по возможности работы с твердыми или жидкими пробами. Одной из модификаций является фотометрия пламени.

Эмиссионная фотометрия пламени

Принцип метода. Эмиссионный пламенно-фотометрический анализ основан на изменении интенсивности излучения атомов, возбужденных в пламени, электрической дуге, искре. Анализируемый раствор вводят в пламя горелки; при этом первоначально атомы анализируемого вещества, поглощая энергию пламени, возбуждаются, т.е. некоторые электроны их переходят на более удаленные от ядра орбитали. Но затем, в результате обратного перехода электронов, энергия выделяется в виде излучения определенной длины волны. Получающиеся при этом спектры называются спектрами ис-

пускания или эмиссионными спектрами, откуда и название метода – эмиссионная фотометрия пламени.

Эмиссионные спектры в пламени довольно просты и состоят из нескольких спектральных линий, отличающихся характерной для каждого элемента длиной волны. Это позволяет по резонансному излучению различать анализируемые металлы, использовать эти спектры не только для качественного, но и количественного анализа. Последний основан на том, что в определенном интервале концентрации анализируемого вещества интенсивность излучения атомов пропорциональна содержанию их в растворе, введенном в пламя. Характерную для элемента спектральную линию выделяют с помощью светофильтра, направляют на фотоэлемент, измеряют силу возникшего в нем тока гальванометром и определяют интенсивность излучения. Содержание определяемого элемента находят по градуировочному графику, полученному для серии стандартных растворов.

Принципиальная схема пламенного фотометра. Эмиссионный пламенный фотометр состоит из трех основных узлов: распылителя и горелки, светофильтра или монохроматора и измерительного устройства; принципиальная схема прибора показана на рисунке 9. Анализируемый раствор 1 превращают в аэрозоль при помощи распылителя 2 (работающего под действием сжатого воздуха или кислорода) и вводят в пламя 3 горючей смеси воздуха или кислорода с водородом (иногда с каким-нибудь углеводородом: ацетиленом, пропаном, бутаном). Точность и чувствительность пламенно-фотометрических определений в значительной степени зависят от степени распыления раствора и работы горелки. Светофильтр (или монохроматор) 4 выделяет из спектра определенную спектральную линию, используемую для измерения. Фотоэлемент 5 (или фотоумножитель), а также гальванометр 6 служат для измерения интенсивности спектральной линии.

Большое значение в этом методе имеет температура пламени.

При сжигании смесей воздуха с пропаном или бутаном достигается температура 1700–1900 °С и возбуждаются только атомы щелочных металлов. Для определения щелочноземельных металлов необходимо пламя смеси воздуха с ацетиленом, дающее температуру около 2300 °С. Универсальным считают пламя смеси кислорода с водородом (2500 °С) или с ацетиленом (3150 °С).

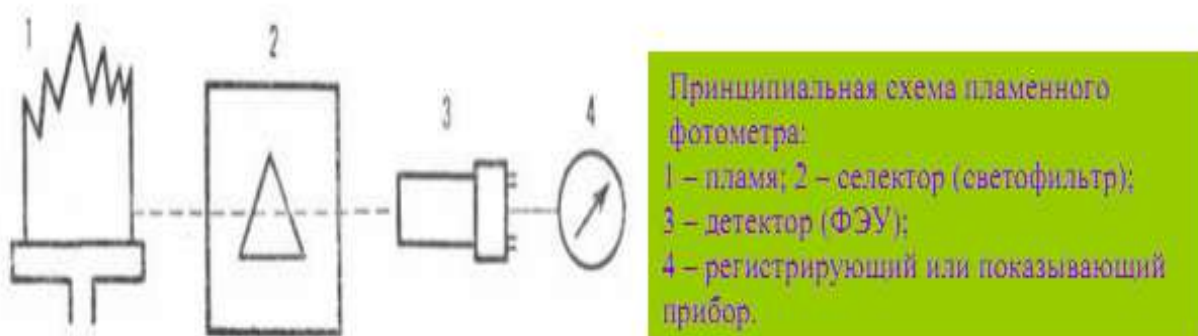
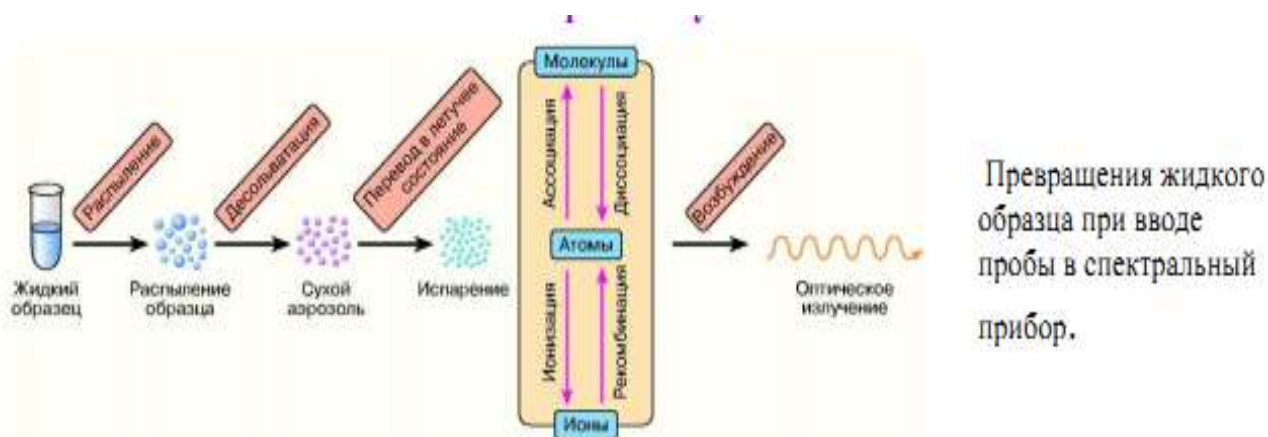


Рис. 9. Схема пламенного фотометра

Возможности применения метода

Эмиссионный пламенно-фотометрический анализ широко применяют при агрохимических и почвенных исследованиях, в химической промышленности, биологии, медицине. В агрохимической службе метод используют главным образом для определения содержания щелочных (калия, натрия), а также щелочноземельных металлов (магния, кальция, стронция). Метод эмиссионной пламенной фотометрии достаточно чувствителен. Для щелочных металлов чувствительность достигает 0,1–0,01 мкг в 1 см³ раствора, а для других – 0,1–5 мкг/см³. Точность определений составляет 2–4 %.

Пламенно-фотометрические определения сопровождаются иногда помехами, связанными с наложением спектра сопутствующего элемента на излучение определяемого металла или же влиянием посторонних примесей на интенсивность излучения. Однако эти помехи устраняют путем подбора наиболее подходящих стандартных растворов, а также добавлением специальных реактивов.

В лабораторной практике используют как пламенные фотометры со светофильтрами, так и спектрофотометры для пламенной фотометрии. Пламенные фотометры со светофильтрами служат главным образом для определения в растворах калия, натрия, кальция и иногда лития, т.е. для анализа объектов простого состава. Работают они обычно на низкотемпературном пламени смесей горючих газов с воздухом; распылители их снабжены специальными камерами для удержания крупных капелек аэрозоля, не испаряющихся в пламени. В нашей стране выпускаются пламенные фотометры марок ФПФ-58, ФПЛ-1, ПФМ, ФЛАФО-4.

Спектрофотометры для пламенной фотометрии более чувствительны и обеспечивают высокую монохроматизацию излучения. Они снабжены специальными горелками для сжигания смесей горючих газов с кислородом, причем газы смешиваются у выхода из сопла, анализируемый раствор впрыскивается непосредственно в пламя.

4.1.3. Рефрактометрический метод

Рефракция – явление преломления световых лучей на границе раздела двух различных оптических сред. Рефрактометрия (от «referactus» (лат) – преломленный и «μετρέω» (греч) – измеряю – это метод, основанный на определении содержания вещества в пробе по величине ее показателя преломления n с использованием специального прибора рефрактометра). Рефрактометрия применяется для идентификации химических соединений, количественного и структурного анализа, определения физико-химических параметров веществ.

Показатель преломления (индекс рефракции – refractive index, RI) исследуемых сред измеряют при помощи специальных приборов – рефрактометров.

Существует множество типов рефрактометров, имеющих различную конструкцию и технические данные и предназначенных для решения разнообразных научно-исследовательских и производственно-технологических задач. Портативный рефрактометр – переносной прибор, предназначенный для оперативного контроля показателя преломления веществ в лаборатории, на производстве или в полевых условиях. Лабораторный рефрактометр – настольный прибор, предназначенный для исследования веществ в научных лабораториях и периодического контроля технологических процессов в

производственных лабораториях. Промышленный рефрактометр (поточный рефрактометр) – это встраиваемый в технологические установки автоматический прибор, работающий в реальном масштабе времени. Промышленный поточный рефрактометр является высокоэффективным инструментом для контроля и автоматизации технологических производственных процессов. Некоторые виды рефрактометров представлены на рисунке 10.



Рис. 10. Виды рефрактометров: а – портативный рефрактометр; б – лабораторный рефрактометр; в – промышленный рефрактометр

Один из первых рефрактометров был создан в середине XVIII в. М.В. Ломоносов назвал его «квадрантом, придуманным для определения преломлений в химических телах». Термин «рефракция» был введен в науку Ньютоном в его книге «Оптика» в начале XVIII в. Общим в конструкции рефрактометров более старого образца является наличие двух призм (осветительной и измерительной), между которыми помещают слой исследуемой жидкости, окуляра и шкалы с делениями для отсчета коэффициента преломления. Призменный блок состоит из двух термостатированных призм из оптического стекла с большим коэффициентом преломления. Осветительная призма имеет матовую гипотенузную грань, а измерительная – отшлифованную. Между плотно прижатыми друг к другу гипотенузными гранями помещается тонкий слой исследуемой жидкости. Пучок света проходит через призму и, преломившись в слое исследуемой жидкости, попадает в измерительную призму. Поскольку при переходе света через плоскую границу из оптически менее плотной среды в среду оптически более плотную, телесные углы, в пределах которых распространяются световые пучки, уменьшаются, в окуляр рефрактометра можно наблюдать границу света и тени. Дисперсия света устраняется

при помощи дисперсионного компенсатора. Совмещая перекрестие окуляра с границей света и тени и снимая по шкале прибора отсчет, измеряют показатель преломления жидкости, помещенной между призмами. В отличие от рефрактометров старого образца, которые до сих пор используются в некоторых лабораториях, современные рефрактометры сильно облегчили работу аналитику-лаборанту, так как ранее при работе с рефрактометрами прежнего поколения значения показателей преломления было необходимо снимать со шкалы рефрактометра (цена деления шкалы 0,0005). При этом необходимо, наводя резкость окуляра и устраняя дисперсию света дисперсионным компенсатором, совмещать границу светотени с перекрестием визирных линий, термостатируя образец при определенной температуре (показатель преломления зависит от температуры). Современные рефрактометры (например, рефрактометр Abbemat-550,) представляют собой цифровой прибор, обладающий функцией термостатирования (прибор измеряет показатель преломления образца при температуре, заданной аналитиком) и выводящий на свой дисплей значение показателя преломления с точностью до 0,000001 nDt, а это в 50 тыс. раз выше точности показателя преломления, определяемого приборами прежнего поколения!

Возможности использования метода

Технические продукты могут содержать примеси, которые влияют на величину показателя преломления. Поэтому показатель преломления может в ряде случаев служить характеристикой чистоты продукта. Так, в растениеводческой продукции устанавливают:

- определение влажности меда (до 20 %);
- массовую долю растворимых сухих веществ в продуктах переработки плодов и овощей, напитках, сиропах, консервах, рассолах;
- содержание сахарозы в продуктах переработки плодов и овощей;
- процентное содержание жира в твердых продуктах питания;
- концентрацию солей в рассолах;
- анализ качества соевого молока, соусов, кетчупов, майонезов;
- консервированных сиропов, супов, горчицы, детского питания, желе, джемов, мороженого, пюре и других продуктов;
- контроля состава и качества вкусоароматических добавок;

- производства молочных продуктов (измерение концентрации лактозы и содержания сухих веществ);
- сахаристость в безалкогольных напитках и сладостях.

4.1.4. Поляризационный метод

Основой метода является свойство оптически активных веществ изменять угол вращения плоскости поляризации света. Это свойство обусловлено наличием в молекуле асимметричного атома углерода или других функциональных групп, обуславливающих пространственную асимметрию молекул. Большинство углеводов, антибиотики, алкалоиды, эфирные масла и некоторые другие соединения оптически активны.

Поляриметрический метод анализа основан на количественных зависимостях между концентрацией оптически активных веществ в растворах и направлением (или углом) вращения поляризованного света. При работе поляриметра свет от источника излучения проходит через поляризатор (например, призму Николя), после чего он становится линейно поляризованным. Если на пути такого света поставить второй поляризатор, который называется анализатором, повернуть его относительно первого на 90° , то свет через него не пройдет. Поместив между поляризатором и анализатором оптически активное вещество, например, раствор сахара, можно зарегистрировать прохождение света через анализатор. Для того чтобы этот луч света погасить, анализатор поворачивают на дополнительный угол – угол вращения плоскости поляризации оптически активным веществом. Этот угол возрастает с увеличением оптического пути луча в веществе и концентрации оптически активного компонента.

Возможности использования метода

Поляриметрический анализ широко используется для определения содержания сахара в продуктах растениеводства. Метод экономичен, отличается простотой выполнения, быстротой и высокой точностью. Он имеет большое значение для теоретических исследований, так как позволяет получить представление о химическом строении и пространственной конфигурации органических соединений, механизме реакций, продукты которых имеют асимметрический атом углерода.

4.2. Методы молекулярной спектроскопии

В абсорбционной спектроскопии используют поглощение электромагнитного излучения в УФ видимой (традиционно называют спектрофотометрией) и ИК-областях спектра (ИК-спектрометрией). Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400–760 нм. Энергия фотонов в этих областях спектра достаточна для переходов электронов в молекуле с одного энергетического уровня на другой. Основной вклад в изменение энергии молекулы вносит электронный переход, но у молекулы чисто электронный переход неосуществим – он сопровождается изменением колебательной и вращательной энергий. Поэтому молекулярный спектр поглощения состоит из множества спектральных линий. Линии с близкой энергией сливаются в одну полосу поглощения. Возвращаясь в исходное состояние, молекула чаще теряет поглощенную энергию в виде теплоты, реже – в виде излучения. Поскольку возбуждаемых молекул по сравнению с их общим числом мало, выделившаяся теплота не влияет на состояние изучаемой системы.

Количественно поглощение системы излучения описывается законами Бугера-Ламберта-Бера и аддитивности. Мерой светопоглощения служат величины, называемые пропусканием и оптической плотностью.

4.2.1. Фотометрия

Фотометрия – физико-химический метод исследования вещества, основанный на изучении спектров поглощения в ультрафиолетовой (200–400 нм), видимой (400–760 нм) и инфракрасной (> 760 нм) областях спектра (от «spectrum» (лат) – видение, призрак и «μετρέω» (греч) – измеряю).

Основными методами фотометрии являются:

- 1) колориметрия;
- 2) фотоэлектроколориметрия;
- 3) спектрофотометрия.

Колориметрия, фотоэлектроколориметрия и спектрофотометрия базируются на основном законе фотометрии – законе светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера, но если колориметрия и фотоэлектроколориметрия основаны на измерении поглощения света окрашенными растворами в видимой части спектра, то спектрофотометрия исполь-

зует не только видимую часть спектра, но и примыкающие к ней ультрафиолетовый и инфракрасный участки спектра (рис. 11), т.е. диапазон используемых спектрофотометрией волн много шире диапазона волн, который используют колориметрия и фотоэлектроколориметрия.

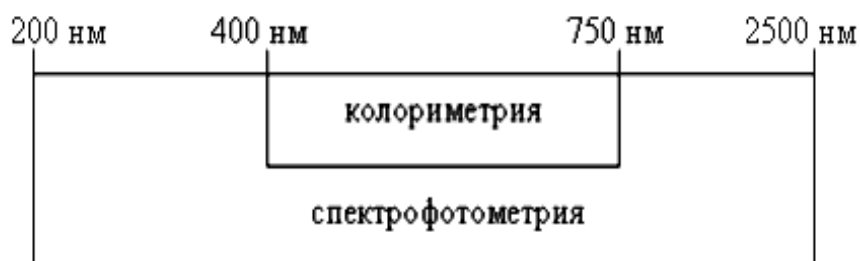


Рис. 11. Области спектра, используемые разными методами фотометрии

Растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации этого вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии. Фотоэлектроколориметрия в отличие от визуальной колориметрии, где результат анализа был невысок и в значительной степени являлся субъективным, в фотоэлектроколориметрии интенсивность окраски цветного раствора измерялась прибором фотоэлектроколориметром и результат фотометрических определений оказывался более точным.

Принцип метода. Происхождение ИК-спектров связано с колебательными движениями атомов внутри молекул. При поглощении фотона с энергией меньше 80 кДж/моль электронного перехода не происходит, так как энергии хватает только на изменение колебаний атомов, которые вызывают переход молекул из одного колебательного состояния в другое.

Из всех колебательных переходов наиболее вероятным является переход на ближний колебательный подуровень. Менее вероятным переходом на более высокие колебательные подуровни отвечают спектральные линии, которые называются обертонами. Их частоты кратны частоте основной линии, но интенсивность значительно ниже.

Анализ изучаемого вещества в ближней (обертонной) ИК-области проводится именно с использованием обертонов и составных частот. ИК-спектры изображают в виде графиков, откладывая по оси ординат пропускание, а по оси абсцисс – частоту или длину волны. Количес-

венная характеристика спектров поглощения, как и для видимой области, дается на основе закона Бугера-Бера.

Большой набор возможных колебаний обуславливает соответственно большое число полос в ИК-спектрах даже относительно простых молекул. ИК-спектры множества соединений собраны и зарегистрированы в специальные атласы, которыми пользуются при идентификации соединений и анализе вещества. ИК-спектроскопия поглощения в ближней и средней областях спектра применяется при изучении органических и минеральных компонентов почвы, выявлении в них важнейших атомных групп и типов связей, определении структуры молекул. Кроме того, ИК-спектроскопия позволяет получать и исследовать не только спектры поглощения, но и спектры отражения в инфракрасной области.

Принцип метода отражательной ИК-спектроскопии основан на существовании зависимости между количеством отдельных компонентов в сложных по составу пробах и интенсивностью диффузного отражения света в ближней ИК-области. Отражательная ИК-спектроскопия позволяет определять в различных объектах такие показатели, как влажность, в растениях – жиры, клетчатку, золу, белок, крахмал.

Рассмотрим устройство и принцип работы спектрофотометра (рис. 12).

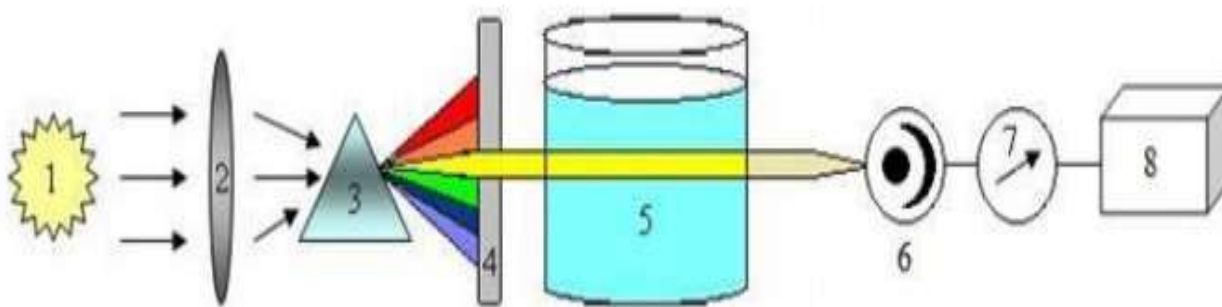


Рис. 12. Оптическая схема спектрофотометра: 1 – источник света; 2 – линза; 3 – монохроматор; 4 – дифракционная решетка; 5 – кювета с окрашенным раствором; 6 – фотоэлемент; 7 – детектор; 8 – дисплей показания оптической плотности

Световой пучок от источника света 1 проходит через линзу 2, попадает в монохроматор 3 через входящую щель и разлагается дифракционной решеткой 4 в спектр.

Монохроматор – оптический прибор, разлагающий свет на компоненты при помощи дифракционных призм или решеток, пропускающих лишь узкий пучок света и позволяющий производить измерения в широкой спектральной области и очень узком интервале длин волн.

Путем поворота призмы или перемещением щели достигается последовательное пропускание монохроматических лучей по всей ширине спектра. Фокусирующими элементами служат зеркала, так как невозможно изготовить линзы, которые были бы прозрачны в обычно используемом инфракрасном диапазоне частот.

В ИК-спектрометрах системы монохроматоров могут быть двух типов – призмными и дифракционными. В первых в качестве диспергируемого элемента используют призмы, изготовленные из прозрачных в ИК-области материалов. Для разных диапазонов частот это могут быть призмы из специального стекла, стекловидного кварца, LiF, CaF₂, NaCl, KBr, CsBr. В дифракционных ИК-спектрометрах в качестве диспергирующего вещества используют дифракционные решетки.

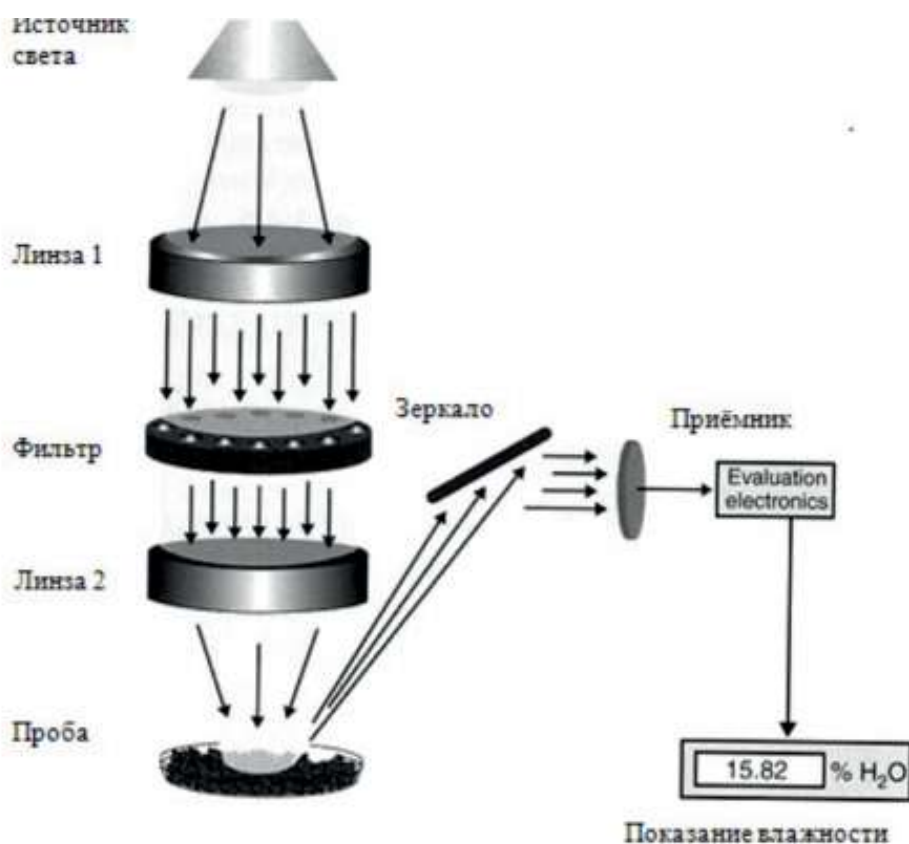


Рис. 13. Принципиальная схема работы ИК-спектрофотометра

В монохроматический поток излучения, поступающий из выходной щели в кюветное отделение, вводится исследуемый образец. Излучение, прошедшее через кювету с образцом, попадает на фотоэлемент.

Электрические сигналы, принимаемые фотоэлементом, пропорциональны потокам излучения, прошедшим через окрашенный образец, и фиксируются детектором. Значение измеренной величины (оптическая плотность, пропускание) высвечивается на цифровом фотометрическом табло.



Рис. 14. Внешний вид ИК-спектрометров

Кюветы. В отражательной ИК-спектроскопии используют специальные держатели, в которые помещают тонко растертую однородную пробу. Для работы с жидкими пробами используют пластины из хлорида натрия или хлорида серебра, которые закрепляются в специальном кожухе. Суспензию вводят в промежуток между пластинами из хлорида натрия, а таблетку помещают прямо в кюветное отделение.

Приемное и регистрирующее устройство. Детектирование сигнала в ИК-области основано на

выделении тепла при возвращении молекул из возбужденного колебательного состояния в основное. Для этого тепловую энергию преобразуют в электрический сигнал с помощью, например, термопары. На многих современных приборах после детектирования отраженного или поглощенного излучения сигнал датчика подается через аналого-цифровой преобразователь в микро-ЭВМ (компьютер), и к аналитику результат анализа поступает уже в обработанном виде.

Использование результатов анализа. Метод ИК-спектроскопии – это экспресс-метод, который позволяет определить такие важные показатели в сельскохозяйственной продукции и кормах, как влажность, белок, жир, клетчатка, зола, крахмал. Он особенно важен при выполнении массовых анализов и позволяет вести контроль за качеством продукции как в исследовательской работе, так и на производстве.

При спектрофотометрических определениях существенное значение имеют:

- 1) правильно выбранные условия выполнения химических реакций по переводению компонента в окрашенное соединение;
- 2) знание оптических свойств окрашенных растворов;
- 3) умение правильно выбрать способ измерения интенсивности окраски;
- 4) умение правильно выбрать нужную длину волны;
- 5) умение правильно выбрать нужную кювету.

Аппаратура для проведения спектрофотометрического анализа

К автоматизированным приборам для проведения спектрофотометрических измерений относятся спектрофотометры (рис. 14, 15). Преобразование световой энергии в электрическую в фотоэлементе связано с явлением фотоэффекта. В результате фотоэффекта возникает фотоэлектрический ток, величина которого прямо пропорциональна падающему лучистому потоку. В связи с этим отношение интенсивностей потоков в математическом выражении закона Бугера-Ламберта-Бера может быть заменено отношением фототоков.

Спектрофотометры разделяют исследуемое излучение на составляющие компоненты (монохроматические лучи) и измеряют их с точностью 0,1–0,5 %. При фотометрических определениях оптическую плотность окрашенных сред измеряют при длине волны, отвечающей максимальному поглощению.

Увеличение чувствительности и точности фотоэлектроколориметрических определений достигается применением светофильтров, пропускающих излучение лишь в определенном интервале длин волн и позволяющих выделять из всего спектра только те лучи, которые отвечают максимуму поглощения исследуемого вещества. Точность такого определения тем выше, чем более узкую полосу спектра удастся выделить светофильтром.

В отличие от приборов, применявшихся в фотометрии ранее, в которых сравнение интенсивности окраски растворов производилось визуально, в спектрофотометрах, так же как и в фотоэлектроколориметрах, основным элементом измерительной схемы является фотоэлемент. Фотоэлементы позволяют проводить измерения не только в видимой, но и ультрафиолетовой и инфракрасной частях спектра.

Спектрофотометры дают наиболее точные результаты, так как позволяют измерять интенсивность монохроматических лучей. Сте-

пень монохроматизации излучений относится к числу важнейших характеристик спектрофотометров – приборов, применяемых для измерения оптической плотности.

Спектрофотометры различаются также по характеру источника света, качеству оптики и приемников света (фотоэлементов). Источниками света могут служить вольфрамовые лампы накаливания (350–3500 нм), ртутно-кварцевые (315–630 нм), водородные лампы (220–350 нм) и др.

Оптические детали приборов, применяемых для измерений в видимой и ближней инфракрасной области, обычно выполнены из стекла. Для измерений в ультрафиолетовой области применяют кварцевую оптику. В качестве приемников нашло применение два типа фотоэлементов: элементы с запирающим слоем (например, селеновый фотоэлемент) и элементы с внешним фотоэффектом (вакуумные и газонаполненные баллоны). Первые нашли применение при измерениях в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, вторые – в инфракрасной области.



Портативный фотометр
Serial 666 225



Спектрофотометр SECOMAM



Спектрофотометр Helios
Omega

Рис. 15. Модели спектрофотометров

Промышленностью выпускаются как портативные, так и стационарные спектрофотометры.

4.2.2. Фотоколориметрический метод

Это метод анализа, позволяющий количественно определять содержание компонента в пробе на основании измерения энергетических характеристик поля излучения (от «φωτός» (греч) – цвет и

«μετρέω» (греч) – измеряю). Фотометрированию подвергаются окрашенные растворы. Если же определяемый компонент не окрашен, то его окрашивают введением реагента, дающего с неокрашенным определяемым компонентом цветное соединение.

Стандартным (образцовым) раствором называют раствор с точной концентрацией, использующийся для сравнения с анализируемым раствором или для построения калибровочного графика, по которому впоследствии находят содержание определяемого компонента в фотометрируемой пробе. Интенсивность окраски раствора находится в прямой зависимости от концентрации окрашенного вещества и толщины слоя раствора (рис. 16). Эта зависимость выражается основным законом фотометрии – законом светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера.

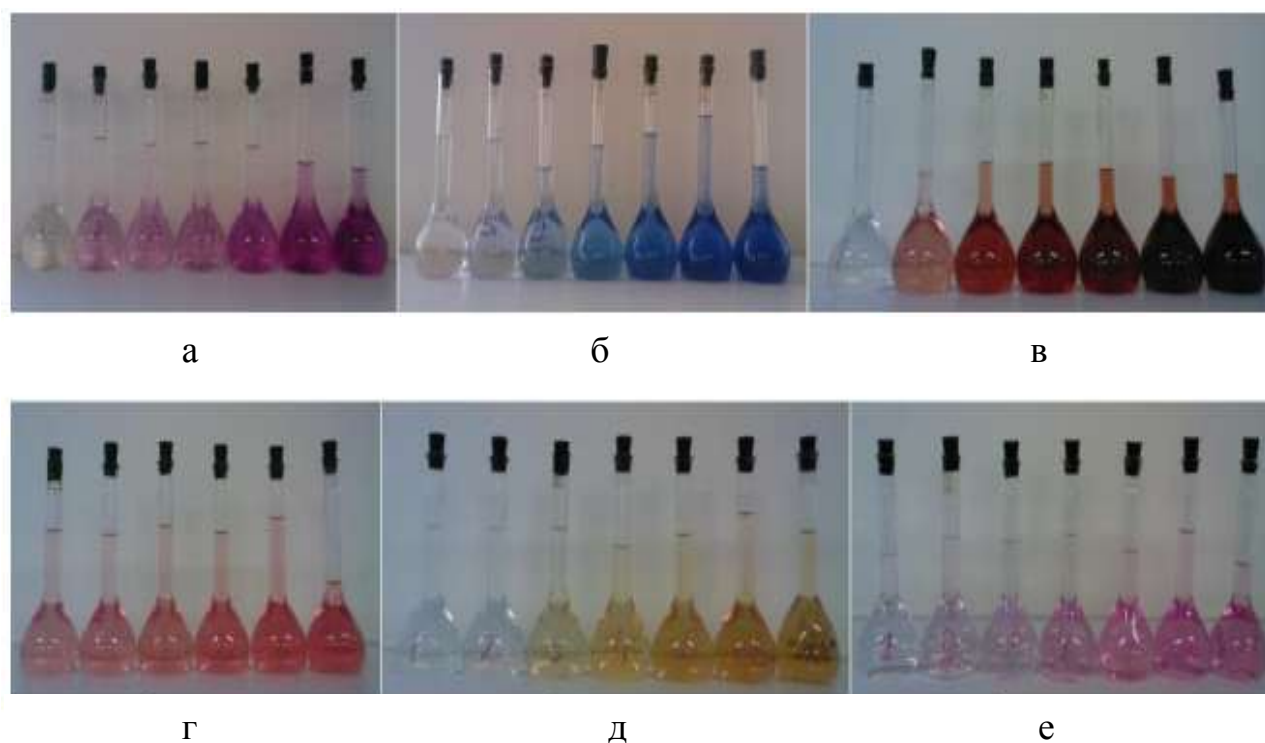


Рис. 16. Серии окрашенных стандартных растворов для фотометрического определения некоторых ионов: а – хрома; б – меди; в – железа; г – никеля; д – аммония; е – нитритов

Растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации этого вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии, т.е. светопоглощение таких растворов одинаковое

$$I = I_0 \times 10^{-\varepsilon \cdot C \cdot l},$$

где I – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор, I_0 – интенсивность падающего на раствор светового потока, ε – молярный коэффициент поглощения света, постоянная величина, C – молярная концентрация окрашенного вещества, моль/л; l – толщина слоя раствора, см.

Так, если пучок лучей белого света с интенсивностью I_0 пропустить через стеклянную кювету, наполненную окрашенным прозрачным раствором, то после прохождения кюветы интенсивность света станет равной I и будет меньше, чем I_0 ($I < I_0$). *Кювета – сосуд прямоугольной формы, выполненный из оптического стекла и имеющий две пропускные и две матовые поверхности. Предназначен для помещения в фотометр окрашенного раствора с целью определения светопоглощения последнего.*

Интенсивность света ослабеет вследствие нескольких причин: из-за отражения на границах фаз «воздух – стекло», «стекло – раствор», рассеивания от неизбежно присутствующих в растворе взвешенных частиц и главным образом в результате поглощения лучистой энергии окрашенными частицами. Причем, чем больше концентрация окрашенного вещества в растворе, тем интенсивнее его окраска, тем большее количество света поглотит такой раствор. Вот почему интенсивность излучения I , прошедшего через кювету с окрашенным раствором и попадающего на сетчатку глаза человека (визуальная колориметрия) или на чувствительный прибор – фотоэлемент (фотоэлектроколориметрия, спектрофотометрия), будет меньше интенсивности пучка света I_0 , входящего в кювету. *Фотоэлемент – слой полупроводника (сульфид серебра, селен и др.) или прибор, в котором световая энергия преобразуется в электрическую.*

Степень поглощения окрашенными растворами волн падающего света различной длины неодинакова. Поглощение лучистой энергии раствором в видимой и ультрафиолетовой областях спектра селективно и зависит от свойств поглощающих молекул или ионов.

По мере увеличения концентрации окрашенного вещества (C) и толщины его слоя (l , толщины кюветы, см) интенсивность потока света I , прошедшего через поглощающий раствор, уменьшается по сравнению с интенсивностью падающего света I_0 (рис. 17). Если концентрация окрашенного раствора $C = 1$ моль/л и длина кюветы (а следовательно, и слоя окрашенного раствора) $l = 1$ см, то $D = \varepsilon$.

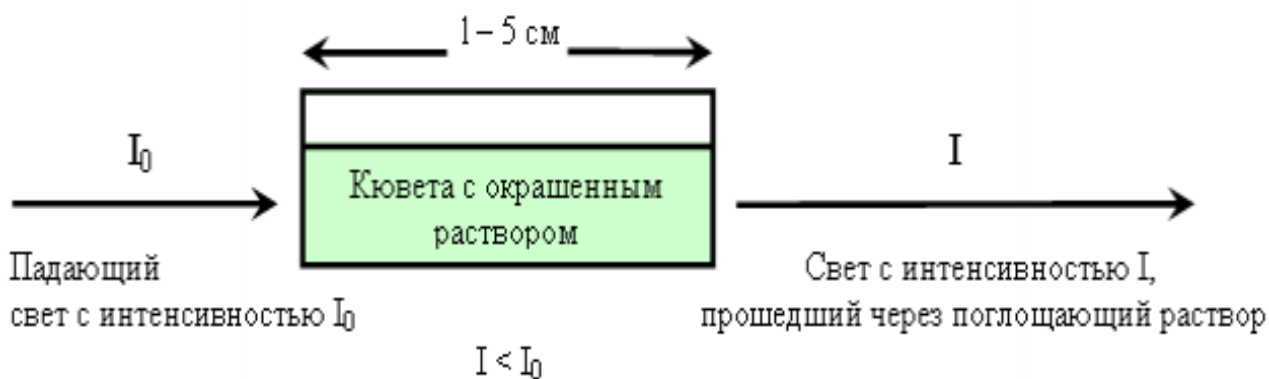


Рис. 17. Схема прохождения света через кювету с окрашенным раствором

Молярный коэффициент светопоглощения ϵ характеризует чувствительность фотометрической реакции и представляет собой постоянную для данного окрашенного соединения величину. Он является важнейшей его характеристикой, позволяющей судить о чувствительности метода. Так, если один и тот же ион образует окрашенные соединения с разными реагентами, используемыми в колориметрии, то наибольшей чувствительностью будет обладать тот колориметрический метод, в котором будет использован окрашенный продукт реакции с наибольшим молярным коэффициентом светопоглощения.

Значения молярного коэффициента светопоглощения ϵ в области максимума для различных окрашенных соединений сильно отличаются. Так, полосы поглощения некоторых гидратированных ионов никеля, меди, некоторых других ионов в видимой части спектра характеризуются низкими значениями молярного коэффициента светопоглощения ϵ (порядка 10). Окрашенные аминокислоты имеют значения молярного коэффициента светопоглощения ϵ , равные 102–103. Некоторые комплексы с органическими реактивами (дитизоном, алizarинном и др.) имеют очень высокие значения молярного коэффициента светопоглощения ϵ , равные 104–105. Молярный коэффициент светопоглощения ϵ можно рассчитать эмпирически. Для этого необходимо приготовить серию стандартных растворов с известными концентрациями вещества, фотометрировать их в порядке возрастания концентрации, т. е. измерить оптическую плотность D растворов, помещенных в кювету длиной 1 см и построить градуировочный график зависимости оптической плотности D (ось ординат) от концен-

трации вещества в стандартных растворах C (ось абсцисс): $D = f(C)$. Зависимость оптической плотности от концентрации – прямая линия, проходящая через начало координат, а молярный коэффициент светопоглощения ε определяется наклоном прямой $\operatorname{tg} \alpha$. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс ($\operatorname{tg} \alpha$). Это и есть величина молярного коэффициента светопоглощения ε . *Коэффициент ε – это оптическая плотность окрашенного раствора толщиной $l = 1$ см с концентрацией 1 моль/л, называемый молярным коэффициентом светопоглощения раствора.*

Зная молярный коэффициент светопоглощения ε , можно определить оптическую плотность раствора с неизвестной концентрацией (C_x) и не строя градуировочный график, рассчитать ее из отношения.

Фотоэлектроколориметрия – фотометрический метод анализа, количественно определяющий содержание компонента в пробе на основании измерения оптической плотности окрашенных растворов специальными приборами – фотоэлектроколориметрами.

Фотоэлектроколориметр определяет интенсивность окраски цветного раствора с помощью фотоэлемента.

Преобразование световой энергии в электрическую в фотоэлементе связано с явлением фотоэффекта. *Фотоэффект* – это отрыв электронов от атомов различных веществ под влиянием световой энергии. В результате фотоэффекта возникает фотоэлектрический ток, величина которого прямо пропорциональна падающему лучистому потоку. В связи с этим отношение интенсивностей потоков в математическом выражении закона Бугера-Ламберта-Бера может быть заменено отношением фототоков.

Фотоэлектроколориметры (ФЭКи) – приборы с двумя фотоэлементами, включенными по принципу противотока, спектрофотометры – приборы с одним фотоэлементом. Световой поток, попадая на фотоэлемент, возбуждает в нем электрический ток, который регистрируется включенным в цепь чувствительным гальванометром (или амперметром), отклонение стрелки которого пропорционально освещенности фотоэлемента. Промышленностью выпускались разные модели фотоэлектроколориметров. Хорошо зарекомендовали себя фотоэлектроколориметры серии КФК (рис. 18) и серии ФЭК (ФЭК, ФЭКН, ФЭК-М, ФЭК-52, ФЭК-56, ФЭК-56М, ФЭК-60).

Устройство и принцип работы фотоэлектроколориметров серии КФК

Принцип работы фотоэлектроколориметров серии КФК можно пояснить на его оптической схеме, представленной на рисунке 18.

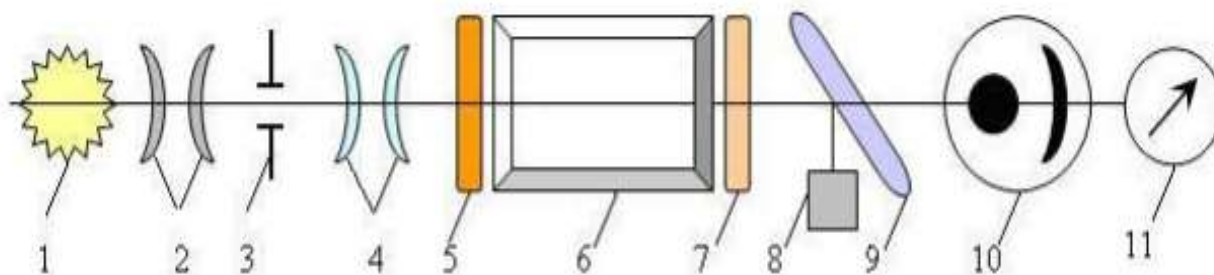


Рис. 18. Оптическая схема фотоэлектроколориметра КФК-2: 1 – источник света; 2 – конденсатор; 3 – диафрагма; 4 – линзы объектива; 5 – светофильтр; 6 – кювета; 7 – защитное стекло; 8 – фотодиод; 9 – пластика, делящая световой поток на два; 10 – фотоэлемент; 11 – гальванометр

Световой поток, поступающий от источника света 1 проходит последовательно через конденсатор 2, диафрагму 3, линзы объектива 4, светофильтр 5 и затем попадает в кюветное отделение. Проходя

через кювету 6 с раствором, часть светового потока поглощается окрашенным раствором, часть отражается от внешней стороны стенок кюветы и, таким образом, на выходе из кюветы интенсивность светового потока падает. Далее световой поток поступает через защитное стекло 7 на пластинку 9, направляющую его на фотоэлемент 10 при работе с длинами волн 315–540 нм или на фотодиод 8 при работе с длинами волн 590–980 нм. Изменение интенсивности светового потока вызывает пропорциональное изменение силы тока, которое регистрируется гальванометром (или микроамперметром).

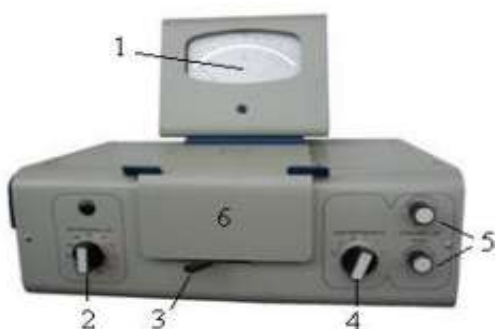


Рис. 19. Внешний вид фотоэлектроколориметра КФК-2: 1 – шкала микроамперметра; 2 – ручка переключения светофильтров; 3 – ручка перемещения кювет; 4 – ручка включения фотоприемников; 5 – ручка установки 100% светопропускания; 6 – крышка кюветного отделения

Работа всех фотоэлектродиметров основана на принципе уравнивания двух световых потоков, один из которых проходит через кювету с исследуемым раствором, другой – через кювету с чистым растворителем. Конструкция фотоэлектродиметров предусматривает уравнивание интенсивности двух световых потоков при помощи диафрагмы. При одинаковой освещенности обоих фотоэлементов токи от них в цепи гальванометра устанавливаются на нуле. При затемнении одного фотоэлемента кюветой с окрашенным раствором стрелка гальванометра отклонится на величину, пропорциональную концентрации раствора. Нулевое положение стрелки гальванометра восстанавливается путем затемнения второго фотоэлемента диафрагмой, устройство которой позволяет изменять диаметр отверстий, через которые проходит свет. Диафрагма, расположенная в правом пучке света фотоэлектродиметра, при вращении связанного с ней барабана меняет свою площадь и интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент.

Строение света. Выбор длины волны света для фотометрического анализа

Свет не является монохроматическим, он состоит из лучей очень широкой области спектра, от суперкоротких космических лучей, через видимую часть спектра к ультра-длинным радиоволнам, т. е. лучей разной длины волны. Свет, проходящий через раствор, также не монохроматичен. Окрашенный раствор поглощает свет избирательно, поэтому фотометрирование окрашенных растворов необходимо проводить, пропуская через раствор свет определенной длины волны, такой, при которой светопоглощение происходит наиболее полно.

Таблица 5 показывает, какой длины волны света необходимо выбрать при фотометрировании растворов определенной окраски.

Правильный выбор нужной длины волны (табл. 5) очень важен для результатов фотометрического анализа. Так, неодинаковость поглощения света различно окрашенными растворами учитывается и при проведении фотоэлектродиметрического анализа, где очень важен правильный подбор соответствующего светофильтра.

Таблица 5 – Выбор света определенной длины волны для фотометрирования растворов различной окраски

Окраска раствора	Длина волны света, нм
Зеленая	380-425
Желто-зеленая	425-470
Желтая	470-475
Оранжевая	475-480
Красная	480-495
Пурпурная	495-535
Синяя	535-580
Зелено-синяя	580-585
Сине-зеленая	585-770



Подбор светофильтра для фотометрического анализа

Светофильтр – окрашенная пленочная или стеклянная пластинка, пропускающая лучи только определенной области спектра. Все фотоэлектроколориметры снабжены светофильтрами, так как окрашенный раствор поглощает видимые лучи избирательно и в видимом спектре этих соединений наблюдаются полосы поглощения. Учитывая это, при фотоколориметрировании стараются выбрать узкую часть спектра. Достичь этого и помогает использование окрашенных светофильтров – они пропускают лишь ту часть спектра, которая поглощается окрашенным раствором. Светофильтры подбирают, руководствуясь таблицей 6.

Таблица 6 – Выбор светофильтра для фотоэлектроколориметрирования растворов различной окраски

Окраска раствора	Окраска светофильтра	Окраска раствора	Окраска светофильтра
Синяя	Желто-зеленая	Желто-зеленая	Фиолетовая
Синяя	Желтая	Желтая	Синяя
Зелено-синяя	Оранжевая	Оранжевая	Зелено-синяя
Сине-зеленая	Красная	Красная	Сине-зеленая
Зеленая	Пурпурная	Пурпурная	Зеленая

Более точно светофильтр (а также длину кюветы) подбирают опытным путем.

Пример. Подбор светофильтра для фотоэлектроколориметрического определения железа.

В 10-мерных колбах на 50 мл была приготовлена серия стандартных растворов железа ($Fe^{3+}/50$ мл) следующих концентраций: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 4,5; 5,0. Подбор светофильтра проводился по стандартному раствору с максимальной концентрацией железа (5,0 мг $Fe^{3+}/50$ мл). Данный раствор наливался в кювету длиной 1 см и помещался в кюветное отделение фотоэлектроколориметра. Затем при смене светофильтров определялись фотоэлектроколориметром значения оптической плотности раствора при разных светофильтрах.

Максимальное светопоглощение раствор показал со светофильтром с длиной волны 490 нм – это синевато-зеленый светофильтр. Именно этот светофильтр и необходим для определения железа фотоэлектроколориметрическим методом.

Подбор кюветы для фотометрического анализа

Кроме выбора светофильтра необходим также выбор концентраций фотометрируемых растворов и длины кюветы. Кюветы могут быть выполнены из органического пластика или специального оптического стекла и иметь все четыре прозрачные пропускные стенки либо только две пропускные, а две матовые. Если кювета не имеет матовых стенок, то брать и переносить ее можно, удерживая только за ребра, так как при удерживании кюветы пальцами за пропускную стенку на последней остаются дактилоскопические следы пальцев, удерживающего кювету, вследствие чего светопоглощение такой кюветы будет завышено.

Кювету с матовыми стенками можно удерживать и переносить только за матовые стенки, оставляя пропускные нематовые стенки кюветы абсолютно чистыми. Концентрация фотометрируемого раствора должна быть такой, чтобы его оптическая плотность находилась в пределах приблизительно от 0,2 до 0,5. При указанных значениях оптической плотности относительная ошибка определения концентрации на всех типах приборов будет минимальной.

Относительная ошибка определения концентрации раствора будет различной при работе на разных участках шкалы прибора и достигает минимума при значении оптической плотности 0,4. Поэтому при работе на приборе необходимо путем соответствующего выбора кювет работать в пределах указанного значения оптической плотности раствора.

Предварительный выбор кювет проводят визуально, сообразно интенсивности окраски раствора: если раствор окрашен интенсивно (темный), следует пользоваться кюветой с малой рабочей длиной (1–3 см), в случае слабоокрашенных растворов – с большей рабочей длиной (3–5 см). При измерении ряда растворов кювету заполняют раствором средней концентрации. Если полученное значение оптической плотности лежит в интервале 0,3–0,5 – данную кювету выбирают для работы.

Возможности применения фотометрии

Фотометрический метод анализа на сегодняшний день является одним из наиболее распространенных инструментальных методов. Плюсами фотометрии являются его высокая точность, возможность работать с малыми количествами веществ и относительно небольшое время, затрачиваемое на анализ.

Область применения фотометрического анализа очень широка и включает в себя анализы, проводимые в промышленных, учебных, научно-исследовательских, фармацевтических, химико-технологических, экологических, клинико-диагностических медицинских, биохимических и других лабораториях.

Лабораторная работа № 2

Пламенно-фотометрический метод определения калия в растениях после их озоления

Принцип и химизм метода. Калий в растениях выполняет ряд важных функций. Он образует непрочные лабильные связи в процессе синтеза и транспорта органических веществ в растениях и разрушается при выполнении указанных функций. Калий обеспечивает оптимальное функционирование ферментных систем в растительном организме, регулирующих энергетический режим и образование высокомолекулярных углеводов, белков и витаминов. Благодаря влиянию на осмотическое давление в клетках и регулированию работы устьиц, калий способствует поддержанию оводненности тканей, оптимизации сосущей силы корней, уравниванию темпов дыхания и фотосинтеза. Сельскохозяйственные культуры выносят большое количество калия из почвы. Так, в урожае картофеля 30 т/га содержится более 200 кг K_2O , урожай сахарной свеклы 50 т/га – 350–400 кг, урожай злаковых культур 5 т/га – 130–150 кг. Определение содержания калия в сельскохозяйственных культурах имеет большое значение при расчете потребности в этом элементе для получения высоких программируемых урожаев.

При мокром озолении растительной пробы в серной кислоте с пероксидом водорода или в смеси серной и хлорной кислот при определении калия полностью исключены какие-либо его потери, что выгодно отличает этот метод от метода сухого озоления, при котором не

исключены потери калия в форме хлоридов. Калий в растворе золы определяют пламенно-фотометрическим методом.

Принцип и химизм метода. Метод основан на измерении излучения (эмиссии) атомов калия в пламени горелки, интенсивность которого пропорциональна концентрации этого элемента в растворе (см. методы пламенной фотометрии). Сопоставляя интенсивность излучения образцового раствора с известной концентрацией калия и испытуемого раствора, находят в нем содержание калия.

Оборудование. Пламенный фотометр. Весы аналитические и технические.

Реактивы. Хлорид калия, х.ч. или ч.д.а; исходный образцовый раствор хлорида калия с содержанием 1 мг K_2O в $см^3$: в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ растворяют дистиллированной водой 1,5826 г перекристаллизованного х.ч. хлорида калия, тщательно перемешивают и доводят объем раствора до метки.

Ход анализа. Работу по определению калия на пламенном фотометре начинают с приготовления и измерения шкалы растворов с известной концентрацией калия и построения градуировочного графика. Затем в чистые сухие стаканчики вместимостью 30–50 $см^3$ или пенициллиновые склянки наливают 20–30 $см^3$ исследуемого раствора и по показанию прибора определяют интенсивность излучения содержащегося в нем калия.

1. Для шкалы рабочих образцовых растворов сначала готовят исходный образцовый раствор с содержанием 1 мг K_2O в 1 $см^3$, а затем в 9 пронумерованных мерных колб вместимостью 100 $см^3$ приливают указанное количество исходного стандартного раствора KCl и объем раствора в колбах доводят дистиллированной водой до метки.

2. В пламя фотометра вводят поочередно по возрастающей концентрации стандартные растворы хлорида калия и записывают показания прибора в соответствующие графы таблицы 7.

3. Для построения градуировочного графика на миллиметровой бумаге на оси ординат в соответствующем масштабе откладывают показания прибора, а на горизонтальной линии (ось абсцисс) – соответствующие им концентрации K_2O в $мг/дм^3$.

4. После построения градуировочного графика измеряют в пламени фотометра исследуемые растворы и результаты записывают. В случае зашкаливания прибора из-за высокой концентрации калия в испытуемом растворе осуществляют кратное разбавление: 10 или 20 $см^3$ раствора пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью

50 или 100 см³, доводят водой до метки, закрывают пробкой, перемешивают и измеряют оптическую плотность на пламенном фотометре. Разбавление учитывают при расчетах содержания калия в образце.

Таблица 7 – Шкала эталонных растворов

Показатель	Номер колбы шкалы сравнения								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем взятого образцового раствора КСl, см ³	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Содержание К ₂ О в колбе, мг/дм ³	1	5	10	15	20	40	60	80	100
Показания прибора, мВ (мА)									

5. Содержание К₂О (%) в анализируемом растительном материале вычисляют по формуле

$$K_2O = a \times V \times 100 / m \times 1000,$$

где *a* – количество К₂О, найденное по градуировочному графику, мг/дм³; *V* – объем исследуемого раствора, мл; *m* – навеска анализируемого материала, мг; 1000 содержание в 1 см³ исследуемого раствора, мг; 100 – коэффициент для выражения в процентах.

Для пересчета результатов анализа на абсолютно сухое вещество полученные результаты умножают на поправку 100: (100 – *y*), где *y* – содержание гигроскопической влаги, %.

6. Полученные данные систематизируйте в таблицу, оцените в соответствии с приложениями 1–2, обоснуйте результаты.

Вопросы для защиты лабораторной работы № 2

1. Назовите методы определения подвижного калия в растительном материале.
2. Расскажите принцип построения калибровочной кривой.
3. Содержание каких элементов можно определять методом эмиссионной фотометрии пламени?
4. Какие процессы протекают при попадании раствора солей натрия и калия в пламя газовой горелки?

5. Какие приемы установления неизвестной концентрации можно использовать в методе фотометрии пламени?

6. В чем заключается преимущество метода двух добавок при анализе объектов сложного состава?

7. В чем состоит принцип метода атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС)?

8. Из каких узлов состоят атомно-абсорбционные спектрофотометры? Их значение в формировании аналитического сигнала.

9. Способы подготовки и хранения стандартных растворов.

Лабораторная работа № 3

Спектрофотометрическое определение аммонийного азота

Принцип и химизм метода. В основе определения лежит реакция взаимодействия ионов аммония NH_4^+ со щелочным раствором тетраиодомеркурата калия – реактивом Несслера, в результате которой образуется желто-бурый иодид меркураммония, определяемый спектрофотометрически при длине волны 430 нм (синий светофильтр).

Для маскировки мешающего влияния ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и других вводят тартрат калия-натрия (сегнетова соль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$). Воду с повышенной цветностью предварительно коагулируют сульфатом алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$. При малой концентрации ионов аммония раствор иодида меркураммония желтого цвета, при бóльшей – оранжевого и при значительной – красно-бурого.

Оборудование и реактивы:

Оборудование: фотоэлектроколориметр, аналитические весы и ВЛТК-500, ротатор, сушильный шкаф, мерные колбы на 50 мл и 1 л, колбы на 250 мл, воронки d 12–14 см, фильтры d 12 см.

Реактивы:

1) 2 %-й раствор KCl – 2 г соли довести 100 мл безаммиачной водой. Готовят, исходя из количества определяемых образцов;

2) сегнетова соль (калий-натрий виннокислый): 50 г соли растворяют в 100 мл дистиллированной воды;

3) реактив Несслера (готовый препарат);

4) запасной эталонный раствор: 0,3820 г. х.ч. NH_4Cl взвешивают на аналитических весах, помещают в мерную колбу на 1 л, растворяют и доводят до метки дистиллированной водой. Это запасной образцовый раствор, в 1мл которого содержится 0,1 мг N-NH_4 ;

5) рабочий эталонный раствор получают разбавлением запасного раствора в 10 раз. Такой раствор содержит 0,01 мг N-NH₄ в 1 мл. Его используют для приготовления шкалы эталонных растворов (табл. 8).

Таблица 8 – Шкала эталонных растворов

Вещество	Номер	1	2	3	4	5	6
		1	2	5	10	15	20
Рабочий эталонный раствор, мл		0,1	0,5	1,0	1,5	2,0	4,0
Концентрация эталонного раствора, С _{эт.} N-NH ₄ в 50 мл		0,01	0,02	0,05	0,10	0,15	0,20
Оптическая плотность, D _{эт.}							

Ход работы:

1. 10 г почвы помещают в колбу на 250 мл и заливают ее 100 мл 2 %-го раствора KCl. Колбы ставят на ротатор и встряхивают в течение часа. Одновременно берется навеска для определения гигроскопической влажности и пересчета данных на сухую почву.

2. Содержимое колбы фильтруют через воронку с вложенным в нее складчатым фильтром. Одновременно фильтруют контрольную пробу на чистоту реактивов и фильтров. Для этого пропускают через контрольный фильтр 100 мл 2 %-й KCl. В дальнейшем с этим фильтром поступают так же, как и с вытяжками из почв.

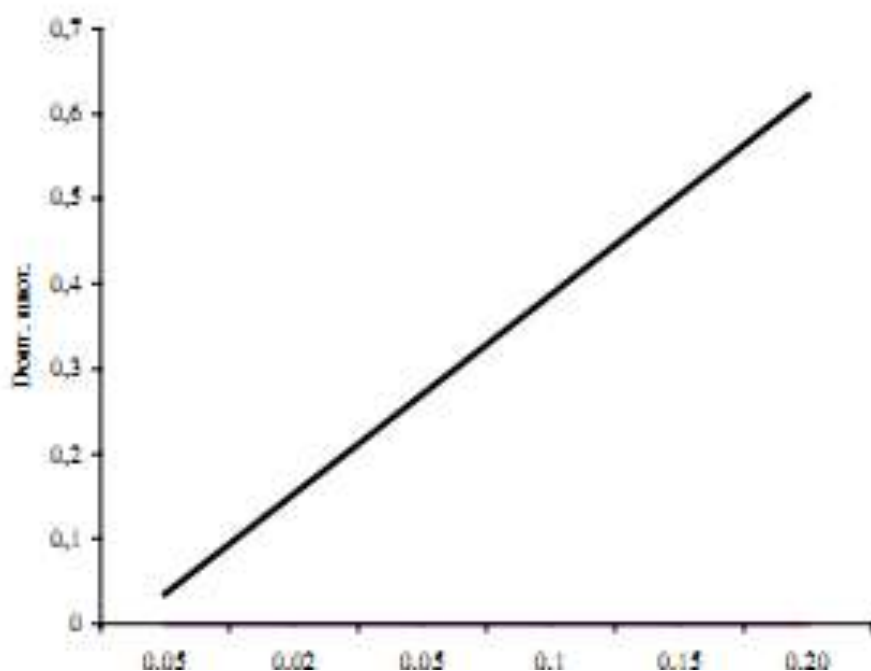
3. В зависимости от содержания N-NH₄ берут от 5 до 4 мл вытяжки и помещают в мерную колбу на 50 мл, разбавляют дистиллированной водой примерно до 40 мл. После этого прибавляют 2 мл сегнетовой соли и хорошо перемешивают.

4. За 15–20 мин до просмотра включают в сеть фотоэлектродориметр и оставляют нагреваться прибор на это время с закрытыми шторками.

5. Перед прибавлением реактива Несслера таким же способом подготавливают образцовые растворы. Для этого в мерные колбы на 50 мл приливают из бюретки 1, 2, 5, 10, 15 и 20 мл рабочего эталонного раствора, разбавляют дистиллированной водой до 40 мл, прибавляют 2 мл сегнетовой соли и хорошо перемешивают.

6. Во все колбы (и эталонные, и испытуемые) прибавляют по 2 мл реактива Несслера, доводят содержимое колб водой до метки и снова тщательно перемешивают. В растворе сразу же начинает развиваться окраска, которая должна быть чисто желтой и светлого оттенка. Если раствор приобретает оранжевый или красноватый цвет, анализ повторяют, беря меньший объем вытяжки. Через 2–3 мин раствор (последовательно) колориметрируют на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром (область длин волн 400–425 нм). Шкала сохраняет свою окраску не более 1 часа.

7. По данным таблицы на миллиметровой бумаге постройте калибровочный график, откладывая по оси X концентрации стандартных растворов аммония $N-NH_4$, мг/мл, а по оси Y – их оптические плотности. График распечатайте и приложите к отчету по данной работе.



Калибровочный график фотоэлектроколориметрического определения $N-NH_4$

8. Содержание в растворе $N-NH_4$ устанавливают по калибровочной кривой образцовых растворов (табл. 8). Найденные величины NH_4 по графику (в мг/мл) для пересчета в мг на 100 г почвы подставляют в формулу

$$N-NH_4 = a \times v \times 100 \times k / v_1 \times \Gamma,$$

где a – количество NH_4 , найденное по градуировочной шкале, мг/мл; v – общий объем вытяжки, мл; 100 – величина для пересчета на 100 г почвы; v_1 – объем вытяжки, взятый для определения; g – навеска почвы; k – коэффициент гигроскопичности.

9. *Содержание работы:* на основании полученных результатов:

а) рассчитайте содержание аммиачного азота в почве;

б) оцените обеспеченность почвы азотом по шкале (Кочергин Гамзиков, Крупкин, 1983), предложите пути улучшения азотного питания растений;

в) сформулируйте выводы и обоснуйте полученные результаты, дайте ответы на вопросы.

Вопросы для защиты лабораторной работы №3

1. Объясните сущность метода определения обменного аммония.

2. Расскажите о ходе выполнения работы.

3. Объясните принцип построения калибровочной кривой и определения по ней обменного аммония.

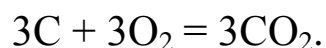
4. Можно ли определить концентрацию испытуемого раствора расчетным способом?

5. Объясните принцип работы на фотоколориметре.

Лабораторная работа № 4

Определение общего углерода методом И.В. Тюрина

Принцип и химизм метода. Метод И.В. Тюрина основан на окислении органического вещества почвы хромовой кислотой до образования углекислоты. Количество кислорода, израсходованное на окисление органического углерода, определяют по разности между количеством хромовой кислоты, взятой для окисления, и количеством ее, оставшимся не израсходованным после окисления. В качестве окислителя применяют 0,4 н. раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в серной кислоте, предварительно разбавленной водой в соотношении 1:1. Реакция окисления протекает по следующим уравнениям



Остаток хромовой кислоты, не израсходованной на окисление, оттитровывают 0,1 н. раствором соли Мора с индикатором дифениламино или фенилантраниловой кислотой. Титрование солью Мора, представляющей собой двойную соль сернокислого аммония и сернокислой закиси железа $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times \text{FeSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$, идет по уравнению



Предполагается, что окислительная смесь расходуется лишь на окисление углерода из расчета 4 окислительных эквивалента бихромата на 1 г-атом углерода. Поэтому, если почвы заболочены и содержат закисные формы железа и марганца или если они засолены и содержат ионы хлора, то результаты анализа будут неточны (завышены), так как часть окислителя пойдет на окисление указанных веществ. Фактически этим методом определяется окисляемость почв (органического вещества); эта величина отвечает содержанию углерода только в том случае, если соотношение водорода и кислорода в гумусе такое же, как в воде.

Для получения надежных результатов необходимо обратить внимание: 1) на тщательную подготовку почвы к анализу и 2) на точное соблюдение продолжительности кипячения органического вещества (само кипение окислительной смеси должно протекать спокойно).

Материалы и оборудование: почвенные образцы, аналитические весы, сушильный шкаф, колбы на 100 мл, воронки, пипетки, бюретка на 10 и 25 мл, мерные колбы на 100 мл, реактивы (0,4 н. раствор хромово-кислого калия, 0,2 н. раствор соли Мора, 0,2 %-й раствор фенилантраниловой кислоты), миллиметровая бумага.

Реактивы:

1. Хромовая смесь (0,4 н. раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) в разбавленной 1:1 серной кислоте, 40 г измельченного в фарфоровой ступке кристаллического $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворить в 500–600 мл дистиллированной воды (подогретой), отфильтровать через бумажный фильтр в мерную колбу емкостью 1 л, раствор довести до метки дистиллированной водой и перелить в большую колбу из термостойкого стекла. Колбу поставить в вытяжной шкаф и прилить 1 л концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84). Из-за сильного разогревания жидкости серную кислоту следует приливать в термостойкую посуду осторожно, небольшими порциями и тщательно размешивать. Полученный раствор

закрывать часовым стеклом, оставить в вытяжном шкафу до полного охлаждения, затем перелить в темную бутылку, закрыв притертой пробкой. Хранить в темном месте.

2. 0,2 н. раствор соли Мора. Берут 80 г соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \times \text{FeSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (используют только голубые кристаллы, побуревшие отбрасывают), помещают в колбу и заливают 1 н. раствором H_2SO_4 примерно на 2/3 объема колбы. Раствор взбалтывают до полного растворения соли, фильтруют через складчатый фильтр с двойным вкладышем, добавляют дистиллированную воду до метки и хорошо перемешивают. Раствор хранят в бутылке, изолированной от воздуха, для чего готовят щелочной раствор пирогаллола для склянки Тищенко смешиванием раствора пирогаллола (12 г пирогаллола в 50 мл воды) с раствором щелочи (180 г КОН в 300 мл воды). Нормальность раствора соли Мора устанавливают и проверяют по 0,1 н. раствору KMnO_4 . В коническую колбу емкостью 250 мл мерным цилиндром вливают 1 мл H_2SO_4 (пл. 1,84), отмеряют бюреткой (или пипеткой Мора) 10 мл раствора соли Мора, прибавляют 50 мл дистиллированной воды и титруют 0,1 н. раствором KMnO_4 на холоде до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Титрование повторяют три раза. Нормальность вычисляют по формуле

$$N \text{ соли Мора} = N_2 \times V_2 / V_1,$$

где V_2 – объем, N_2 – нормальность раствора KMnO_4 ; V_1 – объем пошедшего на титрование раствора соли Мора.

3. Раствор фенилантраниловой кислоты $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Кислота представляет собой бесцветные или слегка окрашенные в сероватый или желтый цвет кристаллы, не растворимые в воде, поэтому индикатор готовят в растворе соды, чтобы перевести кислоту в растворимую натриевую соль.

Отвешивают 0,2 г фенилантраниловой кислоты и растворяют в 100 мл 0,2 %-го раствора Na_2CO_3 . Для лучшего смачивания порошка индикатора рекомендуется взятую навеску предварительно перемешивать в фарфоровой чашечке стеклянной палочкой с несколькими мл 0,2 %-го раствора Na_2CO_3 до пастообразного состояния, а затем добавить остальное количество раствора Na_2CO_3 при тщательном перемешивании.

Ход анализа

1. На торзионных или аналитических весах берут навеску от 0,1 до 0,5 г почвы (с точностью до 0,0001 г) в зависимости от содержания углерода в почве (табл. 9), подготовленной для определения гумуса и азота. Определение ведут в 2- или 3-кратной повторности.

Таблица 9 – Величина навески для определения углерода в почве в зависимости от ее окраски и содержания гумуса

Окраска почвы	Содержание гумуса, %	Величина навески, г
Очень черная	10–15	<0,05
Черная	7–10	0,05–0,1
Темно-серая	4–7	0,1–0,2
Серая	2–4	0,2–0,3
Светло-серая	1–2	0,3–0,4
Белесая	0,5–1	0,4–0,5
Песчаные почвы	<0,5	0,5–1,0

2. Навески помещают в конические термостойкие колбы на 100 мл. Из бюретки медленно (по каплям, а не струей) приливают точно 10 мл 0,4 н. раствора двуххромовокислого калия, приготовленного на разбавленной (1:1) серной кислоте.

3. Колбы закрывают вороночками (маленькими воронками) или пробками-холодильниками и ставят в предварительно нагретый до 150° С сушильный шкаф-термостат на 20 мин (время отсчета устанавливается с момента достижения шкафом 150° С – температуры кипения серной кислоты).

4. Колбы охлаждают, содержимое колб разбавляют небольшой порцией дистиллированной воды (10–20 мл), обмывая воронку и горло колбочки. Прибавляют несколько капель 0,2 %-го раствора фенилантраниловой кислоты и титруют 0,2 н. раствором соли Мора до перехода окраски из вишнево-красной через фиолетовую до темно-зеленой. Титрование от фиолетовой окраски до зеленой нужно вести особенно медленно, приливая раствор по каплям. Полученные данные по форме заносят в рабочую тетрадь (табл. 10).

Таблица 10 – Форма записи для определения углерода методом И.В. Тюрина

Номер разреза	Горизонт, глубина	Номер колбы	Навеска, г	Нормальность соли Мора	Кол-во соли Мора, пошедшее на холостой опыт, мл	Кол-во соли Мора, пошедшее на анализируемую пробу, мл	С, % на возд.-сухую почву	С, % на абсолютно-сухую почву = % С×К _{га}

Примечание. При массовых анализах возможно определение углерода методом Симакова-Цыпленкова, в котором, в отличие от метода Тюрина, навески берутся не в колбы, а широкие пробирки. Сжигание углерода проводится также в сушильном шкафу в течение 20 мин. Заканчивать анализ можно титрованием солью Мора (по методу Тюрина) или колориметрированием на ФЭЖе (по Орлову и Гриндель). Если в процессе кипения происходит позеленение раствора хромовой смеси, необходимо повторить определение, уменьшив навеску почвы или увеличив количество хромовой смеси, взятой для окисления. Параллельно с определением углерода почвы ведут холостое определение. Все операции выполняют точно так же, как и при анализе почвы, только вместо навески почвы берут на кончике шпателя немного прокаленной пемзы.

5. Вычисление результатов. Углерод вычисляют в процентах на воздушно-сухую или на абсолютно-сухую почву (при наличии данных по гигроскопической влажности) по следующей формуле

$$C, \% = (a - b) \times N_{\text{см}} \times 0,003 \times 100 / p,$$

где *a* – количество мл соли Мора, пошедшее на титрование холостого опыта; *b* – количество мл соли Мора, пошедшее на титрование хромовой смеси анализируемого образца; *N_{см}* – нормальность соли Мора; *p* – абсолютно-сухая навеска, г; 0,003 – граммовое значение мг-экв углерода; 100 – пересчет в %.

Для вычисления количества гумуса вместо коэффициента 0,003 в эту формулу надо ввести коэффициент 0,005173, рассчитанный на основании среднего содержания углерода в гумусе, равного 58 %. Поскольку 100 г гумуса содержат 58 г углерода или $58 : 3 =$

19,33 г-экв, то 1 г-экв углерода отвечает $100 : 19,33 = 5,173$ г гумуса, а 1 мг-экв углерода отвечает 0,005173 г. Коэффициент пересчета количества углерода на гумус отсюда равен 1,724.

$$\text{Гумус (\%)} = \text{C(\%)} \times 1,724.$$

Несмотря на условность этого коэффициента (для разных типов почв содержание углерода варьирует), его часто используют для расчета массовой доли и запасов гумуса в почве (в горизонте, в почве в целом), выраженных массой гумуса в единице объема.

Спектрофотометрическое определение содержания углерода в почве

Метод объемного определения гумуса по Тюрину, наиболее часто применяемый в массовых анализах, дает достаточно точные результаты при значительной простоте и скорости определения. Введение вместо титрования фотометрического окончания по методу Цыпленкова [Патент ..., 1977] позволяет еще более упростить ход анализа благодаря тому, что отпадает необходимость приготовления титрованных растворов вообще, а титрование заменяется на измерение оптической плотности фотоэлектроколориметром или спектрофотометром.

Предложен ряд вариантов колориметрического и фотометрического определения гумуса. Эти методы отличаются деталями исполнения. Большинство авторов прибегает к разбавлению и отстаиванию суспензии после сжигания гумуса с последующим фотометрированием в красной области спектра. Окислителем обычно служит раствор бихромата калия в серной кислоте, но при разных соотношениях. Поскольку в растворах серной кислоты образуются ионы три- и тетраchromата, а при разбавлении раствора происходит их деполимеризация и окраска со временем (через 2–4 ч) становится более устойчивой, фотометрирование рекомендуется проводить через несколько часов после разбавления, что обеспечивает как оседание суспензии, так и постоянство окраски. Некоторые авторы рекомендуют добавлять сухую соль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ для обеспечения полноты окисления гумуса. Упомянутые методы мало различаются, варьируя по количеству и концентрации окислителя, условиям кипячения (нагревания), конечному объему раствора и способу измерения окраски. Все определение складывается из двух основных операций: окисления гумуса и фотометрирования (колориметриро-

вания) окрасок. Окисление гумуса целесообразно осуществлять по методу Тюрина. Это обеспечивает сопоставимость результатов, получаемых объемным и фотометрическим методами. В то же время количество бихромата, пошедшее на окисление, можно определять любым способом, не нарушая преимущества данных. Обязательным условием при подготовке растворов к фотометрированию должно быть их разбавление. Общим недостатком упомянутых выше методов является необходимость приготовления шкалы. Это удлиняет определение и снижает те преимущества, которые дает фотометрическое окончание. Малоприспособны также колориметрические варианты по визуальной шкале.

Все это приводит к выводу, что наиболее быстрым, экономичным и точным методом должен быть метод Тюрина со спектрофотометрическим окончанием, обязательно включающий разбавление фотометрируемых растворов. Расчет концентрации в этом случае ведется по формуле закона Бугера-Ламберта-Бэра с заранее установленными коэффициентами погашения света. Указанным требованиям отвечает методика, предложенная Д.С. Орловым и Н.М. Гриндель (1967).

Методика выполнения анализа спектрофотометрическим методом Д.С. Орлова, Н.М. Гриндель

1. Берут навеску подготовленной к анализу почвы – 0,3 г (эта навеска пригодна при содержании гумуса от 0,6–0,8 % до 12–13 %; при большем или меньшем количестве гумуса навеску изменяют). Одновременно ведут холостое определение, которое проводят через все стадии анализа, но в конические колбы вместо почвы вносят небольшое количество прокаленных пемзы или песка.

2. Переносят навеску в коническую колбу на 100 мл, заливают 20 мл 0,4 н. окислительной смеси, отмеривая раствор бихромата калия мерным цилиндром. Осторожно перемешивают содержимое, закрывают горло колбы маленькой воронкой и помещают в сушильный шкаф и выдерживают в течение 20 мин при температуре 150° С.

3. Смесь охлаждают, переносят в мерную колбу на 100 мл, ополаскивая колбу дистиллированной водой, и доводят объем до 100 мл, добавляя воду. Для ускорения анализа можно разбавлять смесь прямо в конических колбах. Цилиндр (широкую пробирку или колбу) закрывают пробкой. Смесь хорошо перемешивают и оставляют на ночь.

4. Прозрачный, отстоявшийся раствор осторожно (не взмучивая осадка) сливают в кювету фотоэлектроколориметра длиной 3 или 5 см. При содержании гумуса до 6–7 % можно пользоваться кюветой 5 см, при большем содержании гумуса – кюветой 3 см. Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре (при 590 нм) или на фотоэлектроколориметре со светофильтром (610 нм).

5. Устанавливают «нуль» прибора не по воде, а холостому раствору (прокипяченный и разбавленный раствор окислительной смеси ставят кювету с «холостым» раствором и устанавливают гальванометр на нуль). Затем помещают для измерения кювету с испытуемым раствором и измеряют оптическую плотность D .

6. Содержание углерода в процентах рассчитывают по одной из приведенных ниже формул. Общая расчетная формула в данном случае имеет вид

$$C, \% = \frac{D \cdot 3 \cdot 100 \cdot (100 - m/d)}{\varepsilon_{\lambda} \text{lm} \cdot 1000 \cdot 100},$$

где D – оптическая плотность; ε – молярный коэффициент погашения; l – длина кюветы в см; m – навеска почвы в г; d – удельный вес твердой фазы почвы.

Численные коэффициенты учитывают фактор разбавления и эквивалентный вес углерода. Изменением объема за счет твердой фазы можно пренебречь при величине навески 0,3–0,5 г. Тогда получим

$$C, \% = \frac{0,3 \cdot D}{\varepsilon_{\lambda} \text{lm}}.$$

Окончательные расчетные формулы получим, подставляя численные значения ε и l :

1) для спектрофотометров при $\lambda = 590$ нм:

а) кювета 3 см; $C, \% = 1,43 D/m$;

б) кювета 5 см; $C, \% = 0,86 D/m$;

2) для фотоэлектроколориметра, светофильтр № 7(610 нм):

а) кювета 3 см; $C, \% = 1,82 D/m$;

б) кювета 5 см; $C, \% = 1,09 D/m$.

7. Вычисляют содержание гумуса $(\%) = C(\%) \cdot 1,724$.

Пользуясь графиками и номограммами, можно значительно упростить и ускорить расчеты. Данные анализа по форме заносят в таблицу 11. В графическом методе готовят калибровочную шкалу из точно (по навеске) приготовленного 0,2000 н. раствора соли Мора и бихромата калия.

Таблица 11 – Определение углерода спектрофотометрическим методом

Номер разреза	Горизонт, глубина	Навеска, г	Объем прилитого бихромата калия, мл	Общий объем фильтрата V, мл	Показатель оптической плотности D по ФЭКу	Концентрация C по графику, соответствующая D	C, %

8. Приготовление стандартных растворов и шкалы. Для приготовления шкалы в 6 мерных колб емкостью 100 мл наливают по 20 мл 0,4 н. раствора окислительной смеси и бюреткой отмеряют 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 мл 0,2 н. раствора соли Мора. Растворы доводят до метки водой, перемешивают и измеряют их оптическую плотность при той же длине волны, при которой проводили измерение при определении гумуса почвы.

По величинам оптических плотностей стандартных растворов строят график в координатах D–C, считая, что концентрация трехвалентного хрома в стандартных растворах эквивалентна 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 5,0%-го углерода в почве при условии, что была взята навеска для определения гумуса точно 0,3000 г.

Также серию стандартных растворов для определения углерода можно приготовить, используя эталонный раствор глюкозы (C₆H₁₂O₆). Реактивы те же, что и в методе Тюрина.

Эталонный раствор для определения углерода. 2,5 г высушенного до постоянного веса при 100–105° С химически чистого (х. ч.) препарата глюкозы (C₆H₁₂O₆) помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят раствор этой водой до метки, тщательно перемешивают и получают раствор с точной концентрацией по углероду, равной 1 мг/мл. Рабочий эталонный раствор с содержанием 0,1 мг С в 1 мл готовят разбавлением запасного раствора в 10 раз.

Серия эталонных растворов. Берут 10 мерных колбочек (или меньше) емкостью 100 мл и в каждую отмеривают бюреткой рабочий эталонный раствор в следующих количествах (табл. 12).

Таблица 12 – Форма записи данных определения оптической плотности серии эталонных растворов

Номер эталона	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Кол-во рабочего эталонного раствора, мл	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
С мг / 100 мл	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
D (показатель оптической плотности) для построения калибровочного графика										

На основании полученных данных:

а) на миллиметровой бумаге постройте график распределения гумуса по профилю исследуемой почвы, в котором по оси абсцисс откладывают содержание гумуса, %, по оси ординат – глубину, см;

б) дайте агрономическую характеристику содержания и запасов гумуса в почве согласно полученным аналитическим данным на основании шкалы Л.А. Гришиной, Д.С. Орлова;

в) сформулируйте выводы и обоснуйте полученные данные. Дайте ответы на вопросы.

Вопросы к защите лабораторной работы № 4

1. Какие методы применяются для определения углерода в почве?
2. Какие трудности возникают при определении углерода?
3. Каковы преимущества фотоспектрометрического определения углерода перед титриметрическим?
4. На чем основано определение углерода методом Тюрина?
5. Что конкретно определяется микрохромовым методом Тюрина?
6. В чем состоят значение и принцип метода спектрометрии?
7. Какие задачи должны выполнять приборы для измерения светопоглощения? Приборы, применяемые в спектрометрии, и их составные части.

8. В чем заключаются различия между фотоэлектроколориметрами и спектрофотометрами?

9. Использование результатов анализа почв и растений с помощью спектрометрии.

Лабораторная работа № 5

Автоматизированный неdestructивный анализ кормов и растительной продукции методом ИК-спектроскопии

Наряду с деструктивными методами анализа (озоление, гидролиз, экстракция и др.) широко применяют инструментальные методы неdestructивного анализа, предназначенные для быстрого и точного определения химического состава кормов и питательной ценности растительной продукции. К ним относятся методы инфракрасной спектроскопии, рентгеновской флуоресценции и др. В настоящее время наиболее широко распространены методы инфракрасной спектроскопии сельскохозяйственных и экологических объектов.

Неdestructивные инфракрасные анализаторы предназначены для одновременного определения в растительной и пищевой продукции содержания азота, белка, сырого протеина, клейковины, крахмала, жира, клетчатки, влажности, зольности, а также качества клейковины и крахмала.

Принцип и химизм метода. Основан на том, что молекулярные спектры поглощения строго индивидуальны для каждого вещества, а интенсивность их поглощения зависит от содержания оптически активных групп в облучаемом объекте, т.е. содержания исследуемого вещества в пробе. Метод не требует сложной подготовки проб, которая чаще всего ограничивается сушкой и измельчением анализируемого материала. Весь процесс инфракрасного анализа сводится к заполнению небольшой кюветы анализируемым материалом в виде порошка, суспензии или эмульсии, установке ее в измерительную камеру прибора (камеру облучения инфракрасным светом) и получению результатов анализа в цифровом виде в требуемых единицах измерения. Процесс анализа исследуемого вещества в пробе длится 1–2 мин. в зависимости от конструктивных особенностей прибора и количества определяемых веществ (компонентов) в исследуемом объекте. Число одновременно определяемых компонентов приборами разных марок колеблется от 5 до 10. Производительность анализа

150–300 проб в смену, или 1000–1600 компонентов определений в смену с погрешностью измерений, полностью удовлетворяющей требованиям действующих стандартов на данные методы анализа. Используемая область спектра безопасна как для человека, так и для анализируемого объекта. Несмотря на некоторые конструктивные особенности переносных и стационарных инфракрасных анализаторов (Infratec-1255, NIRS-4500, Trebor-90, InftaAliser-500, Инфрапид-61), принцип их действия и область применения практически одинаковы.

Принцип работы. Основан на измерении интенсивности диффузии отраженных от анализируемой пробы инфракрасных лучей и математической обработке на микро-ЭВМ полученных результатов отражения светового потока. Прибор, несмотря на относительную сложность конструкции, прост и удобен в эксплуатации. Он позволяет одновременно в одной пробе определять различные химические компоненты зерна и кормов (азот, белок, клейковину, клетчатку, жир, влажность, зольность) с производительностью 200 проб в смену на 6 показателей, или 1200 индивидуальных анализов. Подготовка растительных проб к анализу состоит в основном из качественного их размола.

Ход анализа

1. Перед анализом растительный образец (зерно, солома, стебли яровой пшеницы, овса, ячменя, озимой ржи) измельчают на специальной входящей в состав принадлежностей прибора мельнице.

2. Образцы высыпают на лоточек и тщательно перемешивают шпателем. Затем его переносят шпателем на чистую стеклянную пластину кюветы, заполняя ее до краев. После этого специальным ножом сглаживают поверхность и удаляют избыток образца. Кювету устанавливают в кюветодержатель и помещают в измерительную камеру прибора. Отсчет измерений (в % массы) осуществляют по дисплею или с ленты печатного устройства.

3. Для точной калибровки «Инфрапид-61» подбирают и анализируют традиционным химическим методом 30–40 различных образцов, содержащих определяемый компонент в диапазоне, включающем и анализируемую в дальнейшем партию образцов. После измельчения все образцы, предназначенные для калибровки прибора, делят на две равные части: одну из них подвергают химическому

анализу (в двух повторностях), другую – анализу на приборе. Данные анализов вводят в память микроЭВМ.

4. Результаты определений занесите в таблицу.

5. Опишите и объясните изменение в содержании: клейковины, клетчатки, жира, белка, зольности в различных частях растительной продукции.

6. Сформулируйте выводы и защитите работу.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Какие из нижеперечисленных элементов можно определять количественно методом эмиссионной фотометрии пламени?

- а) К.
- б) Na.
- в) Mo.
- г) W.

2. Какое физическое явление лежит в основе фотометрических методов анализа?

- а) Поглощение света.
- б) Излучение света.
- в) Преломление света.
- г) Отражение света.

3. Какая составляющая энергии молекулы изменится преимущественно при поглощении излучения в ИК-области?

- а) Электронная.
- б) Колебательная.
- в) Вращательная.

4. Какой параметр лежит в основе качественного полярографического анализа?

- а) Предельный диффузионный ток.
- б) Потенциал полуволны.
- в) Потенциал начала реакции.
- г) Миграционный ток.

5. Каким способом осуществляется возбуждение атомов в методе атомно-эмиссионной спектроскопии?

- а) Термическим.
- б) С помощью электромагнитного излучения.
- в) Потокосом электронов.

6. Какую структуру имеют спектры атомов?

- а) Линейчатую.
- б) Полосатую.
- в) Сплошную.

7. На чем основаны фотометрические методы анализа?

- а) На избирательном поглощении света растворами анализируемых соединений.
- б) Отражении света растворами анализируемых соединений.
- в) Свечении, вызванным переходом электрона в возбужденное состояние.
- г) Излучении атомов, содержащихся в анализируемом образце.

8. Чем отличается спектрофотометрический метод анализа от фотоколориметрического?

- а) Спектрофотометрический анализ на поглощении полихроматического света.
- б) Спектрофотометрический анализ основан на поглощении монохроматического света.
- в) В спектрофотометрическом анализе обходятся без использования светофильтра или монохроматора.

9. Что такое спектры поглощения?

- а) Графическое изображение поглощаемой световой энергии по длинам волн.
- б) Графическое изображение распределения излучаемой световой энергии по динам волн.
- в) Графическое изображение распределения концентрации определяемого вещества по длинам волн.
- г) Графическое изображение распределения толщины светопоглощающего раствора по длинам волн.

10. В каких случаях используется правило аддитивности оптической плотности?

- а) Когда каждый компонент поглощает свет в своей области спектра.
- б) В растворе присутствует только один компонент, поглощающий свет.
- в) В любой области спектра одновременно свет поглощает несколько компонентов и необходимо определить концентрацию каждого из них.

г) В фотометрических методах анализа правило аддитивности не используется.

11. Чем объясняется природа спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра?

а) Числом и перемещением электронов в поглощающих свет молекулах и ионов.

б) Числом атомов, входящих в состав молекул.

в) Колебанием атомных ядер, входящих в состав молекул.

г) Перераспределением энергии между вращением и колебанием ядер в молекулах.

12. От чего зависит значение молярного коэффициента светопоглощения?

а) От концентрации определяемого компонента.

б) Толщины светопоглощающего слоя.

в) Наличия примесей, присутствующих в растворе.

г) Природы определяемого компонента.

13. Каково назначение светофильтров, используемых в фотокolorиметрии?

а) Светофильтры пропускают световое излучение лишь в определенном интервале длин волн, которое максимально поглощается раствором.

б) Пропускают лучи монохроматического света.

в) Пропускают лучи полихроматического света.

г) Разлагают полихроматический свет на монохроматические составляющие.

14. Что является аналитическим сигналом в фотометрических методах анализа?

а) Максимальная длина волны в спектре поглощения.

б) Ширина спектральной линии.

в) Оптическая плотность раствора.

г) Концентрация определяемых компонентов.

15. Что понимают под контрастностью фотометрических реакций идентифицируемых соединений?

а) Разность длин волн максимумов поглощения идентифицируемых соединений.

б) Сумму длин волн максимумов поглощения идентифицируемых соединений.

в) Максимальную длину волны поглощения определяемого элемента.

г) Разность длин волн поглощения определяемого элемента и примесных элементов, присутствующих в растворе.

16. В чем сущность дифференциального фотометрического метода?

а) Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют относительно растворителя.

б) Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют относительно раствора определяемого компонента с известной концентрацией.

в) Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют относительно раствора определяемого компонента с нулевой концентрацией.

г) Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют относительно раствора холостой пробы.

17. Какие растворы анализируют с помощью дифференциального фотометрического метода?

а) Концентрированные растворы, у которых значение оптической плотности больше единицы.

б) Растворы, у которых значение оптической плотности находится в интервале 0.2–0.6.

в) Растворы, у которых значение оптической плотности может изменяться в наиболее широком интервале значений 0.05–0.9.

г) Разбавленные растворы, у которых значение оптической плотности находится в интервале 0.05–0.2.

18. Какие стандартные растворы используются в методе двухсторонней дифференциальной фотометрии?

а) Стандартные растворы с концентрацией большей, чем у раствора сравнения.

б) Стандартные растворы с концентрацией меньшей, чем у раствора сравнения.

в) Стандартные растворы с концентрацией большей и меньшей, чем у раствора сравнения.

г) Стандартные растворы с концентрацией, близкой к концентрации раствора сравнения.

19. Какое обязательное условие должно соблюдаться при определении концентрации раствора методом стандартных добавок?

- а) Линейная зависимость оптической плотности от концентрации.
- б) Прямая пропорциональная зависимость оптической плотности от концентрации.
- в) Отсутствие в растворе посторонних веществ.
- г) Оптические плотности анализируемого раствора с добавкой и без нее должны быть одинаковыми.

20. Какие типы комплексных соединений находят наибольшее применение в экстракционно-фотометрических методах анализа?

- а) Положительно заряженные хелаты.
- б) Отрицательно заряженные хелаты.
- в) Нейтральные внутримолекулярные соединения.
- г) Комплексные соединения любого типа.

21. Каким фактором преимущественно определяется чувствительность фотометрического определения?

- а) Избыточным количеством добавленного фотометрического реагента.
- б) Строго стехиометрическим количеством добавленного фотометрического реагента.
- в) Значением молярного коэффициента поглощения.
- г) Оптической плотностью раствора.

22. Какой фотометрический метод количественного определения целесообразно использовать в заводской лаборатории, осуществляющей повседневный контроль за технологическим процессом?

- а) Метод сравнения оптических плотностей анализируемого и стандартного растворов.
- б) Метод добавок.
- в) Метод градуировочного графика.
- г) Фотометрическое титрование.

23. Каким фотометрическим методом целесообразно воспользоваться при количественном определении компонента в пробе, состав которой неизвестен?

- а) Метод сравнения.
- б) Метод добавок.
- в) Метод градуировочного графика.
- г) Дифференциальный метод.

24. С какой целью измеряют оптическую плотность одного и того же раствора в кюветах с различной толщиной поглощающего слоя?

- а) Для получения более точных результатов.
- б) Выяснения соблюдения основного закона светопоглощения.
- в) Исключения систематических погрешностей.
- г) Уменьшения влияния посторонних веществ, присутствующих в растворе.

25. Какое влияние может оказывать рН раствора на выход окрашенного металлокомплекса, образованного только за счет донорно-акцепторной (координационной) связи?

- а) Выход комплекса может увеличиваться с увеличением рН раствора.
- б) Выход комплекса может уменьшаться с увеличением рН раствора.
- в) Выход комплекса не зависит от рН раствора.
- г) Максимальный выход комплекса наблюдается в узком интервале рН раствора.

26. В чем состоит преимущество спектрофотометрии перед фотоколориметрией?

- а) В спектрофотометрии не требуется строгого соблюдения постоянства рН анализируемого раствора.
- б) Спектрофотометрия обеспечивает более высокую чувствительность и точность определений.
- в) В спектрофотометрии не требуется монохроматизация поглощаемого света.
- г) В спектрофотометрии не требуется количественный перевод определяемого компонента в светопоглощающее соединение.

27. При какой кислотности раствора целесообразно проводить фотометрические реакции ионов металлов с анионами сильных кислот?

- а) В нейтральных средах.
- б) При любых значениях рН.
- в) В достаточно кислых средах.
- г) В узком интервале рН, где побочные реакции ионов металлов и реагента протекают в наименьшей степени.

28. Чем отличается спектрофотометрия от фотоколориметрии?

- а) В спектрофотометрии используется поглощение только полихроматического света.
- б) Спектрофотометрия применяется при анализе в более широком диапазоне длин волн поглощаемого света.

в) В спектрофотометрии результаты определений не зависят от рН анализируемого раствора.

г) Спектрофотометрию можно применять при анализе растворов светопоглощающих соединений.

29. Что называют оптической плотностью раствора?

а) Разность интенсивности света до и после поглощающего слоя: $I_0 - I$.

б) Отношение прошедшего через поглощающий слой светового потока к его величине до поглощения: I/I_0 .

в) Степень поглощения света раствором: $(I_0 - I)/I_0$.

г) Логарифм отношения интенсивности света до его поглощения к интенсивности света, прошедшего через поглощающий слой: $\lg(I_0/I)$.

30. Возможно ли одновременное фотоколориметрическое определение двух компонентов при их совместном присутствии?

а) Возможно при соблюдении основного закона светопоглощения для каждого из компонентов.

б) Возможно, если полосы поглощения компонентов находятся в разных областях видимого спектра или перекрываются только частично.

в) Невозможно, так как окраска раствора будет смешанной, соответствующей наложению окрасок (цветов) обоих компонентов.

г) Невозможно ни при каких условиях.

31. Возможно ли одновременное фотометрическое определение двух компонентов при их совместном присутствии, если полосы поглощения в спектрах этих компонентов полностью перекрываются?

а) Невозможно.

б) Возможно с помощью фотоколориметров с применением разных светофильтров.

в) Возможно только с помощью спектрофотометров с использованием правила аддитивности оптических плотностей.

г) Возможно, если молярные коэффициенты поглощения компонентов не зависят от их концентраций.

32. При какой кислотности раствора целесообразно проводить фотометрические реакции ионов металлов с анионами слабых кислот?

а) В нейтральных средах.

б) При любой кислотности.

в) В достаточно кислых средах, исключая реакции гидроксиокомплексообразования катионов металлов.

г) В узком интервале рН, где суммарный эффект гидроксокомплексообразования катионов металлов и протонизации реагента минимален.

33. Какой из указанных факторов является основным, от которого зависит минимальная определяемая концентрация?

- а) Толщина поглощающего слоя раствора.
- б) Молярный коэффициент поглощения.
- в) рН раствора.
- г) Избыток добавляемого фотометрического реагента.

34. С какой целью в фотометрическом анализе используют хорошо смешивающиеся с водой органические растворители?

- а) Для увеличения устойчивости неустойчивых в воде светопоглощающих соединений.
- б) Экстракции светопоглощающих соединений.
- в) Повышения селективности определений.
- г) Исключения отклонений от основного закона светопоглощения.

35. Какой фактор не влияет на соблюдение основного закона светопоглощения?

- а) Низкая устойчивость светопоглощающих соединений в растворах.
- б) Диссоциация светопоглощающих соединений при разбавлении растворов.
- в) Недостаточная монохроматичность поглощающего света.
- г) Толщина поглощающего слоя раствора.

36. От каких из указанных факторов не зависит молярный коэффициент поглощения?

- а) От длины волны поглощаемого света.
- б) Концентрации раствора светопоглощающего соединения.
- в) Степени монохроматичности поглощаемого света.
- г) Толщины поглощающего слоя раствора.

37. Какая количественная характеристика в экстракционно-фотометрическом методе непосредственно влияет на правильность получаемых результатов?

- а) Константа распределения.
- б) Коэффициент распределения.
- в) Степень извлечения.
- г) Фактор разделения.

5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимия – раздел химии, изучающий закономерности взаимных превращений электрической и химической энергий. Электрохимия делится на три раздела и изучает:

1. Электрическую проводимость растворов.
2. Работу и устройство гальванических элементов.
3. Электролиз.

Электрохимические методы анализа и исследования основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Аналитическими сигналами, функционально связанными с составом и концентрацией раствора, могут служить любые электрические параметры, поддающиеся измерению: электродный потенциал, сила тока, сопротивление и др.

Различают прямые и косвенные электрохимические методы. В прямых методах используют функциональную зависимость силы тока (потенциала и т. д.) от концентрации определяемого компонента. В косвенных методах силу тока (потенциал и т. д.) измеряют с целью нахождения конечной точки титрования определяемого компонента подходящим титрантом, т. е. используют функциональную зависимость измеряемого параметра от объема титранта (табл. 13).

Таблица 13 – Классификация электрохимических методов анализа

Метод	Измеряемый параметр	Условия измерения	Определяемые в почве компоненты
Потенциометрия (ионометрия)	Потенциал (E), В	$I = 0$	H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , F^- , SO_4^{2-} , B , Cu^{2+} , Br^- , I^- , S^{2-}
Вольтамперометрический метод, включающий все современные разновидности полярографии	Ток (I), мкА	$I = f(E)$	H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , F^- , SO_4^{2-} , B , Cu^{2+} , Br^- , I^- , S^{2-} , Al , P , Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Sc , Mo , Cd , Pb
Амперометрическое титрование	То же	$E = const$	Mg , Ca , V , Cr , Mn
Кулонометрия	Количество электричества (Q), Кл	$I = const$ или $E = const$	Cl^- , As , C
Кондуктометрия	Удельная электропроводность (χ), $см \cdot м^{-1}$		Солесодержание, SO_4^{2-}

Классификация электрохимических методов анализа зависит от измеряемого параметра и некоторых условий его измерения.

5.1. Методы без протекания электродной реакции

5.1.1. Кондуктометрический метод анализа

Это метод, основанный на определении содержания вещества в пробе по величине ее электрической проводимости.

Кондуктометрия – способность проводить электрический ток, является одним из важнейших физико-химических свойств водных растворов электролитов. Электропроводность растворов зависит от концентрации и природы присутствующих заряженных частиц (простых и сложных ионов, коллоидных частиц). Поэтому измерение электропроводности может быть использовано для количественного определения химического состава раствора.

Кондуктометрический метод анализа – это метод, основанный на определении содержания вещества в пробе по величине ее электрической проводимости. Среди кондуктометрических методов различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование.

Прямой кондуктометрический метод анализа

Прямой кондуктометрический метод анализа основан на зависимости электрической проводимости раствора вещества от его концентрации. Поскольку удельная электрическая проводимость разбавленных растворов пропорциональна концентрации электролита, можно, измеряя электропроводность, определить концентрацию. Практическое применение этого метода ограничено тем, что электропроводность раствора определяется суммарной концентрацией всех ионов, находящихся в растворе. Суть прямой кондуктометрии заключается в том, что, используя стандартные растворы электролита, строят градуировочный график зависимости электропроводности от концентрации электролита. Затем определяют электропроводность анализируемого раствора и по графику находят его концентрацию. Несмотря на высокую точность и простоту проведения определений, прямой кондуктометрический метод анализа не нашел широкого применения в практике аналитических лабораторий. Это связано с тем, что метод не является специфичным, так как измеряемая элек-

тропроводность является суммой электропроводностей всех ионов, присутствующих в растворе. Поэтому даже малейшие примеси значительно изменяют значение электропроводности и искажают результаты анализа. Однако этот метод используют для целей автоматизации контроля в различных непрерывных химических производствах, кроме того, кондуктометрия дает высокие результаты при анализе бинарных систем.

Аппаратура кондуктометрии

Кондуктометрический анализ (как прямой, так и кондуктометрическое титрование) выполняется с использованием специальных приборов – кондуктометров и подключающихся к ним специальных датчиков – кондуктометрических электродов. При помощи подключенного к кондуктометру кондуктометрического электрода, опущенного в анализируемую жидкость или раствор, кондуктометр измеряет удельную электрическую проводимость среды в миллисименсах на сантиметр (мСм/см) либо в микросименсах на сантиметр (мкСм/см).

Основные марки кондуктометров, используемых в агрономии, следующие:

- кондуктометр Knick-703 используется для измерений удельной электрической проводимости растворов электролитов;
- кондуктометр Mettler Toledo «Seven Easy S-30» предназначен для измерения удельной электрической проводимости растворов от 0,01 микросименса на сантиметр ($\mu\text{Sm}/\text{cm}$) до 500 миллисименсов на сантиметр (mSm/cm), причем, в отличие от кондуктометров более старого образца (например, таких, как кондуктометр Knick-703), единицы измерения электрической проводимости растворов прибор способен определять автоматически.

Возможности использования кондуктометрии

Величины электропроводностей веществ применяют для следующих целей:

1. Расчет степени диссоциации α и константы диссоциации $K_{\text{дис}}$ слабых электролитов. Причем расчет этих показателей более точен, чем их расчет по величине осмотического давления, крио- и эбуллиоскопии. Так, именно кондуктометрическим методом была определена ничтожно малая степень диссоциации чистой воды $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, которую необходимо учитывать, например, в процессах гидролиза.

2. Определение растворимости труднорастворимой соли.
3. Определение кислотности, щелочности, некоторых ионов в окрашенных и мутных средах, когда невозможно использовать меняющие окраску индикаторы либо эта возможность затруднена.
4. Анализ смесей сильных и слабых кислот, смеси различных галогенидов и др.
5. Определение содержания солей в котельной воде при сгущении молока, в некоторых других технологических процессах.
6. Определение степени минерализованности природных вод.
7. Сочетание с автоматическими устройствами для поддержания определенных концентраций растворов, применяемых в тех или иных технологических процессах.

5.2. Методы, основанные на протекании электродной реакции

5.2.1. Кулонометрия

Кулонометрия (или кулонометрия) – электрохимический метод анализа, основанный на определении количества вещества, выделяющегося на электроде в процессе электрохимической реакции.

Кулонометрический метод анализа проводится с использованием специального прибора, называемого кулонометром, и основан на объединенном законе Фарадея, согласно которому масса электрохимически превращенного вещества прямо пропорциональна количеству электричества Q , пропущенного через анализируемую пробу. Кулонометрия – единственный физико-химический метод анализа, в котором не требуются стандартные образцы. Различают прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование (так называемая косвенная кулонометрия). В первом случае анализируемое вещество реагирует непосредственно на электродах, и в задачу прямой кулонометрии входит точное определение окончания электрохимической реакции, измерения израсходованного на реакцию количества электричества и вычисления содержания анализируемого вещества. При кулонометрическом анализе анализируемое вещество не участвует непосредственно в электрохимической реакции. В анализируемый раствор добавляют вспомогательный реагент, который, окисляясь или восстанавливаясь на электродах, взаимодействует затем с анализируемым веществом. Здесь происходит титрование анализируемого раствора реактивом, образующимся в результате электролиза. О ко-

личестве израсходованного реагента судят по количеству электричества, затраченного на электролиз. Как для прямой кулонометрии, так и для кулонометрического титрования обязательны следующие условия:

- 100 %-е электропревращение анализируемого компонента;
- надежный способ определения момента завершения электрохимической (для прямой кулонометрии) или химической (для кулонометрического титрования) реакций;
- точное определение количества электричества (Q), прошедшего через ячейку кулонометра до момента завершения используемой реакции.

Так как окислительно-восстановительные потенциалы для большинства веществ известны, побочных реакций можно избежать, если процесс вести при строго определенном потенциале, при котором другие вещества не выделяются. Если реакция ведется при постоянном потенциале, то на ее завершение указывает падение силы тока в цепи до нуля. Если есть возможность достаточно точно и без существенных затруднений определить количество вещества, выделившегося на электроде в результате электрохимической реакции путем непосредственного взвешивания соответствующего электрода, вместо кулонометрического есть смысл применить другой метод электрохимического анализа. Использование кулонометрии возможно тогда, когда изменение массы электрода, произошедшее в результате электрохимической реакции, либо не может быть определено точно, либо когда анализ осуществляется на основании электрохимического процесса, не сопровождающегося образованием вещества на электроде и, следовательно, увеличением его массы.

Очевидным плюсом кулонометрии является то, что при невозможности определения осадка на электроде в случае, когда полученный продукт остается в электролите, содержание исходного определяемого вещества в пробе можно определить по количеству затраченного на его получение электричества. Это количество электричества определяется при помощи кулонометра.

Аппаратура кулонометрии

Кулонометрический метод анализа как прямой, так и косвенный (кулонометрическое титрование) проводится с обязательным использованием приборов, называемых кулонометрами. Кулонометры также называют кулонометрическими титраторами или кулонометрически-

ми анализаторами. Кулонометры измеряют непосредственно количество электричества Q (Кл), прошедшее через анализируемое вещество за время протекания электрохимической реакции, необходимое на электропревращение определяемого компонента. Результат анализа появляется на табло кулонометра в единицах (например, в ppm, % и др.), установленных на приборе лаборантом согласно целям анализа. Кулонометр представляет собой электролизер, включаемый в цепь последовательно с ячейкой для электролиза. Для кулонометра подбирают электрохимический процесс, протекающий со стопроцентным выходом по току и сопровождающийся выделением определенного вещества, количество которого можно легко и точно установить. Различают три основных вида кулонометров:

- весовые (гравиметрические), в которых количество прошедшего электричества рассчитывается по изменению массы катода;
- объемные (волюмометрические), в них расчет производится на основании измерения объема получившихся веществ;
- титрационные. Количество электричества определяется по данным титрования веществ, появившихся в растворе в результате электродной реакции.

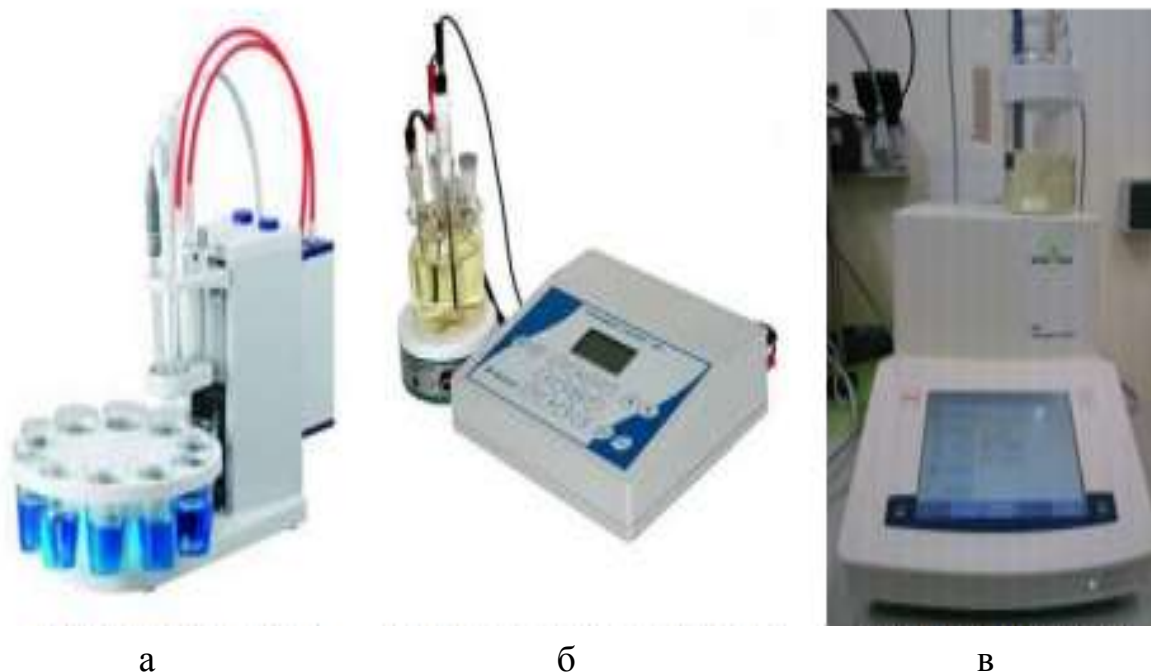


Рис. 20. Виды кулонометров: а – волюмометрический титратор Mettler Toledo C30X/C30D; б – кулонометрический титратор «Эксперт-006»; в – кулонометрический титратор Mettler Toledo C20

Возможности применения кулонометрии

Кулонометрический метод анализа позволяет решать следующие задачи:

1. Определение массы вещества, участвующего в электрохимической и химической реакциях.
2. Исследование стехиометрии, кинетики реакций, протекающих в жидкой, твердой и газовой фазах.
3. Идентификация образующихся в результате реакции продуктов.
4. Изучение состава малорастворимых, комплексных соединений.
5. Разделение металлов.
6. Определение толщины металлических покрытий.
7. Изучение коррозии металлов и изделий из них: анализ оксидных и коррозионных пленок.
8. Определение числа электронов, принимающих участие в электрохимических реакциях окисления – восстановления неорганических и органических соединений.
9. Оценивание емкости ионообменных мембран.
10. Фазовый анализ.
11. Определение кислотного числа в маслах.
12. Приготовление стандартных образцов, в том числе газовых смесей.
13. Определение влажности нефтехимических продуктов.

5.2.2. Вольтамперометрия

Вольтамперометрическими называют методы анализа, основанные на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего наложенного напряжения. Графическое изображение этой зависимости называют вольтамперограммой. Анализ вольтамперограммы дает информацию о качественном и количественном составе анализируемого раствора.

Для регистрации вольтамперограмм нужна электролитическая ячейка, состоящая из индикаторного электрода (иногда его называют рабочим электродом) и электрода сравнения. Электродом сравнения обычно служит насыщенный каломельный электрод или слой ртути на дне электролизера (донная ртуть). В качестве индикаторного используют ртутный капающий электрод, микродисковые платиновый или графитовый электроды (вращающиеся или стационарные).

В зависимости от типа индикаторного электрода вольтамперометрические методы принято делить на полярографию и собственно вольтамперометрию. Если в качестве индикаторного электрода используют ртутный капающий электрод, то полученные зависимости силы тока от напряжения называют полярограммами и соответственно метод анализа – полярографией.

Метод был создан выдающимся чешским электрохимиком лауреатом Нобелевской премии Я. Гейровским (1922). При работе с любым другим индикаторным электродом, в том числе и со стационарным ртутным, имеют дело с вольтамперометрией.

Вольтамперометрия основана на изучении и использовании зависимостей «ток-потенциал», полученных в электролитической ячейке с любым электродом, кроме капающего ртутного. Различают прямую, инверсионную и косвенную вольтамперометрию (амперометрическое титрование).

Индикаторным электродом обычно служит вращающийся платиновый или графитный электрод. Они отличаются от капельного ртутного электрода тем, что имеют другую область поляризации и поверхность их во время регистрации вольтамперограммы не возобновляется.

Инверсионная вольтамперометрия. Основным принцип инверсионной вольтамперометрии состоит в электрохимическом концентрировании определенного вещества на электроде путем электролиза анализируемого раствора и последующем вольтамперометрическом анализе концентрата.

В этом методе используют стационарные электроды (висящая ртутная капля) и пленочные ртутные электроды. Он применим для определения крайне низких концентраций веществ, вплоть до 10^{-9} М. Вольтамперометрическим методом можно определять практически все катионы металлов, многие анионы, неорганические и органические вещества, способные к электрохимическому окислению или восстановлению.

Амперометрическое титрование представляет собой полярографический метод индикации точки эквивалентности, при титровании: регистрируется изменение тока при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току (на вольтамперной кривой) одного из участников химической реакции.

По зависимости ток-объем титранта находят точку эквивалентности. Аналитические возможности метода амперометрического

титрования широки – почти все элементы и большое число органических соединений.

Достоинство метода – избирательность, так как можно подобрать потенциал, при котором в электрохимической реакции участвует только одно вещество из многокомпонентной смеси. Нижний предел чувствительности метода 10^{-6} М.

5.2.3. Потенциометрия

Потенциометрический метод анализа основан на измерении величины электродного потенциала в зависимости от физических или физико-химических процессов.

Потенциометрия – электрохимический метод анализа, основанный на определении количества вещества в анализируемом образце по величине электродного потенциала. Плюсами метода являются:

1. Высокая точность, высокая чувствительность.
2. Возможность проводить титрования в более разбавленных растворах, чем это позволяют визуальные индикаторные методы.
3. Возможность потенциометрического определения нескольких веществ в одном растворе без предварительного разделения.
4. Возможность титрования в мутных и окрашенных средах.
5. Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей: они позволяют, например, найти содержание компонентов, которые в водном растворе отдельно не титруются, провести анализ веществ, нерастворимых или разлагающихся в воде.
6. Возможность автоматизации процесса титрования.

Недостатком метода является его достаточно высокая длительность, которая обусловлена двумя факторами:

1. Временем, необходимым для установления потенциала системы после добавления титранта.
2. Необходимостью делать при титровании большое число отсчетов.

Различают прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование.

Электродный потенциал

При погружении какого-либо металла в воду ионы металла, входящие в его кристаллическую решетку, под воздействием полярных

молекул воды отрываются и переходят в раствор, т. е. происходит поверхностное растворение металла, вследствие чего на поверхности металлической пластинки остаются в избытке электроны, заряжающие ее поверхность отрицательно (рис. 21).

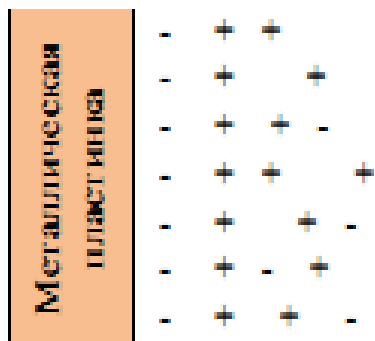


Рис. 21. Разность потенциалов на границе «металл-раствор» – электродный потенциал E (В)

Возникающий отрицательный заряд будет все в большей степени препятствовать уходу положительно заряженных ионов металла в раствор. Наконец, растворение металла прекратится вовсе. А точнее, между пластинкой металла и раствором установится динамическое равновесие, в котором скорость растворения металла станет равной скорости обратного осаждения ионов металла из раствора на заряженную отрицательно поверхность металлической пластинки.

Положительные ионы металла, перешедшие в раствор вследствие частичного его растворения, в силу электростатического притяжения располагаются в жидкости вблизи заряженной отрицательно металлической поверхности, образуя так называемый двойной электрический слой. Одна часть этого слоя находится на поверхности металлической пластинки, вторая – в жидкости, прилегающей к ней. На границе «металл-жидкость» возникает равновесная разность потенциалов, называемая электродным потенциалом.

Электроды потенциометрии

Потенциометрический метод анализа основан на использовании зависимости электрического сигнала (потенциала) специального датчика, называемого измерительным электродом, от состава анализируемого раствора. В идеальном случае измерительный электрод избирательно (селективно) реагирует на определенный ион (или группу ионов), а его потенциал зависит от содержания этих ионов в растворе и подчиняется уравнению Нернста. На практике может наблюдаться некоторое несоблюдение этих положений, объясняющееся, например, мешающим влиянием некоторых ионов либо другими факторами.

Форма и назначение как измерительных потенциометрических электродов, так и электродов сравнения весьма различна (рис. 22), но во всех случаях они подсоединяются к потенциометру, с табло кото-

рого и будут сниматься показания величины электродного потенциала E (В) или рН анализируемой системы в зависимости от выбранного режима работы потенциометра. Измерительные электроды подразделяют на две группы:

- рН-электроды (т. е. электроды, селективные к иону водорода);
- электроды, селективные к прочим ионам, которые называют ионселективными электродами:

а) стеклянные электроды;

б) хлорсеребряный электрод сравнения;

в) ионселективные электроды для определения Cl^- , Ca^{2+} , NH_4^+ , NO_3^- .

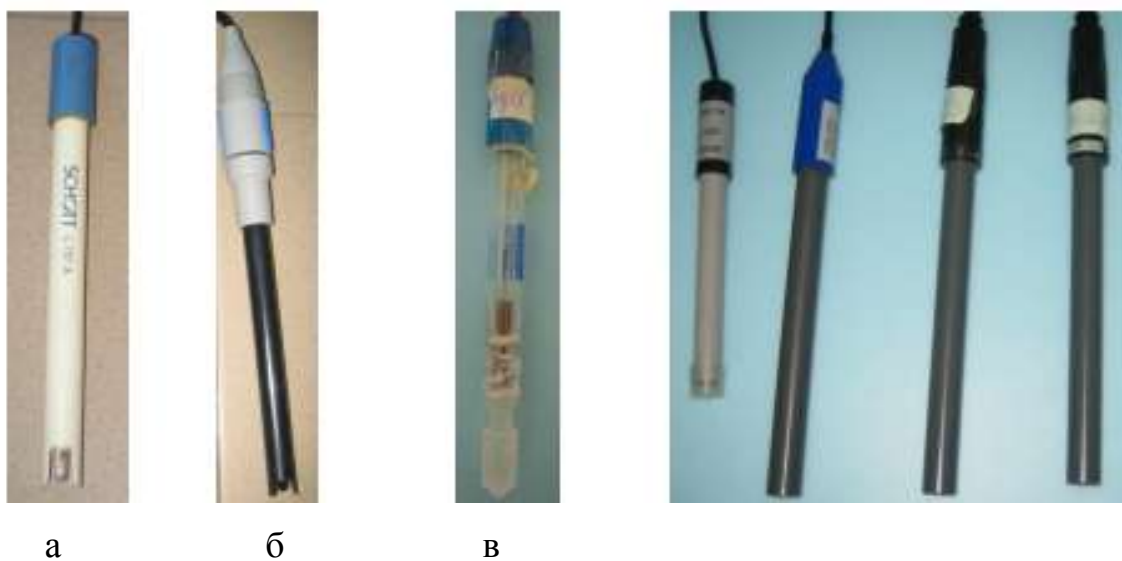


Рис. 22. Потенциометрические электроды: а – стеклянный; б – хлорсеребряный; в – ионселективные

Абсолютную величину потенциала в настоящее время измерить невозможно, однако можно измерить потенциал относительно другого электрода, потенциал которого известен и не зависит от состава раствора. Такой электрод и называется электродом сравнения. Наиболее известные электроды сравнения – водородный, каломельный и хлорсеребряный. Таким образом, измерения всегда проводятся при помощи двух электродов: измерительного и электрода сравнения (электродная пара). В последнее время получили широкое распространение электроды, объединяющие в одном корпусе измерительный электрод и электрод сравнения. Такие электроды получили название комбинированных. Без перечисленных электродов выполнить потенциометрические определения не представляется возможным.

Стеклянный электрод. Стеклянный электрод представляет собой стеклянную цилиндрическую трубку, на конце которой находится стеклянный шарик с мембраной из электродного стекла толщиной стенок 0,06–0,1 мм. Электрод заполнен раствором кислоты или соли, в который для контакта погружена платиновая проволока, играющая роль токоподвода. Поверхность стекла шарика электрода в растворе приобретает потенциал, величина которого зависит от концентрации водородных ионов в растворе. Поэтому стеклянные электроды используются для измерения рН. Во избежание высыхания хрупкого шарика стеклянного электрода он хранится в колпачке с насыщенным раствором хлорида калия KCl (рис. 23).

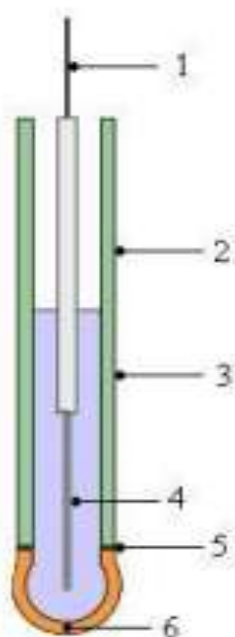


Рис. 23. Устройство стеклянного электрода: 1 – токоподвод; 2 – стеклянный корпус электрода (обычное стекло); 3 – внутренний раствор; 4 – вспомогательный электрод; 5 – спай; 6 – шарик с мембраной из электродного стекла

В интервале рН от 2 до 9 стеклянные электроды являются идеальными водородными электродами: их потенциал зависит линейно от рН раствора. В кислых растворах с рН ниже 2 наблюдаются отклонения от истинного значения рН, которые возрастают с увеличением кислотности раствора. В щелочных средах отклонения еще более значительны. В щелочных средах стеклянный электрод проявляет функции металлического электрода, обратимого по отношению к ионам щелочных металлов. Величина погрешности зависит от температуры, сорта стекла электрода и природы щелочных ионов в растворе. Лучшими стеклами можно считать известково-натриевые, худшими – калиевые. Введение в стекло лития увеличивает область применимости стеклянного электрода до рН 13, но одновременно повышается его сопротивление.

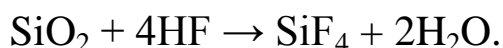
Наибольшие отклонения при определенном сорте стекла наблюдаются в растворах LiOH и NaOH и наименьшие – в KOH.

Определение рН растворов производят по калибровочному графику рН – потенциал. В случае, если потенциометр для измерения рН градуирован в единицах рН, прибор следует каждый раз регулировать

по точному буферному раствору. Постоянные времени стеклянных электродов лежат в пределах 1–10 с. Время установления потенциала увеличивается с понижением температуры, уменьшением скорости протекания раствора и при загрязнении электродов. Существуют электроды, которые можно использовать при повышенных температурах (до 150°C). Известно несколько теорий, объясняющих действие стеклянного электрода. Например, щелочные катионы, связанные с силикатными анионами в кристаллическую решетку (силикатный скелет), могут уходить из нее в раствор, а на их место из раствора приходят другие катионы. В кислом растворе малые по радиусу ионы водорода могут занять место любого катиона. В таком случае стеклянная поверхность приобретает свойства водородного электрода. В щелочном растворе свободные места в кристаллической решетке занимают катионы щелочного металла в зависимости от радиуса катиона и свободного пространства в силикатном скелете. Стеклянный электрод приобретает функцию металлического электрода. Конструкции стеклянных электродов разнообразны.

Для измерения рН кожи, бумаги применяются стеклянные электроды с плоской мембраной, для измерений в вязких средах и для медицинских целей – кольцевидные и игольчатые. Для повышения механической прочности стеклянного электрода можно покрыть одну из поверхностей мембраны металлом.

Существует конструкция проточного стеклянного электрода, выполненного в виде трубки, внутри которой протекает исследуемый раствор. Со стеклянными электродами можно проводить измерения рН в присутствии окислителей, восстановителей, каталитических ядов, а также ионов тяжелых металлов, т. е. они могут применяться для большинства растворов и поэтому получили наиболее широкое применение. Применение стеклянных электродов невозможно в растворах, содержащих плавиковую кислоту (или ее соли), вследствие химического взаимодействия материала электрода с данными реагентами



Водородный электрод. Нормальный водородный электрод (рис. 24) используется в качестве электрода сравнения и устроен следующим образом: платиновую пластинку, электролитически покрытую слоем платины, погружают в раствор серной кислоты, содержащий H^+ -ионы в количестве 1 г-ион на 1 л раствора. Через раствор пропускают струю чистого водорода под нормальным давлением.

При этом водород в большом количестве поглощается платиной, вследствие чего поверхность пластинки покрывается пленкой из газообразного водорода. В растворе имеются ионы H^+ . Равновесный электродный потенциал устанавливается на границе газообразный водород на пластинке – ион водорода в растворе. Формулу водородного электрода можно записать так $Pt | H_2 | H^+$. В зависимости от природы второго электрода на водородном протекает обратимая реакция: $\frac{1}{2} H_2 \leftrightarrow H^+ + e^-$, т. е. происходят либо присоединение, либо отдача электронов.

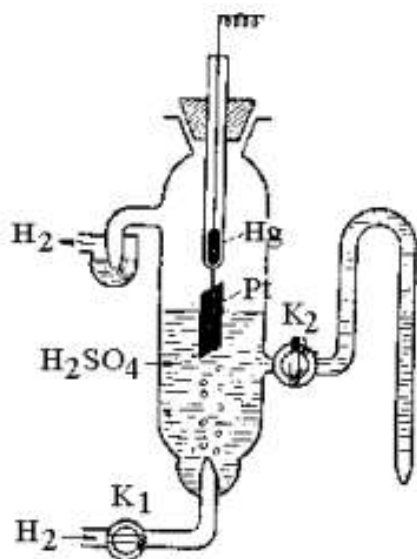


Рис. 24. Устройство водородного электрода

При указанных условиях ($p(H_2) = 101\ 325$ Па; $C(H^+) = 1$ г-ион/л) нормальный потенциал водородного электрода $E_0(H_2/H^+)$ условно принимают равным нулю. По отношению к этому электроду с нулевым значением потенциала удобно измерять потенциалы других металлов. В данном случае измеренная ЭДС (E) оказывается численно равной $E_{исслед.}$. Равновесный потенциал водородного электрода устанавливается не сразу, а по истечении довольно продолжительного времени. При работе с водородным электродом требуется точно поддерживать

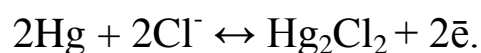
давление струи водорода, равное нормальному давлению (101–325 Па) и применять чистый водород. Кроме того, водородный электрод нельзя применять при наличии в растворе окислителей. В этом случае измерение электродных потенциалов производят, применяя в качестве электрода сравнения каломельный или хлорсеребряный.

Каломельный электрод. Каломельный электрод (рис. 25) используется в качестве электрода сравнения при измерении электродных потенциалов некоторых металлов в случае, когда невозможно использовать нормальный водородный электрод. Формулу каломельного электрода можно записать так $Hg | Hg_2Cl_2 | KCl$. Каломельный электрод сравнения устроен следующим образом: на дно сосуда Q наливают ртуть Hg , покрывают ее сверху пастой из каломели Hg_2Cl_2 и помещают платиновую Pt проволоку, впаянную в стекло и служащую для подвода и отвода электронов.



Рис. 25. Устройство каломельного электрода

Сосуд Q заполняют насыщенным каломелью 1 молярным (или 0,1 молярным) раствором хлорида калия KCl. Каломель Hg_2Cl_2 – соль, труднорастворимая в воде, следовательно, концентрация ионов ртути Hg_2^{2+} в растворе очень мала. Еще сильнее она понижается в присутствии одноименного (с Hg_2Cl_2) иона Cl^- (в растворе KCl). При работе каломельного электрода протекает реакция



При постоянной температуре концентрация ионов ртути в растворе

постоянна, что обеспечивает необходимую устойчивость потенциала каломельного электрода. Потенциал, устанавливающийся на границе $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, зависит от концентрации взятого раствора хлорида калия. Потенциалы 0,1 М, 1 М и насыщенных каломельных электродов измерены по отношению к водородному и занесены в таблицы для различных температур и указанных концентраций. Эти потенциалы используют при опытном определении электродных потенциалов методом измерения ЭДС цепи «исследуемый электрод – каломельный электрод». Таким образом, можно определять электродные потенциалы любых металлов. Электроды в потенциометрическом анализе выступают в роли индикаторов.

Хлорсеребряный электрод. Хлорсеребряный электрод (рис. 26) характеризуется стабильностью потенциала и простотой конструкции и наряду с водородным и каломельным электродами используется в потенциометрии в качестве электрода сравнения. Хлорсеребряный электрод представляет собой серебряную проволочку (1), электролитически покрытую слоем малорастворимой соли серебра, обычно – хлорида серебра AgCl (3) и опущенную в насыщенный раствор хлорида калия (5). Схематически хлорсеребряный электрод записывается так $\text{Ag}|\text{AgCl}||\text{KCl}|\text{Cl}^-$. Потенциалопределяющим для такого электрода является анион хлорида в равновесии: $\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$.

Конструкция современного хлорсеребряного электрода сравнения включает в себя два раствора хлорида калия: один из них внешний (4) – служит солевым мостиком между электродом и анализи-

руемой средой и одновременно предотвращает загрязнение внутреннего раствора (5), исключая его контакт с анализируемым раствором. Устроенные таким образом электроды получили название электродов с двойным солевым мостиком.

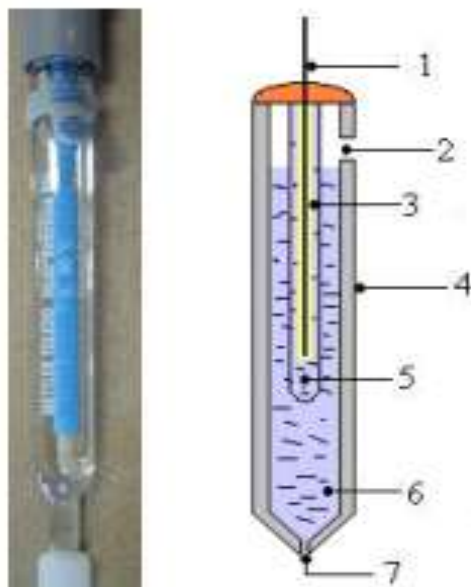


Рис. 26. Хлорсеребряный электрод сравнения: 1 – серебряная проволочка; 2 – отверстие для ввода раствора KCl; 3 – слой AgCl; 4 – корпус электрода; 5 – внутренний раствор KCl; 6 – внешний раствор KCl; 7 – крошечное отверстие, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором



Рис. 27. Ионоселективные электроды: а – кальция; б – аммония; в – хлоридов

Ионселективные электроды. Существуют ионселективные электроды (рис. 27) для определения ионов кальция, аммония, серебра, натрия, хлоридов, нитратов и других ионов. Большинство ионселективных электродов не обладает высокой избирательностью (селективностью) и эффективно в довольно узком диапазоне концентраций (обычно 4–6 порядков), поэтому область применения ионометрии не особенно широка.

Но в лабораторной практике метод зарекомендовал себя хорошо, имеет право на существование и находит свое применение, необходимо лишь убедиться в применимости этого метода к конкретным условиям.

Комбинированный электрод. Комбинированный электрод (рис. 28) более удобен в использовании по сравнению с электродной парой «измерительный электрод – электрод сравнения», так как он более компактен (один датчик вместо двух, что вдвое снижает вероятность внесения загрязнений в пробу при проведении анализа) и проще в обслуживании по сравнению с электродной парой.

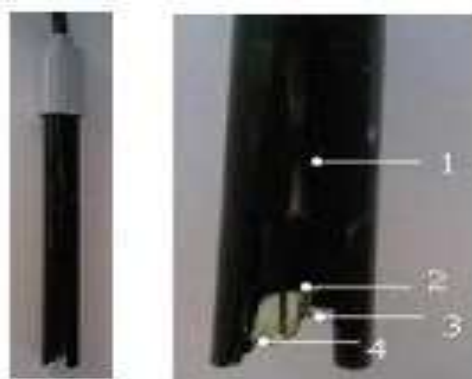


Рис. 28. Комбинированный электрод: 1 – корпус электрода; 2 – токоподвод; 3 – электрод сравнения; 4 – индикаторный электрод с мембраной из электродного стекла

Вследствие своего удобства комбинированные электроды постепенно вытесняют из потенциометрических определений отдельные электроды и электроды сравнения и не применяются лишь в тех единичных случаях, когда электродную пару заменить комбинированным электродом невозможно.

Хранение комбинированного электрода. Индикаторный электрод, объединяющий в своем корпусе гальваническую пару, состоящую из измерительного электрода и электрода сравнения, называется

комбинированным. Хранение комбинированного электрода происходит так же, как и стеклянного – в колпачке с насыщенным раствором хлорида калия KCl, что защищает электрод от высыхания и, соответственно, порчи.

Аппаратура потенциометрии

Для измерения потенциалов электродов используют высокоомные потенциометры специальной конструкции – рН-метры (рис. 29) и ионометры, например, универсальный иономер ЭВ-74 (рис. 30), шкала которого градуирована в милливольтках (мВ) и в единицах рН. С помощью иономеров можно определять не только концентрацию катионов (как на рН-метрах), но и анионов, например, ионов NO_3^- . В настоящее время широко используются легкие портативные приборы, включающие функции иономеров, кондуктометров и термометров (рис. 31). Они имеют ряд преимуществ перед старыми приборами. Наличие измерительного блока и комбинированного питания (от сети, батарей или аккумуляторов) позволяет использовать их в полевых условиях. Такие приборы позволяют применять любые стандартные ионоселективные электроды, причем одновременно можно использовать несколько ионоселективных электродов. Наличие микропроцессорного управления и электронной памяти позволяет вводить до 6 точек градуировок по каждому ионометрическому и кондуктометрическому каналам.



Рис. 29. Прибор для рН-метрии-ионометрии-ОВП и буферные растворы для градуировки рН-метров и иономеров



Рис. 30. Иономер ЭВ-74 для измерения концентрации нитрат-ионов



Рис. 31. Портативные приборы для рН-метрии-ионометрии-ОВП

Наиболее распространен иономер марки «Анион-410» (рис. 32). Он обладает возможностью автоматически вычислять и представлять на индикаторе молярную и массовую концентрации ионов. При подключении такого прибора к компьютеру появляется возможность проводить параллельно и статистическую обработку полученных данных.



Рис. 32. Внешний вид рН-метра «Анион-4100»

Подготовка электродов к работе и их хранение

Стеклянный электрод для измерения активности водородных ионов перед использованием (новый) погружают на сутки в 0,1 М раствор HCl, а затем промывают дистиллированной водой. Определяют линейность показаний электрода по измерению величины рН нескольких буферных растворов. Хранить электрод следует в 0,001 М растворе HCl. Стеклянный электрод для определения активности ионов Na⁺ перед применением на сутки погружают в раствор NaCl, промывают дистиллированной водой и хранят в 0,01 М растворе NaCl.

Калиевый мембранный электрод. Перед началом работы внутреннюю полость электрода промывают дистиллированной водой и дважды – 0,1 М раствором KCl. Затем заливают 1,5–2,5 мл 0,1 М раствора KCl и погружают в него внутренний электрод сравнения. Электрод хранят в 0,1 М растворе KCl. Проверку показаний проводят с помощью стандартных растворов KCl.

Сравнительный хлорсеребряный электрод. Промывают дистиллированной водой и заливают при температуре 20 °С насыщенным раствором KCl. Отверстие для заливки электрода KCl закрывают пробкой и выдерживают электрод сначала в кипящей, а затем в воде комнатной температуры по 15 мин. (в три цикла) на глубине 60–70 мм. Хранят электрод, надевая колпачок, заполненный дистиллированной водой, и закрывая отверстие для заливки KCl. В рабочем состоянии это отверстие должно быть открытым.

Градуировка ионоселективных электродов

Перед использованием каждого ионоселективного электрода для него необходимо построить градуировочный график. Для этого подготовленный к работе ионоселективный электрод погружают в стаканчик со стандартным раствором и вводят в этот же раствор электрод сравнения. Присоединяют электроды к измерительному прибору и измеряют ЭДС в милливольтках. Затем электроды промывают дистиллированной водой и погружают в стандартный раствор другой концентрации. Подобные измерения проводят с растворами других концентраций и строят график, откладывая на оси ординат значения pX , а на оси абсцисс – значения ЭДС. Затем находят тангенс угла наклона градуировочной прямой. Для одновалентных ионов он должен быть равным 58 мВ, а для двухвалентных – 29 мВ.

Использование результатов анализа. Данный метод, наряду с фотометрией, наиболее распространен в методах анализов почвоведения и агрохимии. Простота в обслуживании и экспрессивность – основные характеристики метода. С помощью ионометрии определяют величину pH , содержание калия, нитратов, натрия и кальция. Кроме того, ионометрия позволяет быстро и просто проводить контроль содержания фторидов в почвах, растениях и поливных водах.

Лабораторная работа № 6

Определение содержания нитратов в растениях с помощью ионоселективного электрода по методу ЦИНАО

Нитраты являются одним из главных источников азотного питания растений. При избыточном поступлении нитраты не успевают усваиваться и накапливаются в растении в значительных количествах. Кроме того, нитраты и нитриты используются для обработки и консервирования многих пищевых продуктов, в том числе ветчины, бекона, некоторых сортов сыра и рыбы. Попадая с растительной продукцией в организм человека, нитраты восстанавливаются до нитритов. Это приводит к образованию в организме метгемоглобина, нарушению транспортной функции крови, угнетению нервной системы и тканевого дыхания. Нитраты превращаются в нитрозосоединения, прежде всего в нитрозоамины, которые обладают канцерогенными свойствами.

Содержание нитратного азота в растениеводческой продукции изменяется в широких пределах под действием разных факторов. Так, в незрелых овощах, а также в овощах раннего созревания нитратов больше, чем в достигших нормальной уборочной зрелости. Накопление нитратов связано с особенностями и специализацией отдельных органов растений: типом листьев, размером листовых черешков и жилок, диаметром центрального цилиндра в корнеплодах.

Цель работы: определить концентрацию и массу нитрат-иона (NO_3^-) в растительном материале.

Принцип и химизм работы. Метод основан на извлечении нитратов из гомогенизированного образца растений раствором алюмокалиевых квасцов с последующим потенциометрическим определением их концентрации в суспензии или растворе с помощью ионоселективного электрода.

Ионоселективные электроды представляют собой чувствительные элементы (датчики), потенциалы которых линейно зависят от активности иона ($\log a$) в растворе. Важнейшей составной частью этих электродов является полупроницаемая мембрана – тонкая твердая или эластичная пленка, отделяющая внутренний раствор электрода от внешнего анализируемого раствора и обладающая способностью пропускать преимущественно только ионы одного определенного вида. Чувствительность метода 10 мг/дм^3 .

Подготовка растительного материала к анализу проводится согласно МУ 5048-89.

Картофель. С участка площадью до 10 га по диагонали выкапывают без выбора не менее 20 кустов, расположенных через равные промежутки. Клубни отряхивают от земли и отделяют от столонов. Из каждого куста отбирают по одному среднему и крупному клубню.

Капуста белокочанная, краснокочанная и цветная. Отбирают не менее 10 типичных кочанов, равномерно расположенных по диагонали, с каждого участка площадью 5 га. С кочанов снимают верхние кроющие листья.

Овощные корнеплоды. С участка площадью до 3 га по диагонали через равные промежутки отбирают не менее 20 корнеплодов столовой свеклы, моркови, петрушки, сельдерея, редьки, редиса.

Томаты, огурцы, баклажаны, перец сладкий. Томаты в зонах товарного производства являются многосборовой культурой, и пробы плодов для анализа собирают по достижении ими съемной зрелости.

В пробу должно войти не менее 20 типичных плодов, отобранных по диагонали с площади 3 га.

Методы отбора проб огурцов, баклажан, перца аналогичны отбору проб томатов.

Лук репчатый. Отбор проб лука репчатого проводят, когда большая часть мелких луковиц уже созрела и имеет усыхающие листья, а крупные луковицы – частично неполегшие зеленые листья. Выкапывают не менее 20 луковиц с участка до 5 га равномерно по диагонали.

Кабачки, тыква, патиссоны. Отбор проб проводят по мере созревания плодов в период массового сбора. В среднюю пробу должно войти не менее 10 типичных плодов с растений, расположенных равномерно по диагонали поля с участка до 5 га.

Листовые (зеленные овощи – лук-перо, салат, шпинат, кориандр, петрушка, сельдерей, щавель, укроп и др.). Отбор проб проводят по диагонали участка до 1 га из 20 точек массой не менее 0,5 кг через равные промежутки.

Овощные культуры защищенного грунта. Общее количество плодов в объединенной пробе должно быть для огурца короткоплодного – 35–40, для огурца длинноплодного – 20–25, для томатов – 40–50, для перца – 60–80. Общая масса объединенной пробы плодов должна составлять не менее 3 кг, для длинноплодного огурца – не менее 10 кг.

Масса объединенной пробы листовых овощей должна быть не менее 1,5 кг.

Семечковые культуры (яблоки, груши). Представительную пробу семечковых культур отбирают с участка площадью не более 2 га. С каждого четвертого дерева, проходя по диагонали участка, снимают плодосъемником по 3 плода с южной и северной стороны дерева.

Пробы к анализу готовят следующим образом:

Картофель. Клубни моют водой, вытирают чистой тканью досуха и нарезают крестообразно вдоль оси «столон-ростовая часть» на 4 равные части. От каждого клубня берут четвертую часть, отобранный материал используют для анализа.

Свекла и другие корнеплоды. Корнеплоды моют водой, вытирают чистой тканью досуха, срезают шейку и тонкий конец корня и нарезают крестообразно вдоль вертикальной оси на 4 равные части.

Доли, представляющие четвертую часть от каждого корнеплода, используют для анализа.

Капуста. Кочаны разрезают крестообразно вдоль вертикальной оси на 4 или 8 равных частей и берут соответственно по 1/4 или 1/8 части от каждого кочана в пробу для анализа. При этом отбрасывают верхние несъедобные листья и остаток кочерыжки.

Луковичные растения. Отбрасывают несъедобные части. С луковиц удаляют чешуи, срезают и отбрасывают основания корня и сухую шейку, разрезают их крестообразно вдоль вертикальной оси на 4 равные части и от каждой луковицы берут четвертую часть в пробу для анализа.

Томаты, огурцы, кабачки. Плоды моют водой, вытирают чистой тканью досуха, удаляют плодоножки и разрезают крестообразно вдоль оси на 4 равные части. От каждого плода в пробу для анализа берут по 1/4 части.

Бахчевые культуры. Плоды разрезают вдоль оси на сегменты шириной 6–8 см по окружности плода и в пробу для анализа от каждого плода берут по 2–4 сегмента с противоположных сторон таким образом, чтобы в их число попали затемненные и освещенные солнцем части. С отобранных частей плода снимают верхний слой, не употребляемый в пищу, удаляют семена.

Перец сладкий. Плоды моют водой, вытирают чистой тканью досуха, разрезают крестообразно вдоль оси на 4 равные части и берут в пробу для анализа по 1/4 части от каждого плода. При этом вырезают и отбрасывают семена и остаток плодоножки.

Зеленые овощи (салат, шпинат, капуста салатная, петрушка, щавель, сельдерей, кинза, укроп и т.д.). Обрезают и отбрасывают несъедобные части растений. Растения моют водой и подсушивают сначала между листьями фильтровальной бумаги или слоями чистой ткани, а затем на воздухе.

Яблоки, груши. Плоды моют водой, вытирают чистой тканью досуха, разрезают крестообразно вдоль оси на 4 равные части и берут в пробу для анализа по 1/4 части от каждого плода. При этом вырезают и отбрасывают остаток семенного гнезда и плодоножку.

Виноград. Ягоды винограда отделяют от веток, моют водой и сушат на листе фильтровальной бумаги.

Вегетирующие растения (злаки, однолетние и многолетние травы на сено или зеленый корм), собранные в различные фазы развития, сушат при температуре 60–65°C и измельчают. Эти виды расте-

ний и зеленные культуры можно также анализировать без предварительного высушивания. Отобранные части растений нарезают ножом на разделочной доске на кусочки. Из предварительно подготовленных проб путем квартования готовят аналитические пробы и берут навески. Масса анализируемой навески зависит от предполагаемого содержания нитратов, поэтому допускаются отклонения.

Оборудование. Образцы свежего или воздушно-сухого растительного материала; мельница лабораторная; шкаф сушильный лабораторный; гомогенизатор; весы технические и аналитические; иономер; ионоселективный электрод; электрод вспомогательный хлорсеребряный; фарфоровые ступки или чашки; химические стаканы вместимостью 100–150 см³; колбы мерные вместимостью 1 дм³, колбы конические на 150–200 см³; мерные цилиндры на 50 см³; терки; ножи; кюветы; шпатели.

Реактивы. 1%-й раствор алюмокалиевых квасцов: 10 г $\text{KA1(SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ растворяют в колбе вместимостью 1 дм³ дистиллированной водой и доводят объем до метки;

основной стандартный 0,1 М раствор KNO_3 ($p\text{CNO}_3 = 1$): 10,11 г (ГОСТ 4217) х.ч. перекристаллизованного и высушенного при температуре 100–105°C до постоянной массы нитрата калия растворяют в 1 %-м растворе алюмокалиевых квасцов в мерной колбе вместимостью 1 дм³ и доводят объем этим же раствором до метки;

0,01 М раствор KNO_3 ($p\text{CNO}_3 = 2$) готовят 10-кратным разбавлением 0,1 М раствора KNO_3 . Берут мерной колбой вместимостью 100 см³ 0,1 М раствора KNO_3 , переносят в мерную колбу на 1 дм³ и доводят объем до метки 1 %-м раствором алюмокалиевых квасцов;

0,001 М раствор KNO_3 ($p\text{CNO}_3 = 3$) готовят 10-кратным разбавлением 0,01 М раствора KNO_3 : 100 см³ 0,01 М раствора KNO_3 переносят в мерную колбу на 1 дм³ и доводят объем до метки 1 %-м раствором алюмокалиевых квасцов;

0,0001 М раствор KNO_3 ($p\text{CNO}_3 = 4$) готовят 10-кратным разбавлением 0,001 М раствора KNO_3 1 %-м раствором алюмокалиевых квасцов.

Подготовка нитратного ионоселективного и вспомогательного электродов к работе. Мембранный ионоселективный нитратный электрод и вспомогательный электрод сравнения готовят к работе в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к ним. При кратковременных промежутках между анализами мембранный нитратный электрод погружают в 0,0001 М раствор KNO_3 ($p\text{CNO}_3 = 4$); если переры-

вы в работе составляют более 1 суток, его хранят в 0,001 М растворе нитрата калия ($pCNO_3 = 3$). При длительных перерывах между анализами электрод промывают дистиллированной водой и хранят на воздухе в сухой пробирке и стакане, а перед началом работы его вымачивают в течение 1–2 ч в 0,1 М растворе KNO_3 ($pCNO_3 \sim 1$). В обоих случаях перед началом измерений ионно-селективный электрод хорошо промывают водой. Вспомогательный электрод сравнения в перерывах между исследованиями погружают в стакан с дистиллированной водой.

Проверка правильности работы электродной пары. Проверку правильности работы электродной пары следует начинать с подбора нитратного ионоселективного электрода, который обеспечивает линейность характеристики электрода в диапазоне $pCNO_3 = 1–4$ с изменением потенциала электродной пары 56 ± 2 мВ на единицу $pCNO_3$. В правильности работы электродной пары (нитратного ионоселективного электрода в паре со вспомогательным хлорсеребряным электродом) можно удостовериться с помощью стандартного образца корма, проверенного на содержание нитратов. При превышении допустимого отклонения от аттестованного значения необходимо подобрать другие пары электродов.

Ход работы. При анализе сырого растительного материала среднюю пробу образца измельчают (ножом, ножницами, теркой) до размера частиц 0,5–1 см и тщательно перемешивают. При составлении средней пробы и измельчении растений необходимо, чтобы проба была пропорционально представлена всеми частями анализируемых органов растений. Загрязненные почвой корнеплоды и клубни перед измельчением моют, остатки воды убирают чистой тканью, фильтровальной бумагой или сушат на воздухе.

1. Для анализа берут 10 г ($\pm 0,1$ г) сырого растительного материала, помещают в стакан гомогенизатора, приливают 50 см^3 1 %-го раствора алюмокалиевых квасцов $[KA1(SO_4)_2 \times 12H_2O]$ и гомогенизируют 1–3 мин в зависимости от прочности растительных тканей. Масса материала, взятого для анализа, зависит от содержания в нем нитратов и может быть увеличена до 20 г. При низком содержании нитратов навеску и объем раствора алюмокалиевых квасцов пропорционально увеличивают, выдерживая соотношение 1 : 5.

2. Затем суспензию переливают в химический стакан, помещают в нее ионоселективный электрод и электрод сравнения и определяют концентрацию нитратов. При отсутствии гомогенизатора навеску

растительного материала тщательно растирают с чистым песком в фарфоровой ступке или чашке до однородной массы (кашицы) и переносят, смывая растительные остатки 1 %-м раствором, в коническую колбу на 150 см³. Содержимое колбы закрывают пробкой, взбалтывают в течение 5–10 мин, после чего в суспензии определяют концентрацию нитратов. Если предварительно готовят мезгу (пасту) овощных, плодовых и ягодных проб, то навеску мезги массой 10 г помещают в коническую колбу вместимостью 150–200 см³, приливают 50 см³ 1 %-го раствора алюмокалиевых квасцов, закрывают колбу пробкой и встряхивают на ротаторе в течение 5 мин, а затем в суспензии определяют нитраты.

При анализе сухого растительного материала (сена, соломы, комбикорма и др.) среднюю пробу предварительно хорошо измельчают на лабораторной мельнице до размера частиц 0,5–1 мм. Для анализа берут навеску 1–2 г ($\pm 0,01$ г), переносят в коническую колбу Эрленмейера на 150–200 см³, приливают 50 см³ 1 %-го раствора алюмокалиевых квасцов, закрывают пробкой и встряхивают на ротаторе в течение 5–10 мин. В полученной суспензии определяют концентрацию нитратов.

Растения семейства капустных (крестоцветных), маревых различаются, как правило, повышенным содержанием нитратов (0,5–5 г/кг сырой массы), поэтому может возникнуть необходимость разбавления суспензии. При содержании нитратов 1000–3000 мг/кг ($pCNO_3 > 2,5$) суспензию фильтруют и разбавляют 1 %-м раствором алюмокалиевых квасцов в 5 раз (8 см³ фильтрата + 32 см³ раствора квасцов). При более высоком их содержании (3000–6000 мг/кг, $pCNO_3 < 2,5$) разбавляют в 10 раз (4 см³ фильтрата + 36 см³ раствора квасцов). Разбавление может быть иным, важно учитывать его степень. Концентрацию нитратов в суспензии или фильтрате измеряют в единицах показателя степени $pCNO_3$, соответствующей отрицательному десятичному логарифму концентрации (активности) нитрат-ионов в растворе

$$CNO_3 = -\lg CNO_3.$$

Шкалу иономера предварительно градуируют в единицах $pCNO_3$ или милливольтгах (ЭДС), используя приготовленные эталонные растворы с известной концентрацией нитратов. При построении градуировочного графика на оси абсцисс (по горизонтали) откладывают концентрацию нитратов в растворе ($pCNO_3$), а на оси ординат (по

вертикали) – соответствующую величину показаний электродной пары (ионоселективного и электрода сравнения) иономера (ЭДС) в мВ. Концентрацию нитратов в анализируемой пробе определяют (после измерения ЭДС помещенных в раствор электродов) непосредственно по шкале прибора, отградуированного в единицах $pCNO_3$ или по построенному градуировочному графику. Перед измерением электроды каждый раз ополаскивают водой и выдерживают в ней 1–2 мин.

Измерение концентрации нитратов в растениях в единицах $pCNO_3$ по шкале прибора

Перед измерением концентрации нитратов в $pCNO_3$ прибор после прогрева настраивают в режиме «рХ» по 0,01 М и 0,0001 М растворам KNO_3 с $pCNO_3$, равным соответственно 2 и 4. В этом диапазоне концентраций соблюдается линейность работы селективных электродов. Для проверки настройки прибора используют раствор с $pCNO_3$, равным 3 (концентрация $NO_3 = 0,001$ моль/дм³). При хорошей работе прибора отклонение значений $pCNO_3$ от заданного не должно превышать 0,02 единицы. После градуировки прибора электроды ополаскивают дистиллированной водой, остатки воды с их поверхности удаляют фильтровальной бумагой и погружают в анализируемый раствор. Показания прибора берут через 1–2 мин после стабилизации положения стрелки или цифрового индикатора иономера.

Перед измерением очередного раствора электроды каждый раз ополаскивают в стакане с дистиллированной водой и промокают фильтровальной бумагой. На показания прибора существенно влияет температура, поэтому испытуемые растворы и растворы сравнения должны анализироваться при одинаковой температуре. Проверку прибора осуществляют по эталонным растворам и проводят через каждые 1,5–2 ч работы, используя растворы сравнения.

Содержание нитратов (мг/кг) определяют по приложению 3, составленным для растительного материала с разным содержанием влаги: для сухого материала (сено, комбикорм); растительных проб, содержащих 70–80 % воды (корнеплоды, картофель) и материала, содержащего 80–90 % воды (арбуз, дыня, капуста, томат).

Измерение концентрации нитратов в милливольтгах. При работе в этом режиме тумблер ионометра «Род работы» ставят в положение «мВ» и после 20 мин прогрева прибора измеряют ЭДС в милливольтгах эталонных растворов с известной концентрацией нитратов, начиная измерение с меньшей концентрации (0,0001 М NO_3).

По результатам измерения ЭДС строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию раствора, выраженную в ед. $p\text{CNO}_3$, а на оси ординат – соответствующее ионоселективные нитратные электроды имеют линейную функцию в диапазоне от 4 до 1 ед. $p\text{CNO}_3$ (10^{-4} - 10^{-1} моль/дм³ NO_3) с градиентом ЭДС на ед. $p\text{CNO}_3$, равным 56–58 мВ. Поэтому за пределами этих значений концентрации необходимо разбавлять растворы или брать большую навеску для анализа. Концентрацию нитратов анализируемого раствора в ед. $p\text{CNO}_3$ находят по градуировочному графику, определив его ЭДС в мВ.

Концентрации:

0,1 моль/дм³ ($p\text{CNO}_3 = 1$);

0,01 моль/дм³ ($p\text{CNO}_3 = 2$);

0,001 моль/дм³ ($p\text{CNO}_3 = 3$);

0,0001 моль/дм³ ($p\text{CNO}_3 = 4$).

По оси ординат – ЭДС в мВ калибровочного графика находят значения $p\text{CNO}_3$ и с помощью приложения 4 определяют содержание нитратов в мг/кг продукции. При переводе величин $p\text{CNO}_3$ в массовую долю нитратов в растительном материале необходимо учитывать влажность образца, взятого для анализа, и соотношение массы пробы и объема экстрагирующего раствора.

Полученное значение разности потенциалов записывают. Все операции повторяют для остальных градуировочных растворов. Результаты записывают в таблицу 14.

Таблица 14 – Результаты потенциометрических измерений

Градуировочный раствор	Вариант			
	1	2	3	4
C (NO_3^-), моль/л				
$p\text{NO}_3$				
E, мВ				

По данным таблицы 14 строят градуировочный график в координатах E – $p\text{NO}_3$.

3. Определяя массу нитратов в анализируемом растворе, анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл. Затем его разбавляют до метки мерной колбы выбранным фоновым раствором и перемешивают. Электроды обязательно промывают дистиллированной водой. Анализируемый раствор заливают в стакан для

измерения. Проводят измерение разности потенциалов ($E_{\text{пробы}}$, мВ) аналогично тому, как это выполнялось для градуировочных растворов. Используя измеренное значение E пробы, по градуировочному графику находят величину pNO_3 для анализируемого раствора. Рассчитывают молярную концентрацию нитрат-иона в анализируемом растворе $C(NO_3^-)$, моль/л (2.2), а затем массу нитратов ($m(NO_3^-)$, мг)

$$C(NO_3^-) = 10^{-pNO_3};$$

$$m(NO_3^-) = C(NO_3^-) \cdot M(NO_3^-) \cdot V_{\text{мерн. колбы}}$$

где $M(NO_3^-)$ – молярная масса NO_3^- , г/ моль; $V_{\text{мерн. колбы}}$ – объем мерной колбы, мл.

4. Содержание работы:

а) результаты определений занесите в таблицу 14;

б) рассчитайте молярную концентрацию N- NO_3 , а далее массу нитратов в анализируемом растворе;

в) дайте оценку содержания нитратного азота в растительной продукции, используя оценочную шкалу (прил. 5). Объясните изменения в распределении N- NO_3 в различных органах исследуемых культур. Предложите мероприятия, снижающие накопление нитратов в растениеводческой продукции;

г) сделайте выводы и защитите работу.

Вопросы для защиты работы № 5

1. В чем суть прямых потенциометрических измерений?

2. Какие электроды используются для измерения разности потенциалов при определении концентрации нитрат-иона? Каково назначение каждого из этих электродов?

3. Устройство и принцип работы нитрат-селективного электрода. К какому типу электродов он относится?

4. Дайте определение термину «электрохимия».

5. Как классифицируются вещества по своей способности проводить электрический ток?

6. Дайте определение «электрической проводимости». Какие виды электрической проводимости вам известны?

7. Назовите виды электрической проводимости, их определения, размерности, взаимосвязь.

8. Объясните, в чем причина негативного влияния нитратов на качество растениеводческой продукции.

9. Приведите ПДК содержания нитратов в сельскохозяйственной продукции.

10. Назовите принцип метода определения нитратного азота.

11. Объясните принцип построения калибровочной кривой и определение по ней нитратного азота.

12. Какие кондуктометрические методы вам известны?

13. Опишите устройство и принципы работы кондуктометра.

14. Какими бывают кондуктометрические электроды? Для чего они используются?

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Какой из перечисленных электродов относится к электродам второго рода?

- а) Платиновый.
- б) Каломельный.
- в) Серебряный.
- г) Стеклянный.

2. На межфазных границах каких электродов протекают ионообменные процессы?

- а) Инертных.
- б) Мембранных.
- в) Первого рода.
- г) Второго рода.
- д) Третьего рода.

3. Какому из перечисленных электродов присуще свойство обратимости потенциала относительно собственных ионов в растворе?

- а) Алюминиевый.
- б) Свинцовый.
- в) Хромовый.
- г) Платиновый.

4. Металлооксидные электроды являются разновидностью электродов:

- а) первого рода;
- б) второго рода;

в) третьего рода;
г) эти электроды выделяют в особую группу индикаторных электродов.

5. В ионометрии наклон градуировочного графика зависит:

- а) от концентрации потенциопределяющего иона;
- б) заряда потенциопределяющего иона;
- в) скорости обмена электронами;
- г) стандартного электродного потенциала.

6. Для измерения рН наиболее часто применяют индикаторный электрод:

- а) хингидронный;
- б) водородный;
- в) стеклянный;
- г) сурьмяный.

7. В основу прямой потенциометрии ионометрии положена зависимость ... потенциала индикаторного электрода от концентрации потенциопределяющих ионов:

- а) тока от концентрации;
- б) тока от потенциала;
- в) потенциала индикаторного электрода от активности потенциопределяющих ионов.

8. При погружении стеклянного электрода в исследуемый раствор происходит:

- а) перенос электронов;
- б) необменная сорбция ионов Н;
- в) ассоциация силанольных групп.

9. В каких реакциях стеклянный электрод служит индикаторным электродом?

- а) Окисления-восстановления.
- б) Комплексообразования.
- в) Нейтрализации.
- г) Осаждения.

10. Какой (какие) из перечисленных условий является (являются) обязательными при проведении прямых потенциометрических измерений?

- а) Постоянство температуры.
- б) Оптимальное значение рН раствора.

- в) Максимальная электропроводность, минимальное омическое сопротивление) раствора.
- г) Оптимальный состав анализируемого раствора с учетом
- д) Селективности электрода.
- е) Наличие вспомогательного электрода.
- ж) Все перечисленные условия.

11. В прямой потенциометрии (ионометрии) наиболее часто для определения концентрации анализируемого вещества используют методы:

- а) градуировочного графика;
- б) стандартных добавок;
- в) двойных добавок;
- г) стандартного удаления.

12. Какой из перечисленных факторов не влияет на величину скачка потенциала при потенциометрическом титровании по реакции осаждения?

- а) Скорость титрования.
- б) Величина произведения растворимости осадка.
- в) Растворимость осадка.
- г) Концентрации растворов.

13. Для потенциометрической индикации точки эквивалентности необходимо:

- а) чтобы в области КТТ потенциал индикаторного электрода изменялся плавно;
- б) в области КТТ потенциал индикаторного электрода описывался законом эквивалентов;
- в) в области КТТ потенциал индикаторного электрода изменялся скачкообразно;
- г) до области КТТ потенциал индикаторного электрода изменялся скачкообразно, а затем плавно.

14. В методе потенциометрического осадительного титрования скачок титрования будет тем больше:

- а) чем больше произведение растворимости образующегося осадка;
- б) больше стандартный электродный потенциал индикаторного электрода;
- в) меньше произведение растворимости образующегося осадка;

г) меньше стандартный электродный потенциал индикаторного электрода.

15. рН-метр калибруют по стандартным буферным растворам для ... коррекции нуля:

- а) термокомпенсации;
- б) снижения влияния потенциала жидкостных контактов и потенциала асимметрии стеклянного электрода;
- в) снижения влияния мешающего воздействия на потенциал;
- г) стеклянного электрода посторонних ионов, присутствующих в растворе.

16. Ячейка для измерения рН содержит электродов сравнения:

- а) ни одного;
- б) один;
- в) два;
- г) три.

17. В классической полярографии ток, непосредственно связанный со стадией электропревращения определяемого вещества на поверхности индикаторного электрода называется током:

- а) емкостным;
- б) фарадеевским;
- в) миграционным;
- г) поляризующим.

18. Понятие деполяризатор означает вещество:

- а) способное к обратимому электропревращению на поверхности индикаторного электрода;
- б) вводимое в анализируемый раствор для предотвращения поляризации индикаторного электрода;
- в) которое вводят в анализируемый раствор для устранения «паразитных» токов емкостного, миграционного);
- в) обладающее способностью снижать омическое сопротивление раствора в электрохимической ячейке.

19. Какое (какие) из перечисленных требований, предъявляемых к индикаторному электроду в вольтамперометрии, является необходимым/и?

- а) Площадь рабочей поверхности электрода должна быть строго постоянной.

б) Площадь рабочей поверхности электрода должна быть намного больше, чем у вспомогательного электрода.

в) Площадь рабочей поверхности электрода должна быть намного меньше, чем у вспомогательного электрода.

г) Плотность тока на вспомогательном электроде должна быть пренебрежимо мала по сравнению с индикаторным электродом.

20. Какой параметр используется в качественном полярографическом анализе?

а) Предельный диффузионный ток.

б) Потенциал полуволны.

в) Потенциал начала реакции.

г) Миграционный ток.

21. В основе определения вещества методом классической полярографии лежит положение о том, что значение:

а) предельного тока пропорционально концентрации деполяризатора в растворе;

б) предельного тока пропорционально периоду капания ртути в степени $1/6$;

в) предельного тока пропорционально числу электронов, участвующих в электродной реакции;

г) предельного тока складывается из диффузионной и миграционной составляющих.

22. Как предельный диффузионный ток зависит от концентрации деполяризатора?

а) Линейно.

б) Логарифмически.

в) Экспоненциально.

г) Линейно до достижения концентрационной поляризации.

23. При количественном определении вещества на полярограмме определяют:

а) потенциал полуволны;

б) высоту полуволны;

в) потенциал начала восстановления;

г) высоту волны.

24. Что означает понятие поляризации электрода?

а) Электрод перестает реагировать на концентрацию потенциалопределяющих ионов в растворе.

б) Отклонение потенциала электрода от равновесного значения при прохождении через него электрического тока.

в) Электрод сохраняет постоянное значение потенциала независимо от величины проходящего через него электрического тока.

г) Потенциал электрода линейно зависит от величины проходящего через него электрического тока.

25. В классической полярографии на потенциал полуволны обратимо восстанавливающегося вещества не влияет:

а) концентрация фона;

б) концентрация деполяризатора;

в) состав фона;

г) материал индикаторного электрода.

26. При идентификации одного или нескольких ионов на вольт-амперограмме следует определить:

а) потенциал начала восстановления;

б) потенциал полуволны;

в) высоту волны;

г) высоту полуволны.

27. Какой рабочий (индикаторный) электрод целесообразно применять в амперометрическом титровании?

а) Стеклянный.

б) Хингидронный.

в) Ртутный капающий.

г) Платиновый вращающийся (вибрирующий).

28. В чем особенность амперометрического титрования с электроактивным индикатором?

а) Титрование более точно.

б) Особых преимуществ нет.

в) Можно проводить титрование при более положительных потенциалах.

г) Титруемый ион, продукт реакции и титрант могут быть неэлектроактивными компонентами.

29. В чем преимущество амперометрического титрования?

а) Особых преимуществ нет.

б) Можно титровать мутные и окрашенные растворы.

в) Нет необходимости добавлять титрант малыми порциями вблизи точки эквивалентности.

г) Между аналитическим сигналом и объемом титранта существует линейная зависимость.

30. При быстром протекании электродной реакции в вольтамперометрии сила тока определяется скоростью подвода реагирующих частиц к поверхности электрода. Если скорость разряда частиц выше, чем скорость их поступления к электроду, приэлектродный слой обедняется и возникает:

- а) концентрационная поляризация;
- б) химическая поляризация;
- в) поляризация перехода;
- в) перенапряжение;
- г) емкостная поляризация.

31. От какого (каких) фактора (-ов) зависит коэффициент диффузии?

- а) От концентрации деполяризатора.
- б) Природы деполяризатора.
- в) Температуры.
- г) Химического состава материала индикаторного электрода.
- д) Степени поляризации индикаторного электрода.

32. В основу прямой кулонометрии положено:

- а) измерение электродного потенциала в ходе электролиза;
- б) измерение массы вещества, подвергающегося электрохимическому превращению;
- в) определение количества электричества, затрачиваемого на электрохимическое;
- г) превращение вещества;
- д) контроль всех трех факторов.

33. Метод прямой кулонометрии пригоден для определения веществ:

- а) только электроактивных;
- б) только электронеактивных;
- в) электроактивных и электронеактивных;
- г) только тех, которые вступают в реакцию с материалом рабочего электрода.

34. При электролизе водного раствора соли значение pH в приэлектродном пространстве одного из электродов возросло. Раствор какой соли подвергся гидролизу?

- а) CuCl_2 .
- б) KCl .
- в) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.
- г) AgSO_4 .

35. В чем отличие кулонометрического титрования от других типов титрования?

- а) При титровании нет необходимости измерять объем титранта.
- б) Нельзя применять прямое титрование.
- в) Реагент образуется в результате электродной реакции.
- г) Можно сразу прибавить весь объем титранта.

36. Почему при кулонометрическом титровании катодная и анодная части электролитической ячейки должны быть разделены полупроницаемой перегородкой или электролитическим мостиком?

- а) Для исключения влияния посторонних ионов.
- б) Получения более точных результатов.
- в) Чтобы исключить частичный расход титранта на реакцию с добавленным индифферентным буфером насыщ. KCl , K_2SO_4).
- г) Для исключения взаимодействия между ионами, полученными при электрохимической реакции генерирования титранта.

37. Почему при прямых и косвенных кулонометрических измерениях необходим 100 %-й выход по току?

- а) Для получения более точных результатов.
- б) Исключения влияния посторонних веществ.
- в) Обеспечения 100% КПД в электрохимической ячейке.
- г) Чтобы при количественных расчетах можно было использовать закон Фарадея.

38. В основу кулонометрического титрования положено:

- а) соответствие потенциала одного из электродов ячейки потенциалу окисления;
- б) восстановление вещества, присутствующего в растворе;
- в) способность вещества к электрохимическому превращению на поверхности твердого электрода;
- г) соответствие между количеством электричества, прошедшего через ячейку, и количеством электрогенерируемого реагента.

39. Отличительное преимущество кулонометрического титрования перед амперометрическим заключается:

- а) в простоте и доступности аппаратуры;
- б) высокой чувствительности и более широком круге реакций экспрессности;
- в) отсутствии необходимости приготовления стандартных растворов;
- г) возможности использования неустойчивых реагентов и высокой точности.

40. Что является аналитическим стандартом в кулонометрии?

- а) Постоянная Фарадея.
- б) Количество электричества.
- в) Интегральная сила тока.
- г) Электрохимический эквивалент.

41. Ячейка для кулонометрического титрования соляной кислоты содержит:

- а) два генераторных электрода и стеклянный электрод;
- б) генераторный электрод, вспомогательный электрод и стеклянный электрод;
- в) генераторный электрод и два вспомогательных электрода;
- г) два генераторных электрода, вспомогательный и стеклянный электроды;
- д) генераторный электрод, два вспомогательных и стеклянный электрод.

42. В каком из перечисленных ниже вариантов кулонометрического анализа наиболее целесообразно использовать ячейку, схема которой представлена на рисунке?

- а) В прямой потенциостатической кулонометрии.
- б) Прямой гальваностатической кулонометрии.
- в) Методом кулонометрического титрования.
- г) Косвенных кулонометрических методах.

43. Метод гальваностатической кулонометрии наиболее часто реализуется в варианте:

- а) кулонометрического титрования;
- б) прямой кулонометрии;
- в) кулонометрии при контролируемом потенциале;
- в) гальванозависимой кулонометрии.

44. В кулонометрии при контролируемом потенциале массу определяемого вещества находят по количеству электричества, затраченного на электролиз. Это возможно:

- а) если известна стехиометрия электродной реакции;
- б) реакция на электроде протекает при выходе по току, близком к 100 %;
- в) отсутствуют побочные реакции;
- г) определяемый компонент имеет достаточно низкий потенциал ионизации;
- д) электродная реакция протекает без поляризации индикаторного электрода.

6. ХРОМАТОГРАФИЯ

С необходимостью разделения смеси веществ на составляющие ее компоненты приходится сталкиваться как химику-синтетику, химику-аналитику, так и технологу, геологу, физику, биологу и многим другим специалистам. Особое значение разделение смесей веществ имеет в последние десятилетия в связи с проблемой получения сверхчистых веществ. Хроматографические методы анализа помогают облегчить работу во многих областях науки и существенно повысить качество проводимых анализов. В последнее время хроматография широко используется и как метод научного исследования, например, для изучения свойств сложных смесей веществ, в частности, растворов.

Хроматография (от греч. *chroma*, родительный падеж *chromatos* – цвет, краска) – физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении компонентов смеси между двумя фазами – неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную фазу. Хроматографический анализ является критерием однородности вещества: если каким-либо хроматографическим способом анализируемое вещество не разделилось, то его считают чистым, однородным (без примесей).

Метод впервые был применен для разделения окрашенных растительных пигментов – хлорфиллинов русским ученым М.С. Цветом.

Принципиальным отличием хроматографических методов от других физико-химических методов анализа является возможность разделения близких по свойствам веществ. После разделения компоненты анализируемой смеси можно идентифицировать (установить природу) и количественно определять (массу, концентрацию) любыми химическими, физическими и физико-химическими методами. Широкое распространение хроматографические методы получили благодаря эффективности, простоте эксперимента, селективности, скорости, возможности автоматизации в сочетании с другими физико-химическими методами. Отличительная особенность хроматографических методов – их универсальность, т.е. возможность использования для разделения и определения твердых, жидких и газообразных неорганических и органических соединений в широком интервале концентраций.

Ценность хроматографических методов состоит в том, что они позволяют эффективно проводить разделение соединений с близки-

ми свойствами. Хроматография дает возможность проводить качественный и количественный анализ исследуемых объектов, изучать физико-химические свойства веществ, осуществлять контроль и автоматическое регулирование технологических процессов. В последнее время хроматография – один из основных методов контроля окружающей среды.

Хроматографические методы разделения веществ основаны на сорбционных процессах. Под сорбцией понимают поглощение газов, паров или растворенных веществ сорбентами – твердыми или жидкими поглотителями. Сорбция – общее понятие, которое включает в себя адсорбцию (поглощение на поверхности фазы) и абсорбцию (поглощение в объеме фазы).

Сущность всех методов хроматографии состоит в том, что разделяемые вещества перемещаются через слой неподвижного сорбента (неподвижной фазы) вместе с подвижной фазой (жидкой или газообразной) с разной скоростью благодаря их различной сорбционной способности. В процессе хроматографирования много раз повторяются процессы сорбции и десорбции компонентов в новых слоях сорбента, что обеспечивает высокую эффективность разделения. Таким образом, хроматография – это динамический сорбционный способ разделения смесей, основанный на распределении вещества между двумя фазами, одна из которых подвижна, а другая – неподвижна, и связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов. Любой сорбционный процесс характеризуется константой распределения (K_p), которая представляет собой отношение равновесной концентрации вещества в неподвижной фазе (c_1) к его концентрации в подвижной фазе (c_2).

Константа распределения зависит от природы определяемого вещества, природы подвижной и неподвижной фаз, температуры, pH, концентрации, ионной силы раствора (в случае жидкостной хроматографии).

6.1. Классификация хроматографических методов

В зависимости от природы взаимодействия, обуславливающего распределение компонентов между подвижной (элюентом) и неподвижной фазой, различают следующие основные виды хроматографии – адсорбционную, распределительную, ионообменную, эксклюзионную (молекулярно-ситовую) и осадочную.

Адсорбционная хроматография основана на различии сорбционной способности разделяемых веществ адсорбентом (твердое тело с развитой поверхностью); *распределительная* хроматография – на разной растворимости компонентов смеси в неподвижной фазе (высококипящая жидкость, нанесенная на твердый макропористый носитель) и элюенте; *ионообменная* хроматография – на различии констант ионообменного равновесия между неподвижной фазой (иононитом) и компонентами разделяемой смеси; *эксклюзионная* (молекулярно-ситовая) хроматография – на разной проницаемости молекул компонентов в неподвижную фазу (высокопористый неионогенный гель). *Осадочная* хроматография основана на различной способности разделяемых компонентов выпадать в осадок на твердой неподвижной фазе. В соответствии с агрегатным состоянием элюента различают хроматографии:

- газовую ГХ (GC)
- жидкостную ВЭЖХ (HPLC).

Газовая хроматография ГХ (GC) применяется для разделения газов, определения примесей вредных веществ в воздухе, воде, почве, промышленных продуктах; определения состава продуктов основного органического и нефтехимического синтеза, выхлопных газов, лекарственных препаратов, а также в криминалистике и т.д.

Жидкостная хроматография ВЭЖХ (HPLC) используется для анализа, разделения и очистки синтетических полимеров, лекарственных препаратов, детергентов, белков, гормонов и других биологически важных соединений. Использование высокочувствительных детекторов позволяет работать с очень малыми количествами веществ (10–11–10–9 г), что исключительно важно в биологических исследованиях.

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы газовая хроматография ГХ (GC) бывает газо-адсорбционной (неподвижная фаза – твердый адсорбент) и газожидкостной (неподвижная фаза – жидкость), а жидкостная хроматография – жидкостно-адсорбционной (или твердо-жидкостной) и жидкостно-жидкостной.

Различают колоночную и плоскостную хроматографию. В колоночной хроматографии сорбентом заполняют специальные трубки – колонки, а подвижная фаза движется внутри колонки благодаря перепаду давления. Разновидность колоночной хроматографии – капиллярная, когда тонкий слой сорбента наносится на внутренние стенки капиллярной трубки.

Плоскостная (планарная) хроматография подразделяется на тонкослойную и бумажную хроматографию.

В тонкослойной хроматографии тонкий слой гранулированного сорбента, или пористая пленка, наносится на стеклянную или металлическую пластинку. В случае бумажной хроматографии используют специальную хроматографическую бумагу. Тонкослойная (ТСХ) и бумажная хроматография используются для анализа жиров, углеводов, белков и других природных веществ и неорганических соединений.

Ряд видов хроматографии осуществляется с помощью приборов, называемых хроматографами, в большинстве из которых реализуется проявительный вариант хроматографии.

Хроматографы используют для анализа и препаративного разделения смесей веществ. При анализе разделенные в хроматографической колонке вещества вместе с элюентом попадают в установленное на выходе из колонки специальное устройство – детектор, регистрирующее их концентрации во времени. Полученную в результате этого выходную кривую называют хроматограммой. Для качественного хроматографического анализа определяют время от момента ввода пробы до выхода каждого компонента из колонки при данной температуре и использовании определенного элюента. Для количественного анализа определяют высоты или площади хроматографических пиков с учетом коэффициентов чувствительности используемого детектирующего устройства к анализируемым веществам.

Хроматографию широко применяют в лабораториях и промышленности для качественного и количественного анализа многокомпонентных систем, контроля производства, особенно в связи с автоматизацией многих процессов, а также для препаративного выделения индивидуальных веществ (например, благородных металлов), разделения редких и рассеянных элементов.

В некоторых случаях для идентификации веществ используют хроматографию в сочетании с другими физико-химическими и физическими методами, например, с масс-спектрометрией, ИК-спектроскопией, УФ-спектроскопией. Для расшифровки хроматограмм и выбора условий опыта применяют ЭВМ.

6.2. Теоретические основы газовой хроматографии

Газовая хроматография – хроматографический метод анализа, в котором в качестве подвижной фазы применяются газ или пар. Это –

один из самых современных методов многокомпонентного анализа. Отличительные черты – быстрота, высокая точность, чувствительность, автоматизация.

В газо-адсорбционной хроматографии распределение веществ между неподвижной и подвижной фазами определяется процессом адсорбции. В качестве адсорбентов используют: активные угли, силикагели, пористое стекло, оксид алюминия, пористые полимеры, макропористые силикагели.

Наиболее широко метод газо-адсорбционной хроматографии применяют для анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов, разделения O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 на глинистых адсорбентах, разделения гидридов металлов (Ge , As , Sn , Sb) на сорбентах-порапаках.

В газо-жидкостной хроматографии механизм распределения компонентов между носителем и неподвижной жидкой фазой основан на растворении их в жидкой фазе. Правильный выбор неподвижной жидкой фазы обеспечивает селективность колонки. Фаза должна быть хорошим растворителем для компонентов смеси, нелетучей, химически инертной, обладать небольшой вязкостью. При нанесении на носитель фаза должна образовывать равномерную пленку, прочно-связанную с носителем. Различают жидкие фазы трех типов: неполярные, умеренно полярные и полярные.

В качестве газа-носителя обычно применяют аргон, гелий, азот, водород, воздух. Выбор газа зависит от типа детектора и некоторых других причин. Чем больше относительная молекулярная масса газа-носителя, тем выше качество разделения компонентов анализируемой смеси (благодаря уменьшению их диффузии). Газы с меньшей молекулярной массой обеспечивают лучшую чувствительность детекторов по теплопроводности. Наибольшая эффективность хроматографической колонки достигается при постоянной скорости потока газа-носителя. Обычно используются скорости потоков 75–100 мл/мин для колонок с внешним диаметром 6 мм и 25–50 мл/мин для колонок с внешним диаметром 3 мм. Скорость газа-носителя определяется вмонтированными в прибор ротаметрами. Для обеспечения устойчивости газового потока приборы снабжаются стабилизаторами давления. Газы для хроматографии должны быть тщательно осушены, так как вода снижает точность определения. Другие примеси практически не влияют на удерживаемые объемы, но ухудшают стабильность показаний и чувствительность детекторов.

Разделение в хроматографии основано на различной сорбционной способности анализируемых соединений. Различие в сорбционной способности в конечном итоге определяется различием межмолекулярных взаимодействий вещество – сорбент. Если соединение не сорбируется, то оно не удерживается сорбентом в колонке и будет выходить из колонки со скоростью потока газа-носителя. Если же вещества сорбируются, то они удержатся в колонке. Чем сильнее сорбция соединения, тем дольше оно будет удерживаться в колонке.

Принципиальная схема газового хроматографа

В аналитических хроматографах используют проявительный вариант хроматографии, в этом случае газ-носитель непрерывно продувается через хроматографическую колонку. Расход газа-носителя создается за счет перепада давления на входе и выходе колонки.

Схема современного газового хроматографа изображена на рисунке 33. Для создания перепада давления через колонку хроматограф подсоединяют к источнику со сжатым газом 1. Это могут быть баллон или лабораторная линия со сжатым газом. Через колонку поток газа-носителя должен проходить с постоянной и определенной скоростью, поэтому на входе в колонку на линии газа-носителя устанавливают регулятор и стабилизатор расхода газа-носителя 2 и измеритель расхода газа 3. Если газ-носитель загрязнен нежелательными примесями, устанавливается еще фильтр 4.

Таким образом, на входе в колонку подключается ряд устройств, часто объединяемых в один блок (блок подготовки газа). Назначение этого блока – установка, стабилизация, измерение и очистка потока газа-носителя. Перед входом в колонку устанавливают устройство для ввода анализируемой пробы в колонку – дозатор-испаритель 5. Обычно анализируемую пробу вводят микрошприцем 8 через термостойкое резиновое уплотнение в дозаторе. Газовые пробы вводят дозирующим краном.

Анализируемая проба, введенная в дозатор, захватывается потоком газа-носителя и направляется в хроматографическую колонку 6. Если анализируемая проба – жидкость, то она предварительно переходит в дозаторе-испарителе в парообразное состояние. За счет различной способности к сорбции компоненты смеси будут с разной скоростью продвигаться по колонке. Вещества, которые сорбируются слабо, будут продвигаться по колонке с большей скоростью и выхо-

дуть первыми. Вещества с большой сорбцией будут продвигаться по колонке медленнее. Если выбран селективный сорбент и подобраны оптимальные условия, то на выходе колонки компоненты смеси будут полностью разделены. Детектор 11 регистрирует присутствие разделенных компонентов в газе-носителе. Эти сигналы в случае необходимости усиливаются (усилитель 13) и регистрируются на шкале вторичного самопишущего прибора 14 или на мониторе компьютера в виде выходных кривых с пиками. Для обеспечения стабильного режима работы детектора используют блок питания детектора 12.

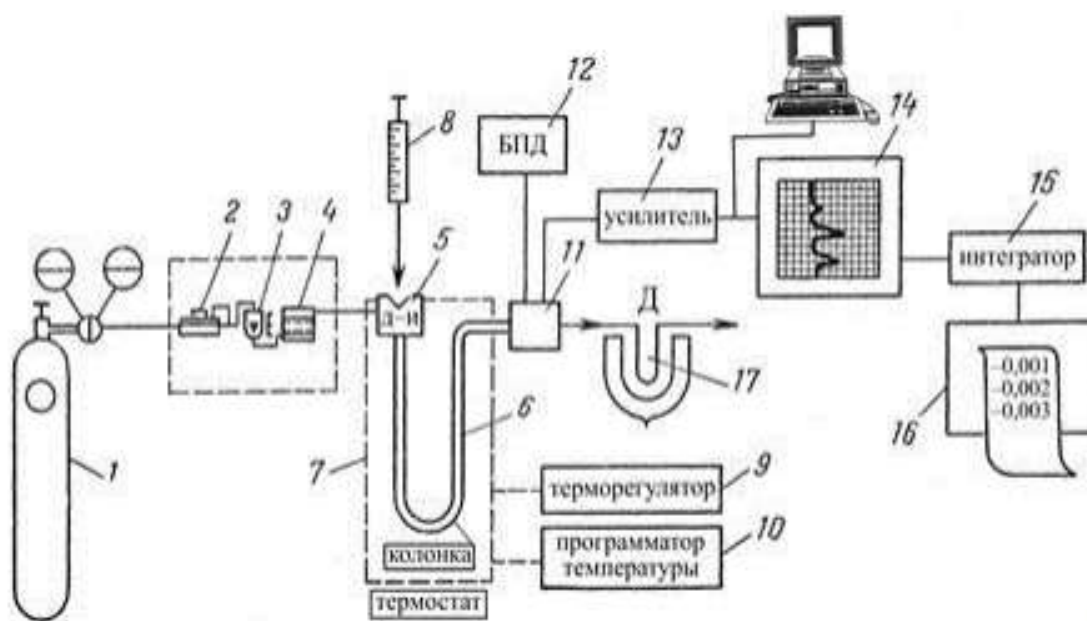


Рис. 33. Схема газового хроматографа: 1 – баллон с газом-носителем; 2 – стабилизатор расхода газа-носителя; 3 – измеритель расхода газа; 4 – фильтр; 5 – дозатор-испаритель; 6 – хроматографическая колонка; 7 – термостат; 8 – микрошприц; 9 – терморегулятор; 10 – программатор температуры; 11 – детектор; 12 – блок питания детектора; 13 – усилитель сигналов; 14 – самопишущий прибор; 15 – интегратор; 16 – принтер

Сорбционная способность веществ зависит от температуры. Для исключения влияния колебания температуры на результаты разделения колонку помещают в специальную камеру-термостат, температура которой устанавливается и поддерживается терморегулятором 9. В случае необходимости температура колонки в процессе разделения может изменяться по определенной программе с помощью блока программирования температуры 10. Высота или площадь пика пропорциональны количеству или концентрации компонента в смеси. Площадь пика может быть измерена с помощью электронного инте-

гратора 15 или любого другого устройства с теми же функциями. Значения площадей пиков могут быть распечатаны с помощью принтера. Таким образом, перед хроматографическим анализом необходимо провести следующие операции на приборе:

- открыть вентиль баллона со сжатым газом и установить по манометру или специальному измерителю определенный расход газа-носителя;

- включить питание детектора;

- установить необходимую температуру в термостате колонок;

- включить самопишущий прибор, интегратор или компьютер;

- после выхода прибора на устойчивый режим (через 30–60 мин) микрошприцем отобрать и ввести в дозатор-испаритель анализируемую пробу.

Все дальнейшие операции проходят без участия оператора: компоненты пробы разделяются на колонке, регистрируются в детекторе, записываются, рассчитываются площади пиков. В случае применения компьютера с принтером можно сразу получить полный протокол – хроматограмму с распечатанной рядом таблицей концентраций разделенных компонентов.

6.2.1. Основные узлы приборов для хроматографического анализа

Независимо от сложности устройства основными узлами хроматографической установки являются:

- устройство для ввода проб с дозатором;

- хроматографическая колонка, помещенная в термостат;

- детектор.

Устройство для ввода проб в хроматограф представляет собой стальной цилиндр с каналом, закрытым резиновой прокладкой. Анализируемую пробу вводят в прибор с помощью микрошприца, протыкая иглой слой резины (рис. 34.).

Дозатор – устройство для точного количественного отбора пробы и введения ее в хроматографическую колонку. Основные требования к дозатору:

- воспроизводимость размера пробы;

- постоянство условий введения пробы в колонку;

- введение пробы не должно вызывать резкого изменения условий работы колонки и других узлов хроматографа;

– поверхность дозатора не должна обладать адсорбционной и каталитической активностью по отношению к анализируемой смеси.



Рис. 34. Микрошприц

Устройство нагревают с помощью электрической спирали, чтобы проба после введения в хроматограф мгновенно испарялась. Пары, подхваченные газом-носителем, начинают свое движение по колонке. После извлечения иглы резина «самоуплотняется», сохраняя тем самым герметичность прибора. Газовые пробы вводят с помощью другого устройства, представляющего собой двойной кран с трубкой-дозатором определенного объема. Краны могут быть 6-, 8-, 10- и даже 14-ходовые. Сначала при одном положении крана через трубку продувают в атмосферу анализируемую газовую смесь. Затем поворотом крана перекрывают концы трубки-дозатора и дальнейшим поворотом вводят ее в поток газа-носителя (рис. 35).

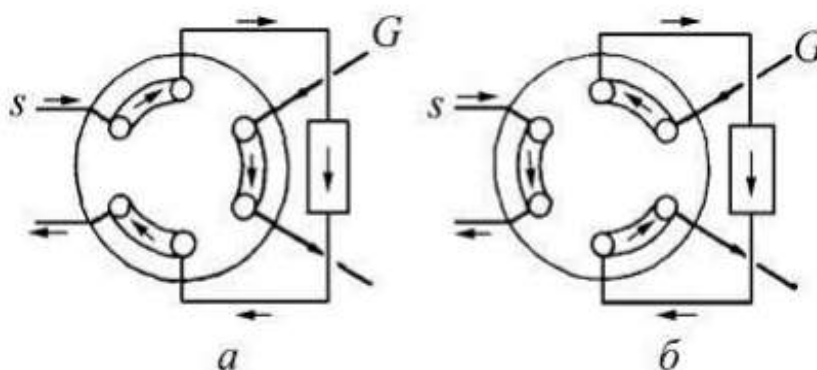


Рис. 35. Ввод краном: а – заполнение пробоотборной петли крана пробой S; б – ввод пробы в потоке газа-носителя G

Хроматографическая колонка – приспособление для разделения компонентов смеси методом адсорбции. Бывают разной длины и формы, например, прямые, U-образные, W-образные и спиральные с разным радиусом кривизны, длиной от 1–2 м до нескольких десятков метров (рис. 36).

Колонки изготавливают из химически инертных материалов (сталь, латунь, медь, стекло). Так как на процесс адсорбции оказывает

влияние температура, хроматографическую колонку обязательно термостатируют, помещая в термостат. Насадочные хроматографические колонки могут быть заполнены только адсорбентом (газ-адсорбент) или инертным твердым носителем, обработанным жидкой неподвижной фазой (газ-жидкость).



Рис. 36. Типы насадочных металлических колонок

Материалом для изготовления колонки является:

- нержавеющая сталь – отличается прочностью, ее легко термостатировать;
- медь, алюминий – для анализа углеводородов и других инертных соединений.

Недостатком этих металлов является хрупкость.

Стекло дает возможность визуального наблюдения за состоянием насадки в процессе набивки и анализа.

Фторопласт используется для анализа коррозионно-активных веществ и при выполнении анализов на содержание малых примесей полярных соединений (вода, аммиак) при температуре более 100°C.

Прямые и U-образные насадочные колонки легко и наиболее плотно заполняются сорбентом без специальных приспособлений. W-образные и спиральные колонки заполняют под давлением на входе либо с вакуумом на выходе из колонки.

В газо-адсорбционной хроматографии колонки заполняют твердым сорбентом. Адсорбция газа на твердом сорбенте подчиняется уравнению изотермы адсорбции. Особенность метода газо-адсорбционной хроматографии (ГАХ) в том, что в качестве неподвижной фазы применяют адсорбенты с высокой удельной поверхностью (10–1000 м²/г). Различают следующие типы сорбентов (классификация Киселева):

– 1-й тип. Неспецифические сорбенты, которые не имеют на поверхности функциональных групп (угли).

– 2-й тип. Сорбенты, имеющие на поверхности заряды (например, ОН-группы силикагеля).

– 3-й тип. Адсорбенты, имеющие на поверхности связи или группы атомов с сосредоточенной электронной плотностью, например, полимеры с привитыми CN-группами.

В качестве адсорбентов для ГАХ в основном используют активные угли, силикагели, пористое стекло, оксид алюминия. Неоднородностью поверхности активных адсорбентов обусловлены основные недостатки метода ГАХ и невозможность определения сильно адсорбирующихся полярных молекул. В последние годы выпускают адсорбенты с более или менее однородной поверхностью, такие, как пористые полимеры, макропористые силикагели (силохром, порасил, сферосил), пористые стекла, цеолиты. Наиболее широко метод газо-адсорбционной хроматографии применяют для анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов, не содержащих активных функциональных групп, например, для разделения O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 .

Сорбенты, называемые порапаками, используют для разделения гидридов металлов (Ge, As, Sn, Sb). Метод ГАХ на колонках с пористыми полимерными сорбентами или углеродными молекулярными ситами – самый быстрый и удобный способ определения воды в неорганических и органических материалах, например, в растворителях.

В газо-жидкостной хроматографии используют колонки, в которых на поверхность твердой фазы наносят слой жидкой фазы. С компонентами пробы взаимодействует вещество жидкой пленки. Вместо процесса адсорбции газа на твердом адсорбенте происходит процесс растворения газа в тонкой пленке, находящейся на твердом носителе. Различие в растворимости газов более существенное, чем в их адсорбционных свойствах. Преимущество: возможность работы в области линейной изотермы в более широкой области концентраций, чем в газо-адсорбционной хроматографии – можно получить практически симметричные хроматографические пики. Эффективность разделения зависит от правильного выбора жидкой фазы.

Жидкая фаза должна обладать высокой селективностью, т.е. способностью разделять смеси компонентов; быть химически инертной по отношению к компонентам смеси и твердому носителю; оставаться термически устойчивой; не растворять газ-носитель; иметь

малую вязкость; быть нелетучей или иметь незначительную летучесть.

При подборе жидкой фазы необходимо помнить правило: «подобное растворяется в подобном». В качестве жидкой фазы используют вазелиновое масло, силиконовое масло, фталаты (дибутил-, диоктил-, динонил-), диметилформамид, трикрезилфосфат и др. Специфические особенности проявляют жидкие кристаллы. Нематические жидкие кристаллы проявляют селективное сродство к линейным молекулам, так как в нематической фазе молекулы могут перемещаться только в параллельных плоскостях. Количество жидкой фазы от 1 до 30–50 % от массы твердого носителя. Пленка жидкости очень тонкая – внешний вид носителя с пленкой такой же, как и у носителя без пленки.

Твердые носители, на которые наносится пленка, должны быть механически прочными с умеренной удельной поверхностью ($20 \text{ м}^2/\text{г}$), небольшим и одинаковым размером частиц, а также быть достаточно инертными, чтобы адсорбция на поверхности раздела твердой и газообразной фаз была минимальной. Самая низкая адсорбция наблюдается на носителях из силанизированного хромосорба, стеклянных гранул и флуоропака – фторуглеродного полимера. Кроме того, твердые носители не должны реагировать на повышение температуры и должны легко смачиваться жидкой фазой.

Капиллярная колонка представляет собой капилляр с внутренним диаметром 0,1–0,5 мм и длиной несколько метров (рис. 37).



Рис. 37. Капиллярная колонка и ее положение в хроматографе

Стенка капилляра играет роль носителя, жидкая фаза наносится непосредственно на нее. Уменьшается сопротивление потоку газа, поэтому можно делать колонки большой длины, увеличивая

эффективность разделения. Уменьшается объем пробы (в 1000 раз меньше, чем в насадочной колонке), сокращается время анализа. Для детектирования таких малых количеств используют высокоэффективные детекторы типа ПИД. Существует вариант капиллярной хроматографии с твердым слоем: внутренняя поверхность капилляра покрыта тонким слоем твердого вещества. Отличительной особенностью капиллярных колонок является высокая эффективность при разделении многокомпонентных смесей. Различают следующие типы хроматографических капиллярных открытых колонок:

- с пористым слоем (PLOT columns);
- незаполненные (WCOT columns);
- с твердым носителем (SCOT columns).

Схематичное обозначение, различия и внешний вид колонок представлены на рисунке 38.

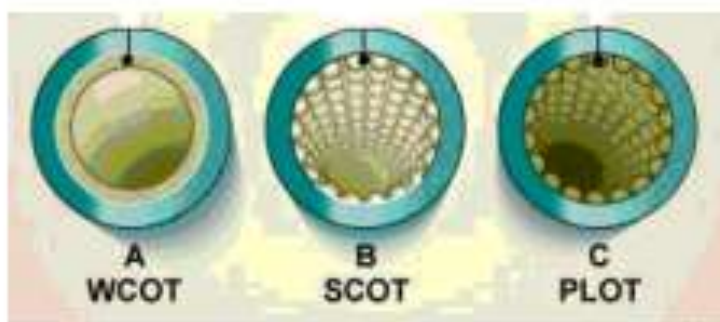


Рис. 38. Капиллярные хроматографические колонки

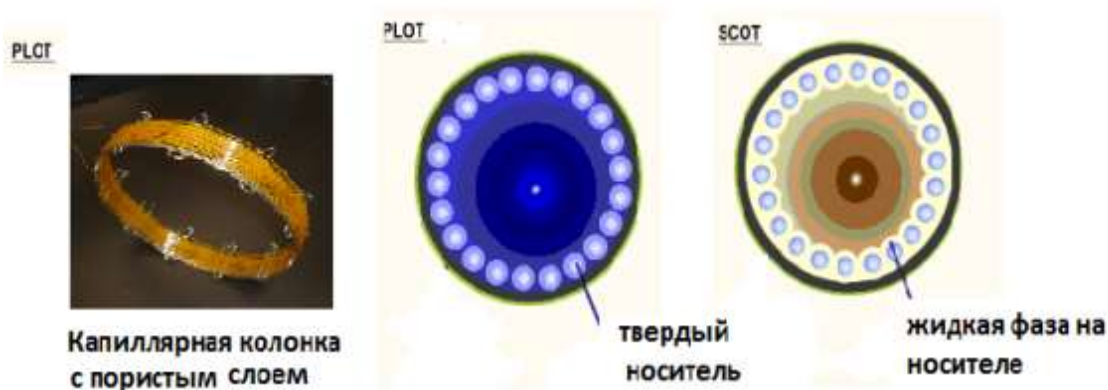


Рис. 39. Схематичное обозначение основных типов капиллярных колонок

Детекторы. Детектор – прибор, предназначенный для обнаружения изменений в составе газа-носителя, прошедшего через колонку. Показания детектора преобразуются в электрический сигнал и передаются фиксирующему или записывающему устройству, например, компьютеру.

Таблица 15 – Характеристика детекторов, используемых в газовой хроматографии

Детектор	Область применения	Селективность	Газ-носитель	Чувствительность	Линейный диапазон	Недостаток
ДЭЗ	Галоген-, азот- и кислородсодержащие соединения	Высоко селективен	Ar, N ₂ + 10 % CH ₄ He	10 ⁻¹² - 10 ⁻¹³ г 5 • 10 ⁻⁴ - 10 ⁻⁴ %	10 – 10 ²	Работа с разбавленными растворами
ДИП	Органические соединения	Универсальный	He, H ₂ , N ₂	10 ⁻¹⁰ г 10 ⁻⁴ – 99%	10 ⁶ – 10 ⁸	Необходимость калибровки
ДТИ	Фосфор-, серо-, и азотсодержащие соединения	Селективен 10 ² – 10 ⁵	He, N ₂	10 ⁻¹² г 10 ⁻⁶ %	10 ³ – 10 ⁴	
ПФД (394 нм)	Серосодержащие соединения	Высоко селективен 10 ³ – 10 ⁴	He, N ₂	10 ⁻¹¹ г 10 ⁻⁶ - 10 ⁻² %	10 ² – 10 ³	
ПФД (526 нм)	Фосфорсодержащие соединения	Высоко селективен 10 ⁵ – 10 ⁷	He, N ₂	10 ⁻¹¹ г 10 ⁻⁷ – 0,1 %	10 ³ – 10 ⁴	
ДТП	Соединения различных классов	Универсальный	He, N ₂	10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁹ г 10 ⁻³ – 100%	10 ⁴	Чувствителен к температуре
ГИД	Пары соединений различных классов	Универсальный	He	10 ⁻¹¹ - 10 ⁻¹² г 10 ⁻⁶ – 0,1%	10 ³ – 10 ⁴	Неустойчивость в работе, необходимость калибровки

Основные характеристики детектора: чувствительность; пределы детектирования; инерционность; диапазон линейной зависимости между концентрацией и величиной сигнала. По форме зарегистрированного сигнала детекторы подразделяют на детекторы дифференциальные и интегральные. *Дифференциальные* детекторы измеряют мгновенное различие в концентрации вещества в потоке газа-носителя. Хроматограмма, зарегистрированная таким детектором, представляет собой ряд пиков, площадь которых пропорциональна количеству разделенных соединений. *Интегральные* детекторы измеряют суммарные количества соединений, выходящих из колонки. Хроматограмма в этом случае ступенчатая, высота ступеней пропорциональна количеству соответствующих соединений.

Виды детекторов в газовой хроматографии определяются измеряемой ими величиной:

- катарометр (теплопроводность газа-носителя);
- термохимические детекторы (температура газа-носителя);
- пламенные детекторы (температура пламени при введении органических веществ);
- пламенно-ионизационные детекторы ПИД (электропроводность пламени);
- пламенно-фотометрические детекторы.

Одним из распространенных детекторов является детектор, обнаруживающий примеси в газе-носителе по изменению теплофизических свойств газовой смеси. Такой детектор называется *катарометром*. Он состоит из металлического блока с двумя тонкими каналами, внутри которых натянута платиновые или вольфрамовые нити толщиной 20–30 микрон. Нити нагреваются током до температуры 120–150°C. Газ-носитель из баллона поступает в левый канал катарометра, проходит колонку и попадает в правый канал. Если в прибор не вводить пробу, то левая и правая нити одинаково охлаждаются потоками чистого газа-носителя. Температуры нитей в этом случае одинаковы. При появлении в газе примеси условия охлаждения правой нити изменяются, так как меняются теплофизические свойства газовой смеси. При равенстве температур прибор вычерчивает нулевую линию. В момент пуска пробы происходит интенсивное испарение жидкости, давление на входе в прибор изменяется. При этом на хроматограмме появляется первый пик. Некоторое время, равное времени удерживания второго компонента, прибор продолжает нулевую линию. При выходе из колонки этого компонента появля-

ется второй хроматографический пик. Время удерживания компонентов пропорционально отрезкам t_{R_x} , t_{R_y} . Иногда в начальной части хроматограммы регистрируется пик, природа которого связана с кратковременным нарушением равновесия в колонке при вводе пробы. Этому пику соответствует время удерживания не сорбируемого в колонке вещества t_0 .

Похожими по конструкции являются детектор по плотности газов и детектор по теплоте сгорания (*термохимический*). В детекторе по плотности газов измерение основано на различии плотностей газ-носителя и компонентов анализируемой смеси. Чувствительность детектора зависит от разности плотностей, в качестве газа-носителя рекомендуют использовать воздух, азот, аргон, диоксид углерода и не использовать водород и гелий. Достоинства этого детектора: отсутствие необходимости градуировки; возможность использования для агрессивных и каталитически неустойчивых соединений; возможность использования для определения молекулярной массы анализируемых веществ. Получение сигнала детектора по теплоте сгорания основано на измерении теплового эффекта при сгорании компонентов анализируемой пробы в присутствии катализатора (платины).

Он не нашел широкого применения из-за следующих недостатков: применим только для анализа горючих веществ; не применим в препаративной хроматографии; имеет ограниченный интервал определяемых концентраций – (0,1 – 5) %.

Наиболее широко используются *ионизационные* детекторы, принцип работы которых основан на изменении ионного тока, вызванного введением в детектор анализируемого вещества. Ионный ток возникает под действием источника ионизации и электрического поля между электродами детектора. В качестве источников ионизации используют:

- пламена (пламенно-ионизационный детектор);
- электронную и ионную эмиссию (термоионный детектор);
- радиоактивные изотопы (детектор электронного захвата);
- электрический разряд;
- фотоионизацию (фотоионизационный детектор).

В любой момент времени в детекторе достигается равновесие, в результате которого скорость образования заряженных частиц (ионов и электронов) равна сумме скоростей рекомбинации и сбора заряженных частиц на электродах детектора. Создаются условия, при которых либо плотность (концентрация) заряженных частиц, либо ско-

рость переноса частиц в электрическом поле зависят от состава газа в камере детектора.

Пламенно-ионизационный детектор (ПИД) – универсальный, чувствительный детектор, принцип действия которого основан на измерении электропроводности воздушно-водородного пламени, которая резко возрастает при попадании в него малых количеств органических веществ. При этом в пламени пиролиз вещества обеспечивает наличие радикалов $\text{СН}\cdot$, которые обеспечивают протекание тока. Атомы кислорода, галогенов, серы, фосфора и азота могут взаимодействовать как с углеводородными радикалами, так и с ионами СНО^+ , уменьшая ионизационный ток и, следовательно, сигнал детектора. Отклик ПИД пропорционален числу атомов углерода в молекуле, причем этот отклик мало меняется при переходе от одного класса органических соединений к другому. Быстрый отклик, стабильность сигнала, широкий линейный диапазон сделали ПИД наиболее широко используемым в настоящее время газохроматографическим детектором, которым оснащены все хроматографы.

Термоионный детектор (ТИД) селективен к азот- и фосфорсодержащим соединениям и является модификацией пламенно-ионизационного детектора. Особенность этого детектора состоит в том, что вблизи водородного пламени горелки помещают соль щелочного металла (шарик, содержащий бромид рубидия). Нагретая соль атомизируется, и образующиеся при этом атомы рубидия диссоциируют на ионы и электроны, которые попадают в электрическое поле. В присутствии соединения, содержащего галоген, азот или фосфор, ионный ток возрастает, т.е. происходит селективное повышение эффективности ионизации соединений, содержащих атомы азота и фосфора. В их число входит множество чрезвычайно опасных загрязнителей среды – гербицидов, инсектицидов и фунгицидов.

Исключительно высокая чувствительность и селективность ДТИ к фосфорорганическим веществам объясняется образованием с высоким выходом радикала $\text{Р}\cdot$, потенциал ионизации которого очень мал – 0,42 эВ. Продукты сгорания серосодержащих соединений обладают весьма высокими потенциалами ионизации (>10 эВ), чем и объясняется малая степень ионизации этих соединений. Механизм селективного обнаружения серы с помощью ДТИ основан на образовании термостойких соединений, вследствие чего концентрация щелочного металла в пламени и ток ионизации снижаются. Заметную чувствительность ДТИ к галогенсодержащим соедине-

ния объясняют увеличением эмиссии положительных ионов щелочных металлов под действием галогенидов. Чувствительность и селективность ДТИ к веществам различной природы зависит от большого числа факторов:

- режима газового питания детектора;
- способа размещения и нагрева солевого источника;
- природы соли или иного источника ионов металла;
- условий электрического питания;
- конструкции электродов;
- расстояния между ними и т.д.

Поэтому для ДТИ различных конструкций показания могут весьма сильно различаться. Более того, характеристики каждого конкретного детектора так сильно зависят от параметров хроматографического режима, что добиться высокой воспроизводимости сигнала практически невозможно.

В процессе работы с ДТИ задают и контролируют следующие параметры его режима: температуру основания детектора (перехода) и расходы газа-носителя, водорода и воздуха. Чувствительность и предел обнаружения ДТИ зависят от количества паров соли в пламени детектора, а следовательно, от температуры солевого источника. Испарение соли происходит под воздействием подогрева основания детектора и тепла водородного пламени. Зависимость чувствительности ДТИ от расхода воздуха носит монотонно возрастающий характер, причем увеличение расхода свыше $150 \text{ см}^3/\text{мин}$ практически не изменяет чувствительность, однако не следует задавать чрезмерно большой расход воздуха, а поддерживать его на уровне $160\text{--}180 \text{ см}^3/\text{мин}$.

6.2.2. Применение газовой хроматографии

Метод газовой хроматографии – один из самых современных методов многокомпонентного анализа. Его отличительные черты – экспрессность, высокая точность, чувствительность, автоматизация. Целью применения газовой хроматографии может быть качественный и количественный анализы смеси, препаративное выделение веществ, а также определение физико-химических характеристик. Возможность анализа малых количеств вещества и малых его концентраций обуславливает применение метода в биологии, медицине,

физической химии, геохимии, космохимии, криминалистике и других отраслях:

– Метод эффективен при анализе веществ, относящихся к одному и тому же классу (углеводороды, органические кислоты, спирты и т.д.).

– Метод незаменим в нефтехимии (бензины содержат сотни соединений, а керосины и масла – тысячи).

– Используют при определении пестицидов, удобрений, лекарственных препаратов, витаминов, наркотиков.

– Можно определять металлы, переводя их в летучие соединения – хелаты.

– Используют в препаративных целях для очистки химических препаратов, выделения индивидуальных веществ из смесей.

– Широко применяют в физико-химических исследованиях: для определения свойств адсорбентов, термодинамических характеристик адсорбции и теплоты адсорбции, величин поверхности твердых тел, а также констант равновесия, коэффициентов активности и др.

– Одной из важных задач является определение летучих органических соединений (ЛОС) в воздухе, воде и почве. Наиболее опасными загрязнителями среди ЛОС являются различные хлоруглеводороды. Для разделения используют самые разнообразные жидкие неподвижные фазы, наиболее чувствительными являются ЭЗД, ЭЛКД и МС. Помимо ЛОС, вода и почва может загрязняться и органическими соединениями средней летучести. К ним относятся анилины и нитро-ароматические соединения. Они разделяются на капиллярных колонках с силиконовыми неподвижными фазами при использовании в качестве детектора ТИД и МС после извлечения твердофазной экстракцией. Разделение проводится в режиме программирования температуры. Предел обнаружения равен 0,025 мкг/л для анилина и 0,05 мкг/л – для ароматических нитросоединений.

– Сложной и важной задачей является определение пестицидов. По стандартам ЕС суммарное содержание пестицидов не должно превышать 0,5 мкг/л, причем концентрация каждого отдельного вещества не должна быть выше 0,1 мкг/л. Такая чувствительность определения достигается лишь после концентрирования определяемых компонентов. Газохроматографическое определение пестицидов в водах проводится после твердофазной экстракции, в почвах – после извлечения экстракцией. Разделение выделенных пестицидов проводят на капиллярных колонках с силиконовой жидкой неподвижной фазой в режиме программирования температуры от 50 до 250°C.

Для повышения надежности идентификации используют две колонки с неподвижными фазами разной полярности. Определение разделенных соединений проводят чаще всего с использованием ПИД или МС. Для селективной регистрации галогенсодержащих соединений используют ЭЗД или реже ЭЛКД, азот- и фосфорсодержащих соединений – ТИД, серосодержащих соединений – ПФД, для фосфорсодержащих соединений очень чувствительным является хемилюминесцентный (ХЛД) детектор (Справочник..., 1992).

6.3. Основные теоретические положения жидкостной хроматографии

Жидкостная хроматография – это вид хроматографии, в котором подвижной фазой, называемой элюентом, является жидкость. Неподвижной фазой могут быть твердый сорбент, твердый носитель с нанесенной на его поверхность жидкостью или гель.

Различают колоночную и тонкослойную жидкостную хроматографию. В колоночном варианте через колонку, заполненную неподвижной фазой, пропускают порцию разделяемой смеси веществ в потоке элюента, который движется под давлением или под действием силы тяжести. В тонкослойной хроматографии элюент перемещается под действием капиллярных сил по плоскому слою сорбента, нанесенного на стеклянную пластинку или металлическую фольгу, вдоль пористой полимерной пленки или по полоске специальной хроматографической бумаги. Разработан также метод тонкослойной жидкостной хроматографии под давлением, когда элюент прокачивают через слой сорбента, зажатого между пластинами. Существуют такие виды жидкостной хроматографии, как аналитическая (для анализа смесей веществ) и препаративная (для выделения чистых компонентов).

Различают жидкостную хроматографию (ЖХ) в ее классическом варианте, проводимую при атмосферном давлении, и высокоскоростную (ВЭЖХ), осуществляемую при повышенном давлении. В высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) используют колонки диаметром до 5 мм, плотно упакованные сорбентом с частицами малого размера (3–10 мкм). Для прокачивания элюента через колонку применяют давление до $3 \cdot 10^7$ Па. Такой вид хроматографии называют хроматографией высокого давления. Пропускание элюента через колонку под высоким давлением позволяет резко увеличить скорость анализа и существенно повысить эффективность

разделения за счет использования мелкодисперсного сорбента. Вариантами ВЭЖХ являются микроколоночная хроматография на наполненных сорбентом колонках малого диаметра и капиллярная хроматография на полых и наполненных сорбентом капиллярных колонках. Метод ВЭЖХ в настоящее время позволяет выделять, количественно и качественно анализировать сложные смеси органических соединений. Жидкостная хроматография – это важнейший физико-химический метод исследования в химии, биологии, биохимии, медицине, биотехнологии. Ее используют:

- для изучения процессов метаболизма в живых организмах лекарственных препаратов;
- диагностики в медицине;
- анализа продуктов химического и нефтехимического синтеза, полупродуктов, красителей, топлив, смазок, нефти, сточных вод;
- изучения изотерм сорбции из раствора, кинетики и селективности химических процессов;
- определения карбаматов, мочевины, гербицидов на основе феноксиуксусных кислот, триазинов и их метаболитов, бензимидазолов и некоторых других соединений. Одними из наиболее популярных гербицидов являются триазины, большинство из которых являются производными s-триазина – шестичленного гетероцикла с симметрично расположенными атомами азота.

Заместители располагаются в положении 2,4 и 6. Наиболее известными являются три триазина: пропазин, атразин и симазин, два последних включены в список приоритетных загрязнителей для стран ЕС. Максимально допустимая концентрация триазинов в питьевой воде установлена на уровне 100 нг/л.

При анализе вод триазины обычно предварительно концентрируют, а затем разделяют ОФ ВЭЖХ. Еще одной группой пестицидов, для которых использование ВЭЖХ более перспективно, чем капиллярная газовая хроматография, являются производные фенилмочевины.

Наиболее известными из них являются линурон, монолинурон, пиразон и сульфонилмочевины (хлорсульфурон, тифенсульфурон, римсульфурон, метилсульфурон и др.). ВЭЖХ широко применяется и для разделения и определения карбаматов.

Особое внимание обращают на определение карбарила, профарма, метиокарба в почве, воде, продуктах растительного происхождения (МУК 4.1.1431- 03; МУК 4.11223- 03; МУК4.1.1815-04). Условия

разделения фенолмочевин, сульфонилмочевин и карбаматов близки к условиям разделения триазинов.

В химии высокомолекулярных соединений и производстве полимеров с помощью жидкостной хроматографии анализируют качество мономеров, изучают молекулярно-массовое распределение и распределение по типам функциональности олигомеров и полимеров, что необходимо для контроля продукции. Жидкостную хроматографию используют также в парфюмерии, пищевой промышленности, для анализа загрязнений окружающей среды, в криминалистике.

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) был разработан и внедрен в середине 70-х гг. XX в. Тогда появились первые жидкостные хроматографы. Жидкостная хроматография является оптимальным методом анализа химически и термически нестойких молекул, высокомолекулярных веществ с пониженной летучестью. Это можно объяснить особой ролью подвижной фазы в ЖХ в отличие от газовой хроматографии: элюент выполняет не только транспортную функцию.

6.3.1. Основные понятия и классификация методов жидкостной хроматографии

По механизму удерживания разделяемых веществ неподвижной фазой ЖХ различают:



– осадочную хроматографию, основанную на различной растворимости осадков, которые образуются при взаимодействии компонентов анализируемой смеси с осадителем. Преимуществом метода является то, что получающиеся вдоль сорбента зоны имеют резкие границы, содержат осадки только одного вещества и часто разделены зонами чистого сорбента. Однако этот метод пока не нашел широкого распространения;

– адсорбционную хроматографию, в которой разделение осуществляется в результате взаимодействия разделяемого вещества с адсорбентом, таким, как оксид алюминия или силикагель, имеющим на поверхности активные полярные центры. Растворитель (элюент) – неполярная жидкость (рис. 40).

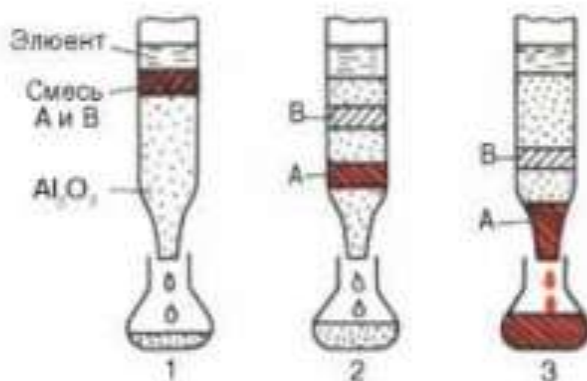


Рис. 40. Схема разделения смеси веществ методом адсорбционной хроматографии

Механизм сорбции состоит в специфическом взаимодействии между полярной поверхностью сорбента и полярными (либо способными поляризоваться) участками молекул анализируемого компонента (рис. 41).

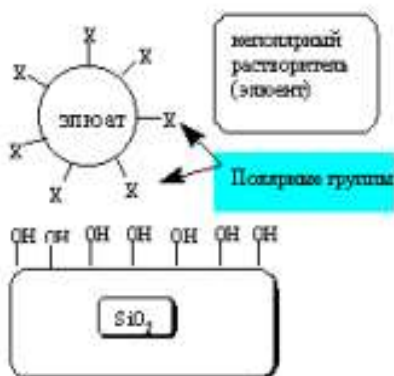


Рис. 41. Схема адсорбционной жидкостной хроматографии

Взаимодействие происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия или образования водородных связей.

Распределительную хроматографию, в которой разделение основано на распределении веществ между двумя жидкими фазами: неподвижной, нанесенной на поверхность носителя, и подвижной – элюентом. В зависимости от полярности жидких фаз воз-

можно нормально-фазный и обращенно-фазный варианты. В первом случае на поверхность или в поры пористого носителя наносится полярная жидкость, не смешивающаяся с неполярным элюентом, во втором используются неполярная неподвижная фаза и полярный элюент (рис. 42).

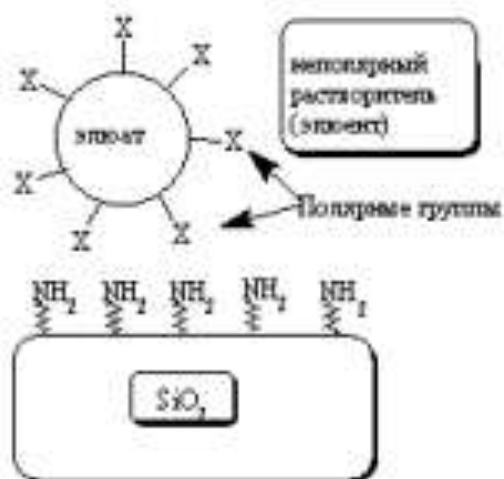


Рис. 42. Распределительная хроматография с привитой фазой

При нормально-фазном варианте распределительной жидкостной хроматографии в качестве модификаторов поверхности силикагеля (привитых фаз) используют замещенные алкилхлорсиланы, содержащие полярные группы, такие, как нитрильная, аминогруппа и т.д. (рис. 42). Применение привитых фаз позволяет тонко управлять сорбционными свойствами поверхности неподвижной фазы и добиваться высокой эффективности разделения.

Обращенно-фазовая жидкостная хроматография основана на распределении компонентов смеси между полярными группами (длинными алкильными цепочками), привитыми к поверхности сорбента (рис. 43).

Реже используют вариант жидкостной хроматографии с нанесенными фазами, когда жидкая неподвижная фаза наносится на неподвижный носитель.

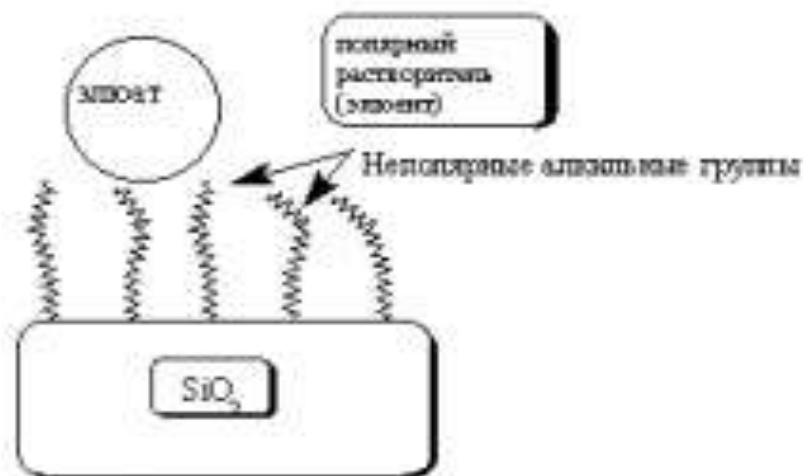


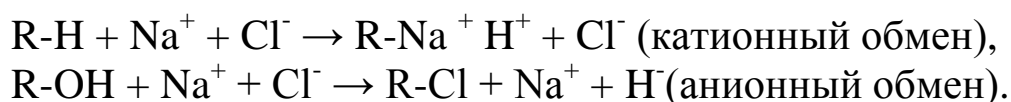
Рис. 43. Распределительная хроматография с привитой фазой

К распределительной жидкостной хроматографии относится и экстракционная жидкостная хроматография, в которой неподвижной фазой служит органический экстрагент, нанесенный на твердый носитель, а подвижной – водный раствор разделяемых соединений. В качестве экстрагентов используют, например, фенолы, триалкилфосфаты, амины, четвертичные аммониевые основания, а также серосодержащие фосфорорганические соединения.

Экстракционная жидкостная хроматография применяется для разделения и концентрирования неорганических соединений, например, ионов щелочных металлов, актиноидов и других близких по свойствам элементов, в процессах переработки отработанного ядерного горючего.

Ионообменную хроматографию, которая основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, содержащихся в анализируемом растворе, на подвижные ионы, входящие в состав ионитов. В зависимости от знака заряда ионизирующих групп иониты подразделяют на катиониты и аниониты. Существуют также амфотерные иониты – амфолиты, которые могут одновременно обменивать как катионы, так и анионы. Ионообменная хроматография применяется только для разделения заряженных частиц.

В основе разделения лежит способность ионообменной смолы удерживать разные ионы с разной силой. Ионит состоит из полимерной матрицы и связанных с ней активных групп, которые способны к обмену ионов. Катионит обладает кислыми или слабокислыми свойствами, так как в его состав входят группы: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ и другие, в которых подвижными являются ионы водорода. Аниониты обладают основными или слабоосновными свойствами и содержат группы: NH_2 , $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_3^+$, OH^- и другие. Разделение ионов регулируют подбором оптимальных значений pH элюента и его ионной силы. Схематично ионный обмен можно представить реакциями



Иониты должны соответствовать следующим требованиям: быть химически устойчивыми в различных средах, механически прочными в сухом и особенно в набухшем состоянии, обладать большой поглощательной способностью и способностью хорошо регенерироваться. В ионообменной (ионной) хроматографии разделенные анионы

(катионы) детектируют в виде кислот (соответствующих оснований) высокочувствительным кондуктометрическим детектором, где высокоэффективные колонки наполнены поверхностно-активным ионитом с небольшой емкостью.

Ион-парную хроматографию можно рассматривать как комбинацию адсорбционной и ионообменной хроматографии. В основу метода положена экстракция ионных веществ – перенос их из водной фазы в органическую в виде ионных пар.

Для этого в подвижную фазу добавляют противоион, который способен избирательно реагировать с анализируемыми компонентами, превращая их в комплексные соединения с образованием ионной пары. Основные преимущества такого варианта заключаются в том, что одновременно могут быть проанализированы вещества кислотного, основного и нейтрального характера.

– Лигандообменная хроматография, основана на различной способности разделяемых соединений образовывать комплексы с катионами переходных металлов – Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} и другими – и фиксирующими группами (лигандами) неподвижной фазы. Часть координационной сферы ионов металла занята молекулами воды или другими слабыми лигандами, которые могут вытесняться молекулами разделяемых соединений. Такой вид хроматографии используют для разделения оптических изомеров.

– Эксклюзионная хроматография (ситовая, гель-проникающая, гель-фильтрационная), в которой разделение основано на различиях в размерах молекул. Если сорбент представляет собой вещество, содержащее поры определенного диаметра, то небольшие молекулы будут попадать в них и задерживаться, тогда как крупные будут беспрепятственно проходить дальше (рис. 44). Сорбентами обычно являются модифицированные гели сахаров, хотя могут применяться и искусственные полимеры, а также пористые стеклянные шарики. Поверхность сорбента и состав элюента подбирают так, чтобы исключить или уменьшить энергию адсорбционного взаимодействия. Однако иногда при разделении олигомеров – полимеров с небольшой молекулярной массой – удобнее использовать адсорбционный механизм. Такой метод применяют для разделения высокомолекулярных веществ, а также для отделения их от соединений с низкой молекулярной массой.

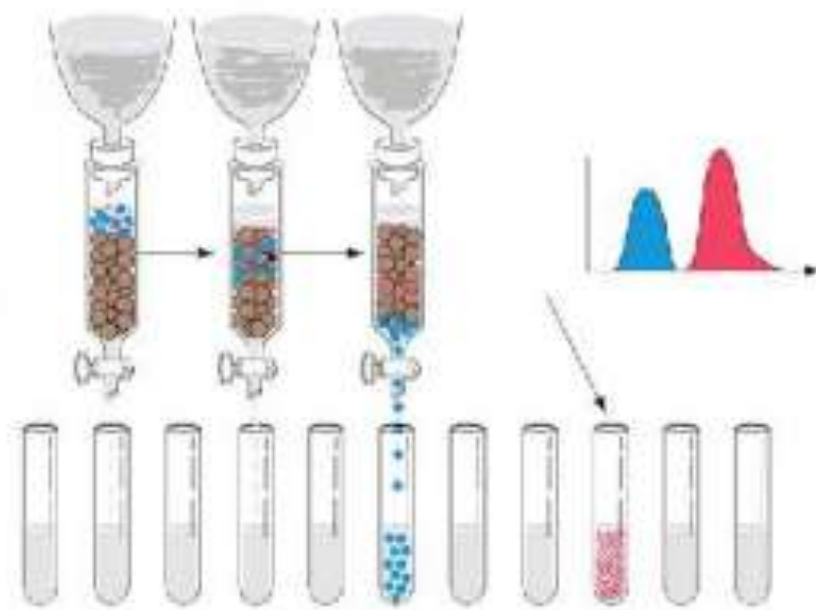


Рис. 44. Схема проведения гель-проникающей хроматографии

– Аффинная хроматография (биоспецифическая) основана на том, что многие биологически активные макромолекулы, например, ферменты могут специфически связываться с определенным реагентом. Реагент закрепляется на носителе (часто агарозе), затем промывается анализируемой смесью. На полимере задерживается только нужная макромолекула (рис. 45).

Затем ее удаляют с полимера, пропуская раствор соединения, обладающего еще большим сродством к макромолекуле.

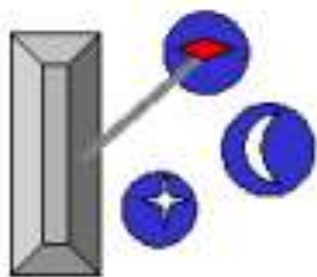


Рис. 45. Схема аффинной хроматографии

Особенно эффективна такая хроматография в биотехнологии и биомедицине для выделения ферментов, белков, гормонов. В зависимости от способа перемещения вещества различают следующие варианты жидкостной хроматографии: проявительный, фронтальный и вытеснительный. Чаще всего используют проявительный вариант, при котором в колонку в потоке элюента вводят порцию разделяемой смеси. Вы-

ход компонентов смеси из колонки регистрируется на хроматограмме в виде пиков (рис. 46).

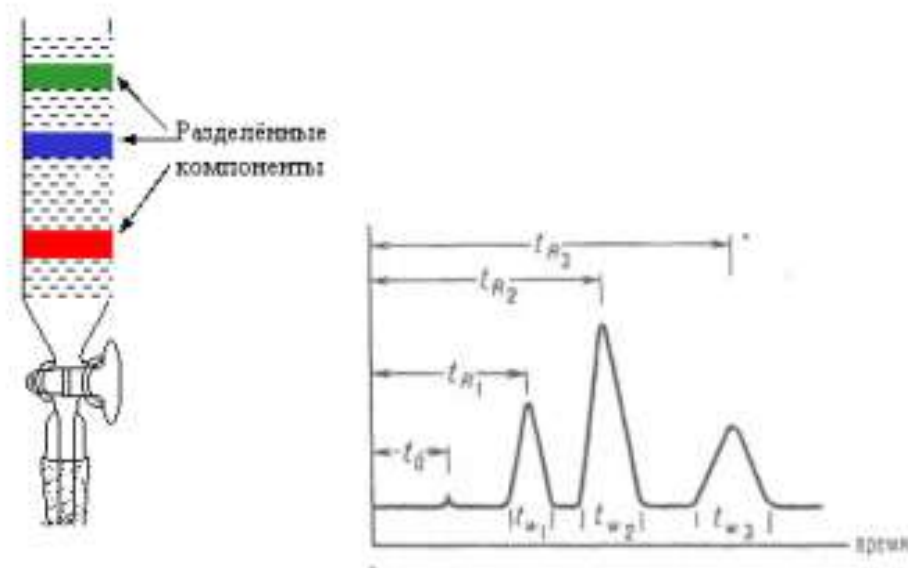


Рис. 46. Схема провительного варианта хроматографии

Высота или площадь пиков характеризует концентрацию компонентов, а удерживаемые объемы – качественный состав смеси. Идентификацию компонентов обычно проводят по совпадению времен удерживания со стандартными веществами, также используют химические или физико-химические методы.

При фронтальном варианте (рис. 47) через колонку непрерывно пропускают смесь разделяемых веществ, которая играет роль подвижной фазы. В итоге можно получить в чистом виде только вещество, которое менее всего сорбируется в колонке.

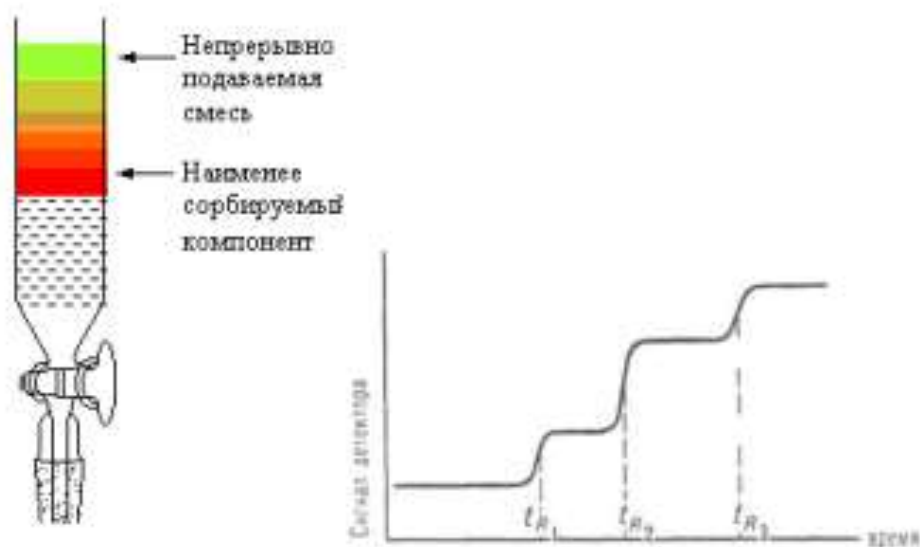


Рис. 47. Схема фронтального варианта хроматографии

Хроматограмма в этом случае представляет собой ступени, высоты которых пропорциональны концентрациям компонентов; удерживаемые объемы определяют по времени удерживания компонентов. При дифференцировании такой хроматограммы получают картину, аналогичную той, которую получают в проявительном варианте. В вытеснительном варианте компоненты смеси, введенной в колонку, вытесняются элюентом, который адсорбируется сильнее любого компонента. В итоге получают примыкающие друг к другу фракции разделяемых веществ. Порядок выхода компонентов определяется силой взаимодействия их с поверхностью сорбента (рис. 48).

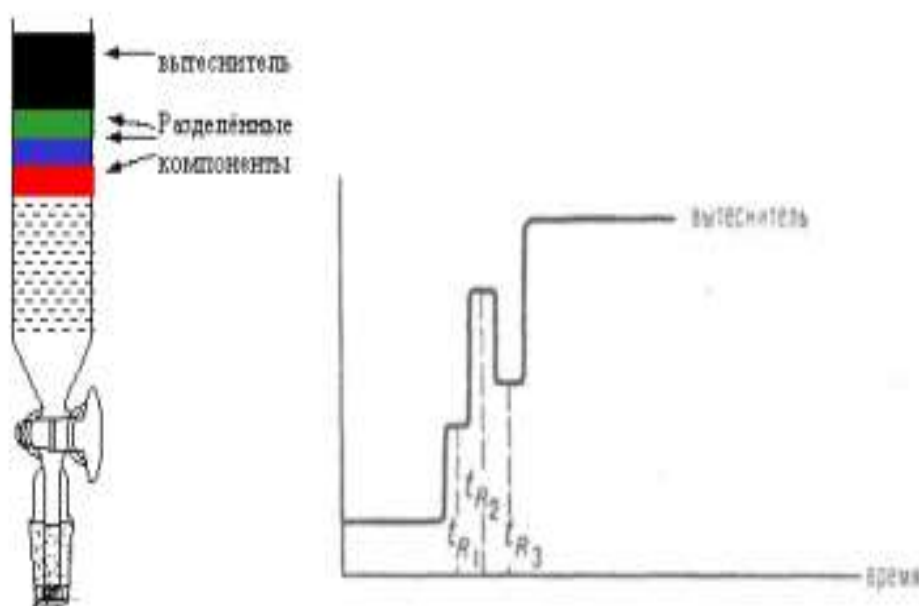


Рис. 48. Схема вытеснительного варианта хроматографии

Аппаратура для жидкостной хроматографии

В современной жидкостной хроматографии используют приборы различной степени сложности – от наиболее простых систем до хроматографов высокого класса. Современный жидкостной хроматограф включает емкости для элюентов, насосы высокого давления, дозатор, хроматографическую колонку, детектор, регистрирующий прибор, систему управления и математические обработки результатов. На рисунке 48 представлена блок-схема жидкостного хроматографа, содержащая минимально необходимый набор составных частей, в том или ином виде присутствующих в любой хроматографической системе.



Рис. 49. Блок-схема жидкостного хроматографа

Составные части жидкостного хроматографа представлены на рисунке 50.

Резервуар для подвижной фазы должен иметь достаточную для проведения анализа вместимость и устройство для дегазации растворителя, чтобы исключить образование в колонке и детекторе пузырьков растворенных в элюенте газов.

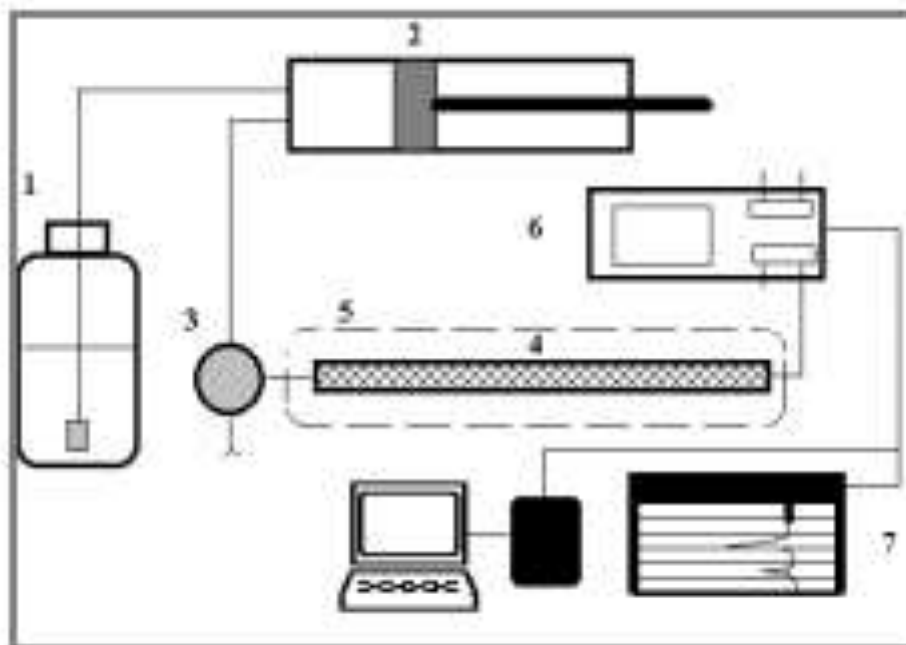


Рис. 50. Схема жидкостного хроматографа: 1 – резервуар для подвижной фазы; 2 – насос; 3 – инжектор; 4 – колонка; 5 – термостат; 6 – детекторы; 7 – регистрирующая система; 8 – компьютер

Насос предназначен для создания постоянного потока растворителя. Его конструкция определяется, прежде всего, рабочим давлением в системе. Для работы в диапазоне 10–500 МПа используют насосы плунжерного (шприцевого) типа. Недостатком их является необходимость периодических остановок для заполнения элюентом. Для простых систем с невысокими рабочими давлениями (1–5 МПа) применяют недорогие перистальтические насосы. Элюенты поступают в насос через фильтр, задерживающий пылевые частицы (больше 0,2 мкм). Иногда через элюенты пропускают небольшой ток гелия для удаления растворенного воздуха и предотвращения образования пузырьков в детекторе (особенно в случае водных и полярных элюентов). В аналитических хроматографах для подачи элюента в колонку используют поршневые насосы с системой обратной связи, позволяющие сглаживать пульсацию потока в пределах 1–2 % и обеспечивать объемные скорости от 0,1 до 25 мл/мин при давлении до $\sim 3 \cdot 10^7$ Па.

В микроколоночной хроматографии объемные скорости потока элюента значительно ниже – 10–1000 мкл/мин. В случае градиентного элюирования используют несколько насосов, которые управляются программатором и подают в камеру смешения 2–3 компонента элюента, оставляя постоянной общую скорость потока. Для введения пробы в колонку, находящуюся под большим давлением, без остановки потока используют специальные микродозировочные краны, связанные с петлей известного объема для исследуемой пробы раствора. Разработаны дозировочные системы с автоматическим отбором и вводом пробы с помощью микродозировочных кранов или шприцов. Инжектор обеспечивает ввод пробы смеси разделяемых компонентов в колонку с достаточно высокой воспроизводимостью. Простые системы ввода пробы «stop-flow» требуют остановки насоса и, поэтому, менее удобны, чем петлевые дозаторы, разработанные фирмой Reodyne. Колонки для ВЭЖХ (рис. 51) изготавливают чаще всего из нержавеющей стальной полированной трубки длиной 10–25 см и внутренним диаметром 3–5 мм.

Используют также стеклянные колонки, помещенные в металлический кожух; в микроколоночной хроматографии – набивные металлические колонки с внутренним диаметром 1,0–1,5 мм, набивные стеклянные микроколонки диаметром 70–150 мкм и полые капиллярные колонки диаметром 10–100 мкм; в препаративной хроматографии – колонки диаметром от 2 до 10 см и более. Для равномерного и плотного заполнения колонок сорбентом используют суспензионный

метод набивки. Суспензию готовят из сорбента и подходящей органической жидкости, которая подается под давлением до $5 \cdot 10^7$ Па в колонку. Для определения выходящих из колонки разделенных компонентов используют детекторы. Постоянство температуры обеспечивается термостатом.



Рис. 51. Хроматографические колонки для жидкостной хроматографии

Детекторы для жидкостной хроматографии имеют проточную кювету, в которой происходит непрерывное измерение какого-либо свойства протекающего элюента. Они должны быть очень чувствительными. Для увеличения чувствительности детектора иногда применяют дериватизацию компонентов смеси после колонки. Для этого с потоком элюента вводят такие реагенты, которые, взаимодействуя с разделенными веществами, образуют производные с более выраженными свойствами, например, сильнее поглощают в УФ или видимой области спектра или обладают большей флуоресцирующей способностью. Иногда дериватизацию проводят до хроматографического анализа и разделяют производные, а не исходные вещества. Наиболее популярными типами детекторов общего назначения являются рефрактометры, измеряющие показатель преломления, и спектрофотометрические детекторы, определяющие оптическую плотность растворителя на фиксированной длине волны (как правило, в ультрафиолетовой области). К достоинствам рефрактометров (и недостаткам спектрофотометров) следует отнести низкую чувствительность к типу определяемого соединения, которое может и не содержать хромофорных групп.

С другой стороны, применение рефрактометров ограничено изократическими системами (с постоянным составом элюента), так что использование градиента растворителей в этом случае невозможно. Регистрирующая система в простейшем случае состоит из диффе-

рнциального усилителя и самописца. Желательно также наличие интегратора, позволяющего рассчитывать относительные площади получаемых пиков. В сложных хроматографических системах используется блок интерфейса, соединяющий хроматограф с персональным компьютером (рис. 52), который осуществляет не только сбор и обработку информации, но и управляет прибором, рассчитывает количественные характеристики и в некоторых случаях качественный состав смесей. Микропроцессор обеспечивает автоматический ввод пробы, изменение по заданной программе состава элюента при градиентном элюировании, поддержание температуры колонки.



Рис. 52. Жидкостный хроматограф фирмы «Bruker» и «Jasco»

6.4. Планарная хроматография

Планарная хроматография – метод анализа, в котором процессы разделения смеси веществ осуществляются в плоском слое сорбента.



В бумажной хроматографии в качестве сорбента используется специальная бумага. В тонкослойной хроматографии процессы раз-

деления происходят в тонких слоях сорбента, нанесенного на инертную твердую подложку, или в пленках пористого полимерного материала.

Бумажная и тонкослойная хроматографии одинаковы по технике выполнения анализа (рис. 53).



Рис. 53. Техника выполнения планарной хроматографии

6.4.1. Сущность и техника бумажной хроматографии

Хроматография на бумаге является ценным методом исследования малых количеств многих органических веществ, особенно, в биохимии и химии природных соединений. Применение этого способа для разделения аминокислот в продуктах гидролиза белков, изучения смесей различных природных веществ, установления состава многих сложных реакционных смесей дало такие результаты, которые невозможно было получить другим путем. Метод был открыт в 1944 г. Констоном Гордоном Мартином и Синджем.



Рис. 54. Бумажная хроматография

Впоследствии авторы были удостоены Нобелевской премии за открытие распределительной хроматографии. В течение 10 лет этот метод имел огромное распространение. Однако с 1952 г. бумажную хроматографию начал вытеснять новый метод тонкослойной хроматографии. Последний оказался эффективнее благодаря большей скорости эксперимента, пригодности для препаративных целей и более широким возможностям обнаружения. Поэтому сейчас бумажную хроматографию применяют редко. Хроматография на бумаге, или

«бумажная» хроматография, – это один из видов распределительной хроматографии (рис. 54).

Роль носителя выполняет специальная бумага для хроматографии или обычная фильтровальная бумага хорошего качества. Целлюлоза в виде листов бумаги даже в высушенном виде содержит значительное количество связанной воды. Распределение происходит между связанной водой и растворителем, хотя присутствуют и адсорбционные эффекты. Бумага должна быть химически чистой, однородной по плотности, толщине и плотности, обеспечивать определенную скорость движения растворителя и содержать нужное количество неподвижной фазы, где происходит разделение смеси веществ. Бумага может быть изготовлена из стекловолокна. Такая бумага устойчива к коррозионно-активным реагентам и обладает низкой адсорбционной способностью. Неподвижной жидкой фазой чаще всего служит вода, адсорбированная волокнами фильтровальной бумаги, или другой полярный растворитель. В качестве подвижной фазы применяют полярные растворители (табл. 16), например, бутанол, бензиловый спирт, фенол, крезолы и их смеси.

Таблица 16 – Подвижные фазы, наиболее часто применяемые в бумажной хроматографии

Растворитель (подвижная фаза)	Соотношение растворителей	Разделяемая смесь веществ
Н-бутанол, уксусная кислота, вода	4 : 1 : 5 (по объему)	Аминокислоты, углеводы и др. органические вещества
Н-бутанол, муравьиная кислота (20 %-й раствор), вода	5 : 1 : 1 (по объему)	Аминокислоты
Этилацетат, пиридин, вода	2 : 1 : 2 (по объему)	Сахара
Н-бутанол, насыщенный аммиаком (1,5 н)	1 : 1 (по объему)	Алифатические кислоты
Тетрахлорид углерода, уксусная кислота, вода	5 : 1 : 1 (по объему)	Алифатические кислоты и их натриевые соли

Существуют также универсальные системы растворителей, пригодные для разделения разнообразных органических соединений. Например, фенол, насыщенный водой (5:1); бутилацетат, насыщенный водой; петролейный эфир-метанол-вода (2:1:1) и др.

Способы осуществления бумажной хроматографии

Известны следующие способы осуществления бумажной хроматографии, характеризующиеся разной техникой выполнения: одномерная, двумерная, круговая и электрофоретическая.

Одномерная и двумерная хроматографии могут быть как восходящими, так и нисходящими. При одномерной восходящей хроматографии (рис. 55) вырезают полоску из бумаги и отмечают на ней линию старта на расстоянии около 2 см от нижнего конца бумаги и линию финиша. На линию старта с помощью микропипетки или капилляра наносят каплю анализируемой смеси веществ, рядом – капли свидетелей. Свидетели – это вещества, присутствие которых предполагают в анализируемой смеси. Подготовленную таким образом бумажную полоску помещают в хроматографическую камеру. Роль камеры может выполнять обычный стеклянный цилиндр. На дно камеры наливают растворитель (подвижная фаза), насыщенный неподвижной фазой (вода). Бумагу закрепляют таким образом, чтобы она свободно спадала вниз, не касаясь стенок камеры, а нижний конец был опущен в жидкость. Следует помнить, что линия старта с нанесенными каплями не должна касаться растворителя. В процессе хроматографирования подвижная жидкость под действием капиллярных сил поднимается вверх по бумаге, разделяя компоненты на отдельные зоны. Так как компоненты смеси движутся с разной скоростью, они выходят на различном расстоянии от линии старта. Когда фронт растворителя поднимется до линии финиша, пластинку вынимают из камеры, сушат и проявляют. Чаще всего проявление осуществляют с помощью веществ, которые образуют окрашенные соединения с компонентами смеси. Полоску бумаги опрыскивают раствором соответствующего реагента. Качественно определить вещества на хроматограмме можно по люминесценции в УФ-свете.

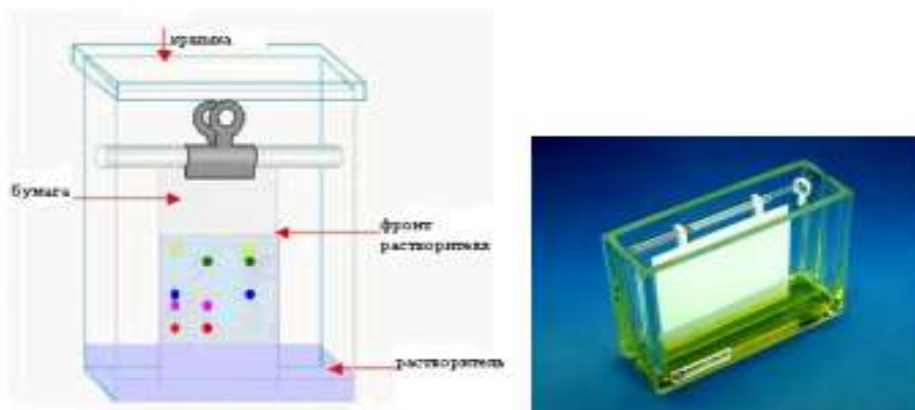


Рис. 55. Восходящий вариант бумажной хроматографии

Методом восходящей хроматографии можно провести анализ смеси катионов (рис. 56).



Рис. 56. Схема разделения ионов Ba^{2+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}

Одномерную нисходящую хроматограмму можно получить, изменив методику проведения анализа. Подвижный растворитель, насыщенный неподвижным растворителем, наливают в кювету, закрепленную в верхней части камеры. На дно камеры помещают бюкс с неподвижным растворителем, насыщенным подвижным растворителем. Это необходимо для

того, чтобы предотвратить испарение растворителя с бумаги. На полоску бумаги на расстоянии 5 см от верхнего края наносят капли растворителя и свидетелей. Бумагу высушивают. Затем верхний край полоски бумаги погружают в верхнюю кювету с подвижной фазой. Под действием капиллярных сил и сил тяжести растворитель перемещается вниз по полоске. Хроматографирование заканчивают, когда фронт растворителя достигнет нижнего края бумаги. Проявление хроматограммы осуществляют по аналогии с восходящим методом.

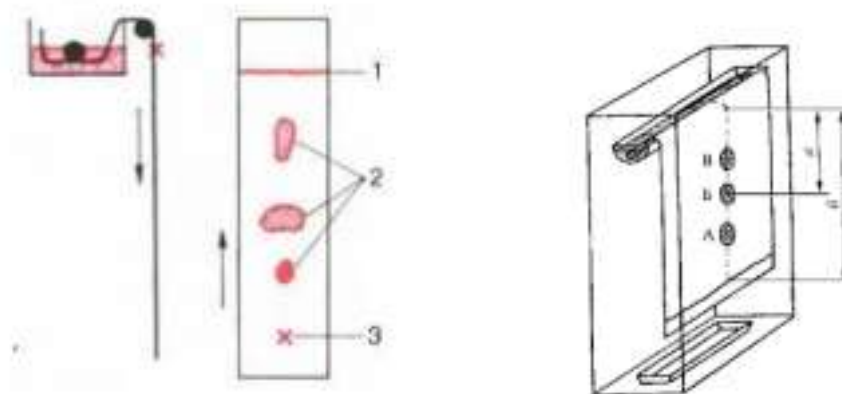


Рис. 57. Вариант нисходящей хроматографии: 1 – фронт растворителя; 2 – разделенные вещества; 3 – место нанесения образца

В том случае, когда сложную смесь нельзя разделить с помощью одного растворителя, применяют последовательно два растворителя с различными коэффициентами распределения. Для этого вырезают из бумаги квадрат (20x20, 30x30, 40x40 см). В левом углу на расстоянии 5 см от края наносят капли исследуемых веществ. После высушивания бумагу помещают в камеру, опуская нижний конец в рас-

творитель. Проводят хроматографирование по восходящему методу. После достижения растворителем верхнего края бумаги процесс прекращают. Бумагу высушивают. Затем, повернув ее на 90° против часовой стрелки, помещают во вторую камеру с другим растворителем. Опять проводят хроматографирование по восходящему методу. Хроматограмму после завершения процесса высушивают второй раз и проявляют. Получают двумерную хроматограмму (рис. 58).

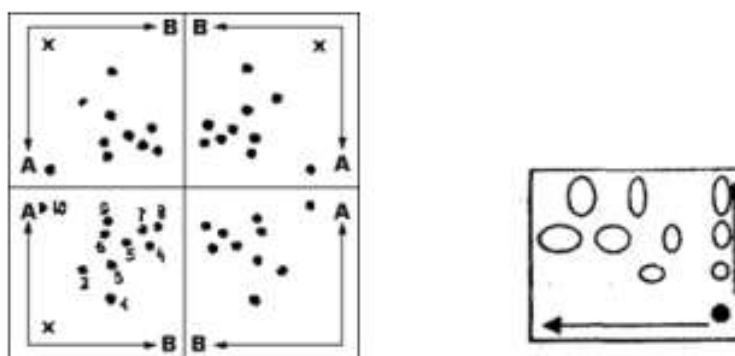


Рис. 58. Двумерная хроматограмма: \uparrow – направления движения растворителей; \bullet – стартовое пятно; $-$ пятна разделившихся веществ

Вместо обычных пятен на бумаге можно получить концентрически расположенные кольца. Это достигается путем круговой (радиальной) бумажной хроматографии (рис. 59).

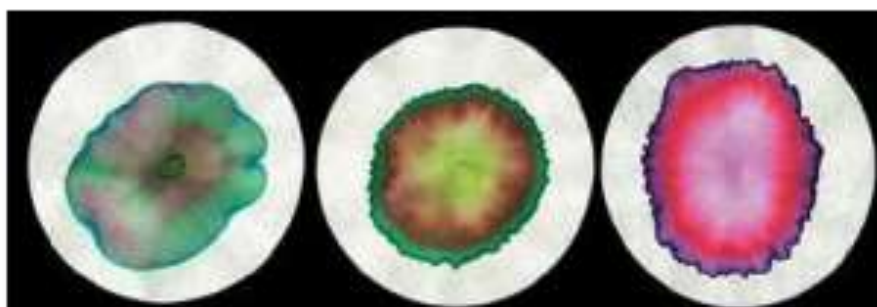


Рис. 59. Разделение при помощи радиальной хроматографии пигментов чернил

Для ее получения из бумаги вырезают круг нужного диаметра. В центр круга наносят каплю исследуемого раствора. Пятно высушивают на воздухе или в эксикаторе. Когда пятно высохнет, на круге вырезают небольшую полоску (фитиль). Полоску отгибают, круг помещают на чашку Петри с налитым в нее растворителем (насы-

щенная подвижная фаза) (рис. 60). Сверху круг накрывают второй чашкой Петри. Скорость поступления растворителя в центр круга можно регулировать шириной фитиля.



Рис. 60. Подготовка бумажного круга для хроматографии

Для проявления хроматограммы на бумаге обычно применяют полярные растворители, насыщенные водой, или их смеси.

Качественная и количественная оценка хроматографического разделения на бумаге. Для оценки способности разделения веществ на бумаге используют коэффициент R_f – отношение расстояния от центра пятна на бумаге (x) до линии старта к расстоянию, пройденному растворителем (xf) от линии старта до линии финиша

$$R_f = x / xf.$$

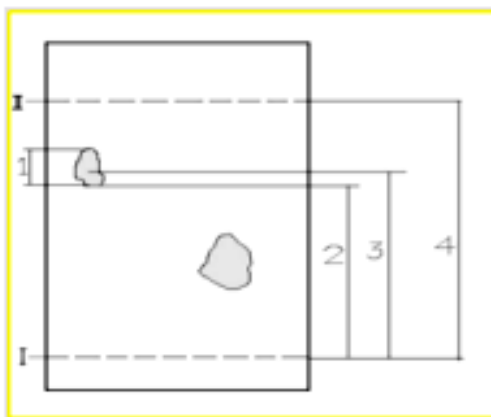


Рис. 61. Хроматограмма и ее характеристики: I – линия старта; II – линия фронта; 1 – длина пятна; 2 – отрезок от линии старта до пятна; 3 – отрезок от линии старта до центра пятна – x ; 4 – отрезок от линии старта до линии фронта – xf

Чем больше различие в значениях R_f разделяемых веществ, тем лучше они разделяются. Коэффициент R_f зависит от многих факторов: природы носителя, хроматографируемых веществ, растворителей и условий проведения эксперимента. Для однотипных веществ при постоянных условиях эксперимента величина R_f остается относительно постоянной и может служить для идентификации веществ. По возможности нужно проводить хроматографирование «со свидетелями». Для этого на одной полосе бумаги рядом с местом нанесения

исследуемого раствора помещают по одной капле растворов чистых веществ, которые предположительно могут входить в состав смеси. После хроматографирования сравнивают расположение полученных пятен. Если пятно вытянуто и имеет длинный «хвост», то это говорит о том, что вещество частично изменилось в ходе хроматографирования или его концентрация на старте велика. Для устранения этого явления необходимо предварительно установить оптимальную концентрацию вещества на старте, при которой образуются ясно видимые пятна хорошей формы.

Количественный анализ проводят непосредственно на хроматограммах или после отделения вещества хроматографических зон от целлюлозной основы. В первом случае компоненты определяют с помощью сканирующей денситометрии, флуориметрии, фотометрии или по размеру хроматографических зон, а также активационными методами. Для определения площади пятен их предварительно вырезают. Пределы обнаружения веществ в зонах по окрашенным производным составляют 0,1–10 мкг, флуориметрическим методом – 10–3–10 мкг, активационным методом – 10–4–10–10 мкг. Отделение компонентов от целлюлозной основы осуществляют экстрагированием, сжиганием бумаги или кипячением ее в смеси кислот. Затем компоненты определяют любым подходящим методом, обычно спектрофотометрическим, титриметрическим или кинетическим. Погрешность количественного анализа не превышает 10 %. С помощью бумажной хроматографии можно разделить и проанализировать практически все классы химических соединений, в том числе аминокислоты, сахара, стероиды. Кроме того, бумажная хроматография в сочетании с двумерным электрофорезом используется как микропрепаративный метод разделения природных веществ, в частности, пептидов.

Достоинства бумажной хроматографии: возможность разделения малых количеств веществ (0,001–1 мкг), высокая чувствительность, простота аппаратуры.

Недостаток метода: сильное размывание хроматографических зон, связанное с неоднородностью бумаги. Вследствие этого для разделения сложных смесей веществ необходимо использовать листы длиной около 1 м. Это приводит к увеличению длительности эксперимента (для двумерной бумажной хроматографии до 15–20 ч) и большому расходу растворителя.

6.4.2. Сущность и техника тонкослойной хроматографии

Тонкослойная хроматография (ТСХ) – метод анализа смесей жидких или твердых веществ, основанный на различном сродстве разделяемых веществ к неподвижной (сорбент) фазе и элюенту – подвижной фазе. Как правило, чем лучше вещество сорбируется неподвижной фазой, тем медленнее оно двигается по пластине. Тонкослойная хроматография первоначально была разработана для разделения липидов. Метод открыт в 1938 г. Н.А. Измайловым и М.С. Шрайбер. Открытие метода совершило коренной переворот в химическом анализе.

Преимуществом тонкослойной хроматографии перед хроматографией на бумаге является скорость выполнения эксперимента, на который требуется обычно 10–30 мин. Кроме того, этот способ отличается значительно большей чувствительностью, что особенно важно для качественного анализа сложных смесей. Тонкослойная хроматография позволяет обнаруживать до ~0,5 % массовых примесей. Бумага может быть изготовлена только из материалов на основе целлюлозы. Это не позволяет применять ее для разделения неполярных веществ. Тонкослойная хроматография позволяет использовать любой материал, который можно тонко измельчить и получить затем однородный слой. Это могут быть неорганические вещества, например, силикагель, окись алюминия, диатомовая земля и силикат магния, а также органические вещества, в частности, целлюлоза, полиамиды и порошок полиэтилена. Важным является то, что возможность широкого выбора сорбента и проявляющего растворителя дает возможность легко подобрать оптимальные условия и использовать их, если нужно, при последующей хроматографии на колонке.

В методе ТСХ разделение смеси происходит в тонком слое сорбента, нанесенного на твердую плоскую подложку. В основу метода заложены явления сорбции-десорбции. Использование различных сорбентов позволяет значительно расширить и улучшить этот метод.

Современная пластинка ТСХ представляет собой основу из стекла, алюминия или полимера. Наибольшее распространение получили пластины на основе алюминиевой фольги или полимеров. Для закрепления сорбента применяют гипс, крахмал, силиказоль и другие вещества, которые удерживают зерна сорбента на подложке. Толщина слоя может быть различной (>100 мкм), но самый важный критерий – слой должен быть равномерным по толщине в любом

месте хроматографической пластинки. ТСХ применяют для разделения и анализа как органических, так и неорганических веществ. Этим методом можно разделить практически все неорганические катионы и многие анионы, близкие по свойствам ионы благородных металлов, лекарственные и наркотические средства, пестициды, аминокислоты, липиды, алкалоиды. С помощью ТСХ удобно анализировать малые количества веществ, оценивать чистоту препаратов, контролировать технологические процессы и состав сточных вод, предварительно подбирать условия для колоночной хроматографии.

Главной количественной характеристикой метода аналогично бумажной хроматографии является время удерживания R_f .

R_f – коэффициент удерживания (время удерживания) – отношение расстояния, пройденного определяемым веществом h к расстоянию, пройденному подвижной фазой – элюентом H .

Для пятен, имеющих правильную симметричную форму, величину h определяют по положению центра пятна, для несимметричных пятен – по положению максимума интенсивности. R_f является характеристикой природы определяемого соединения, зависит от сорбента и растворителя, используемых для разделения. Для надежности идентификации веществ при определении R_f часто используют «свидетели». Для этого на пластинке вместе с разделяемой смесью веществ хроматографируют стандартные вещества, так называемые «свидетели». В последнем случае определяют относительный коэффициент удерживания $R_{отн}$ по формуле

$$R_{отн} = R_i/R_f,$$

где $R_f(i)$ – время удерживания i -го компонента; $R_f(\text{станд})$ – время удерживания стандартного вещества.

Сорбенты тонкослойной хроматографии

Наиболее распространенным сорбентом является силикагель. Силикагель – гидратированная кремниевая кислота, образующаяся при действии минеральных кислот на силикат натрия с последующим высушиванием образовавшегося золя. После размалывания золя используют фракцию определенной зернистости обычно 5–20 мкм. Силикагель является полярным сорбентом, у которого в качестве активных центров служат группы -ОН. Он легко сорбирует на своей поверхности воду и образует водородные связи.

Оксид алюминия является слабоосновным адсорбентом и используется в основном для разделения соединений слабоосновного и нейтрального характера. Недостатком пластин на оксиде алюминия является обязательная активация поверхности перед использованием. Ее проводят, выдерживая пластину в сушильном шкафу при температуре 100–150°C. Адсорбционная емкость оксида алюминия низкая по сравнению с силикагелем.

Кизельгур – адсорбент, полученный из природных минералов: диатомовых земель. Сорбент обладает гидрофильными свойствами, но более низкой адсорбционной емкостью слоя по сравнению с силикагелем.

Кремнекислый магний – менее полярный сорбент, чем силикагель. Обычно его используют в случаях, когда адсорбенты с большей полярностью не дали эффективного разделения.

Целлюлоза очень эффективна для разделения сложных органических молекул. Адсорбент представляет собой в основном шарики целлюлозы диаметром до 50 мкм, закрепленные на носителе крахмалом. Однако, как и в бумажной хроматографии, подъем фронта растворителя на целлюлозе происходит очень медленно. Указанные сорбенты могут быть модифицированы для придания им новых сорбционных свойств. К модификации относятся например, пропитка сорбентов реактивами, создание пластин с обращенной фазой. Именно разнообразие возможных фаз при минимальных затратах позволяет использовать ТСХ для хроматографирования огромного числа веществ.

Растворители (элюенты) тонкослойной хроматографии

В тонкослойной хроматографии в качестве подвижной фазы – элюента – используют либо чистые вещества (этилацетат, бензол и т.п.), либо смеси веществ (системы) в определенном соотношении. Растворители должны легко удаляться после проведения анализа. Поэтому растворители, имеющие высокую температуру кипения, не применяют в ТСХ. Выделяемые вещества не должны взаимодействовать с элюентом или разрушаться в его присутствии. Элюент подбирают таким образом, чтобы пятно целевого компонента выходило с R_f не более 0,5–0,6 и было хорошо отделено от примесей ($\sim 0,1 R_f$). Если на старте остались вещества ($R_f = 0$), то следует сменить элюент и проанализировать состав этой смеси уже с другим. Иногда целевое вещество может «сидеть на старте». Если под действием раство-

рителей различной полярности вещество не сдвигается со старта или двигается с фронтом растворителя, то следует перейти к другому сорбенту. Пример 1: $R_f = 0$, так ведут себя высокополярные вещества (ионные жидкости, амины) на силикагеле или неполярные вещества на сорбентах с обращенной фазой. Пример 2: $R_f = 1$, так ведут себя неполярные вещества на силикагеле или высокополярные вещества (ионные жидкости, амины) на сорбентах с обращенной фазой.

Подготовка пластин перед проведением анализа

Перед использованием пластины для ТСХ необходимо предварительно подготовить. Это связано с тем, что адсорбенты пластин при хранении поглощают из воздуха не только влагу, но и другие вещества. Если использовать неподготовленные пластины, то в процессе хроматографирования появляется фронт «загрязнений», который может мешать определению веществ, имеющих большие значения R_f . Некоторые вещества, например, вода, могут изменять состав подвижной фазы, что ведет к получению других значений R_f . Предварительная подготовка пластин заключается в пропитке пластин чистым растворителем на всю высоту пластинки (метанол, бензол, диэтиловый эфир) и последующей сушке пластины в сушильном шкафу при температуре 110–120° С в течение 0,5–1 ч. Таким способом можно подготовить сразу несколько пластин, которые находясь при хранении в сухом герметичном сосуде сохраняют свои свойства несколько месяцев.

Техника проведения тонкослойной хроматографии

Нанесение исследуемого вещества на пластину влияет на получаемые результаты хроматографирования. Исследованию обычно подвергаются либо жидкие вещества, либо растворы твердых веществ без предварительной подготовки проб. На результаты разделения оказывает большое влияние концентрация наносимых веществ. В ТСХ принято использовать растворы с концентрацией вещества около 1 %. Однако чувствительность метода позволяет определять вещества с гораздо меньшими концентрациями. Если в исследуемом веществе общая концентрация компонентов неизвестна или известна концентрация, но такого типа вещества еще не хроматографировали, то нужно предварительно определить, какое количество исследуемого раствора достаточно для качественного анализа.

Для этого на пластину ТСХ нужно нанести несколько пятен хроматографируемого раствора. Пятна должны быть одного размера, но содержать разные количества анализируемого вещества, например, 1, 2, 5 мкл. При правильно подобранной концентрации форма пятен разделенных веществ такая же, как и форма капли, нанесенной на линии старта. Если пятна имеют большие размеры, чем пятно на старте, то нанесенная концентрация слишком велика. Появление «хвостов», неправильная форма разделенных пятен на пластинке могут свидетельствовать как о высокой концентрации вещества, так и неправильно подобранной хроматографической системе, а также химическом взаимодействии разделяемых компонентов. Если вещества слишком мало, то пятно может не проявиться.

Типовая хроматограмма, полученная методом ТСХ, представлена на рисунке 62.



Рис. 62. Хроматограмма чернил в тонком слое

Правильный подбор количества нанесенного вещества и системы растворителей дает возможность полного разделения на одной пластинке до десяти компонентов в исследуемых веществах. Удобно наносить образцы на специальном столике с трафаретами и подогревом.

Каплю анализируемого вещества наносят на «линию старта», которую отмечают на расстоянии 1–2 см от нижнего края пластинки с помощью микрошприца или градуированного капилляра. Размер наносимого стартового пятна не должен превышать 2–3 мм. Это связано с тем, что при большем размере пятна происходит изменение формы под действием физических сил. Кроме того, границы разделенных компонентов могут перекрываться. Расстояние между наносимыми пятнами должно быть около 2 см. При нанесении капли поверхность сорбента не должна разрушаться, так как это может повлиять на качество разделения. Капля должна наноситься касанием иглы или капилляра о слой сорбента, а не надавливанием. На размер образующегося пятна влияют не только количество наносимого раствора, но и полярность растворителя и его температурные характеристики. Так, при нанесении одного и того же вещества в различных растворителях образовавшееся пятно, в котором в качестве растворителя использовали метанол, будет больше, чем пятно от раствора его в хлороформе. После нанесения исследуе-

мых веществ на пластинку необходимо добиться полного удаления растворителей. Даже небольшое содержание растворителя в исследуемом веществе может повлиять на процесс разделения. Удаление растворителей обычно проводят сушкой пластин на воздухе в течение 5–10 мин либо в сушильном шкафу. Подогрев подложки делает испарение растворителей интенсивным, при этом размер пятна также уменьшается. Затем пластинку помещают в камеру для хроматографирования, на дно которой предварительно наливают небольшое количество растворителя (подвижная фаза). Если растворитель поступает на пластинку снизу вверх под действием капиллярных сил, то такая хроматография называется восходящей. По мере продвижения растворителя происходит разделение анализируемой смеси веществ в зависимости от их сродства к адсорбенту. После окончания разделения пластинку с адсорбентом вынимают из камеры, отмечают фронт растворителя и обрабатывают специальными реагентами для обнаружения пятен, например, серной кислотой, йодом.

Таким образом, для проведения ТСХ необходимо нанести анализируемую смесь (0,5–5,0 мкл) и стандартные вещества на линию старта:

- подготовить хроматографическую пластинку;
- поместить пластинку в герметичную хроматографическую камеру с растворителем (элюентом);
- после достижения элюентом линии финиша извлечь пластинку из камеры, высушить растворитель;
- проявить хроматограмму известными методами.

Аппаратура для проведения тонкослойной хроматографии (ТСХ)

Пластины (марки Sorbfil) предназначены для проведения анализа веществ методом ТСХ. Пластины выпускают на полимерной (полиэтилентерефталат) или алюминиевой подложке с нанесенным рабочим слоем фракционированного сорбента толщиной 90–120 мкм. Рабочий слой закреплен на подложке с помощью специального связующего вещества. Толщина слоя сорбента на одной пластине отличается на ± 5 мкм. Для медико-генетических исследований пластины выпускают с рабочим слоем сорбента толщиной 160 мкм.

Трафарет (рис. 63) предназначен для предварительной разметки хроматографических пластин или прямого нанесения проб на пластины через специальные отверстия. Нижний ряд отверстий обеспечивает стартовую линию на расстоянии 10 мм от нижнего края пластин, а верхний – 15 мм. Крайние отверстия выполнены на расстоянии 10 мм от правого и левого срезов пластин. Расстояние между отверстиями в ряду 5 мм. Размер трафарета: 105x100 мм.

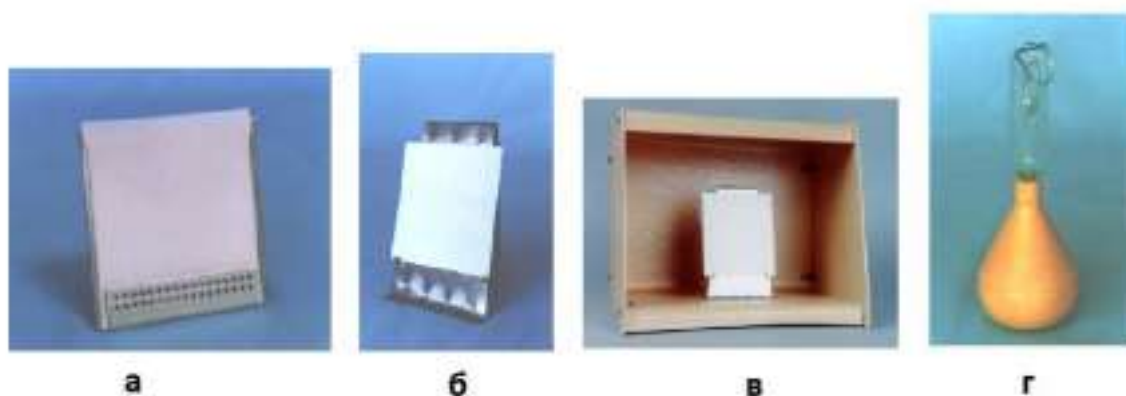


Рис. 63. Аппаратура тонкослойной хроматографии:
а – трафарет; б – установочный столик; в – камера; г – пульверизатор

Установочный столик предназначен для размещения хроматографических пластин при нанесении на них обнаруживающего реагента. Камера предназначена для безопасного нанесения на хроматографические пластины обнаруживающего реагента. При опрыскивании пластины, размещенные на установочном столике, помещают в камеру. Для присоединения камеры к вытяжной вентиляции в ее задней стенке вырезано отверстие. Изготовлена камера из материала, устойчивого к агрессивным средам.

Пульверизатор предназначен для нанесения на хроматографические пластины обнаруживающего реагента. Стекланный распылитель пульверизатора совмещает в одном корпусе эжекционную систему и емкость для раствора.

Нагревательное устройство (рис. 64) предназначено для подогрева пластин на разных стадиях анализа. На стадии нанесения проб и стандартных растворов подогрев пластин до заданной температуры обеспечивает получение компактного пятна и, соответственно, повышает эффективность и четкость разделения. Для системного нанесения проб устройство снабжено съемной линейкой с пазами шагом 10 мм.



Рис. 64. Нагревательное устройство для подогрева пластин ТСХ



Рис. 65. Камеры для хроматографирования

Пипетки капиллярные с делениями предназначены для дозирования жидкостей при приготовлении рабочих растворов. Объем дозируемой жидкости до 0,1–0,2 мл.

Камеры (рис. 65) предназначены для проведения процесса хроматографирования пластин ТСХ после нанесения на них проб анализируемых веществ и стандартных растворов.

Камеры изготовлены из химически стойкого стекла двух типоразмеров: под пластины 10x10 см и пластины 15x15 см. Камеры имеют разделительный выступ на дне для фиксации пластин и экономии элюента. Камеры оснащены шлифованной крышкой.

Микрошприцы служат для нанесения на пластины стандартных растворов и проб анализируемых веществ. Для качественного нанесения проб игла имеет прямой шлифованный срез. Вместимость шприца 10 мкл. Облучатель предназначен для обнаружения нанесенных на специальные пластины различных химических веществ по их флуоресценции, возбуждаемой ультрафиолетовым излучением с длиной волны 254 и 365 нм. Определение возможно также по их затемнению на светящемся слое сорбента пластины с флуоресцентным индикатором на 254 или 365 нм.

Используют его для анализа лекарственных препаратов, пестицидов, наркотиков в сырье и продуктах его переработки, в крови и биологической жидкости человека. Прибор для обработки пластин ТСХ проявляющей жидкостью методом погружения обеспечивает четкость проявления хроматографических зон и равномерность окраски фона пластины после обработки и рекомендуется при количественных расчетах хроматограммы.

Аппликатор предназначен для полностью автоматического нанесения проб на пластину ТСХ в виде точек или штрихов. Нанесение производится с помощью шприца, приводимого в действие шаговым двигателем, бесконтактно с помощью распыления сжатым воздухом. В процессе нанесения пластина ТСХ может подогреваться. Это обес-

печивает компактное нанесение точек и штрихов (толщина штриха на старте от 0,5 до 0,7 мм). Аппликатор предназначен для нанесения 10 проб. Промывка шприца и забор проб производятся автоматически. Задание программы и управление работой аппликатора производятся с помощью персонального компьютера.

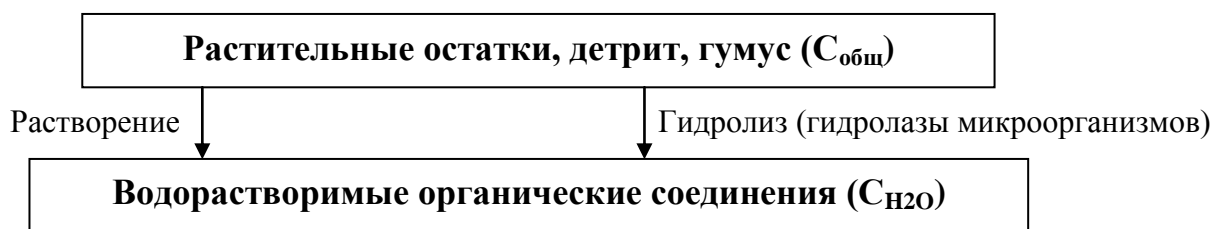
Денситометр – прибор для измерения степени затемнения (оптической плотности) фотографических материалов. Используется в фотографии и кинопроизводстве для проверки светочувствительных материалов, в полиграфии для определения цветовых несоответствий тиражного оттиска. Специализированные денситометры применяют в рентгеновской дефектоскопии для слежения за качеством рентгеновских снимков контролируемых объектов.

Денситометр предназначен для расчета параметров и количественной оценки в тонкослойной хроматографии. Применение денситометра значительно расширяет возможности тонкослойной хроматографии. Простота конструкции, легкость работы, достаточно высокая точность результатов (погрешность 3–10 %) ориентированы на лаборатории любого уровня. Денситометр может рассчитывать любую хроматограмму, видимую в дневном или ультрафиолетовом свете с длинами волн 365 и 254 нм.

Лабораторная работа № 7

Определение водорастворимого углерода, образованного в результате гидролиза органических соединений почвы

Принцип и химизм метода: процессы углеродного цикла можно представить следующей схемой



Органические соединения, находящиеся в водной фазе почвы, являются основным питательным субстратом для почвенной микрофлоры.

В процессе их минерализации концентрация в воде $C_{\text{лаб}}$ снижается, но одновременно вырабатываемые микроорганизмами ферменты вновь повышают концентрацию органических соединений в почвенной влаге, гидролизуя $C_{\text{общ}}$, и таким образом поддерживают квазистационарное равновесие между $C_{\text{общ}}$ и $C_{\text{лаб}}$ в течение всего вегетационного периода



Гидролиз углеродсодержащих соединений растительных остатков, детрита и гумуса обусловлен биохимическим составом поступившего в почву растительного опада, степенью гидрофобности органических соединений и активностью почвенной биоты, продуцирующей ферменты.

В дерново-подзолистых почвах содержание $C_{\text{лаб}}$ колеблется от 0,5–1,0 % от $C_{\text{общ}}$ при влажности полевой влагоемкости.

Цель: оценить деятельность почвенной микрофлоры по переводу твердых растительных остатков, детрита и гумуса в водорастворимое состояние.

Реактивы и газы. Наполнитель для колонки – полисорб, газ-носитель (гелий или водород) в баллоне, мрамор, 5 %-я HCl.

Приготовление стандарта: взаимодействием мрамора с 5 %-й HCl выделяется CO₂, который собирают в перевернутую воронку, заполненную водой и закрытую резиновой трубкой с зажимом. В инкубационный сосудик на 60 мл вводят 3 мл 100 %-го CO₂ и получают 5 %-й CO₂, в 1 мл которого содержится 0,1 мг CO₂

Приборы и посуда. Газовый хроматограф с детектором теплопроводности (ДТП), термостат биологический, весы ВЛТК, шприцы медицинские на 1 мл, инкубационные сосудики на 20 мл с пробками от пенициллиновых флаконов и пластмассовыми завинчивающимися крышками с отверстиями, бюксы алюминиевые, воронки с фильтрами Шотта, колба Бунзена, насос Камовского, градуированные пробирки, сетчатое сито (диаметр ячеек 1 мм), буры агрохимический и почвенный.

1. Цилиндрическая воронка с фильтром Шотта заполняется почвой, просеянной через сито (диаметр ячеек 1 мм), насыщается водой

до полной влагоемкости (ПВ), закрывается часовым стеклом и оставляется на сутки.

2. Затем влага оттягивается насосом Камовского в градуированную пробирку с использованием колбы Бунзена. Аликвота переносится в инкубационный сосудик на 20 мл и высушивается в термостате при 105° С.

3. В инкубационный сосудик приливается 1 мл хромовой смеси, закрывается пробкой от пенициллинового пузырька, завинчивается крышкой (с отверстиями) и оставляется на сутки.

4. Газовая фаза инкубационного сосудика анализируется на содержание CO₂. Для перевода содержания CO₂ в содержание углерода используется коэффициент 0,273.

5. Обработка результатов анализа. Содержание углерода органических соединений в C_{лаб}. Наблюдается динамическое равновесие между углеродом, находящимся в твердом и водорастворимом состоянии, а также углеродом в водорастворимом состоянии и минерализуемым до CO₂.

Благодаря этому почвенная микрофлора чутко реагирует на изменения, происходящие как с составом органического вещества в почве, так и с водно-физическими факторами внешней среды. В связи с этим специфика выделения почвенного гидролизата органического вещества состоит в том, что определенного соотношения между навеской почвы и раствором нет в отличие от почвенной вытяжки.

Для получения гидролизата почву насыщают влагой до состояния полевой (наименьшей) влагоемкости. После установившегося равновесия между почвой и почвенным раствором последний оттягивают через пористый фильтр с помощью насоса Камовского, отбирают аликвоту, высушивают ее и сжигают остаток, анализируя выделившийся CO₂ на газовом хроматографе.

Содержание углерода органических соединений в C_{лаб} выражается в миллиграммах углерода органических соединений, содержащихся в 1 кг воздушно-сухой почвы при полевой влагоемкости, и рассчитывается по формуле

$$D = h \times K \times V_{св} \times m \times 0,273 - 1000 / l \times p \times M,$$

где h – величина пика CO₂ в анализируемой пробе (мм); $V_{св}$ – объем газовой фазы в инкубационном сосудике (мл); K – чувствительность детектора к CO₂ (мг CO₂/мм); l – объем газовой фазы, вводимой в

хроматограф (мл); p – навеска воздушно-сухой почвы, помещенная в воронку (г); M – масса воды в воронке (г), m – аликвота, 0,273 – коэффициент перевода CO_2 в C .

Свободный объем газовой фазы в инкубационном сосудике (V_{cb} , мл) рассчитывается по разнице между объемом инкубационного сосудика (V , мл) и объемом помещенной в него хромовой смеси (мл).

6. Результаты определений водорастворимого углерода занесите в таблицу 17. Полученные материалы представьте в виде графика.

Таблица 17 – Содержание C_{H_2O} в почве

Вариант	Содержание $C_{орг}$, %	Содержание C_{H_2O} , %	$C_{H_2O}/C_{орг}$, %	Уровень

7. Рассчитайте долю водорастворимого углерода от $C_{орг}$

$$C_{H_2O}/C_{орг} \times 100.$$

На основании шкалы Д.С. Орлова, О.Н. Бирюковой (2005) дайте агрономическую характеристику содержания органического и водорастворимого органического вещества.

8. Оформите в аналитическом журнале выводы, обоснуйте полученные результаты, дайте ответы на вопросы.

Таблица 18 – Оценка уровня содержания гумуса и водорастворимого органического вещества (Орлов, Бирюкова, 2005)

Признак	Уровень, характер признака	Предел величин
1	2	3
Содержание гумуса в генетических горизонтах почвенного профиля, %	Сверхвысокое	> 20
	Очень высокое	12–20
	Высокое	8–12
	Среднее	6–8
	Ниже среднего	4–6
	Низкое	2–4
	Малое	1–2
	Очень малое	< 1

1	2	3
Содержание водорастворимых органических веществ (C_{H_2O}), % от $C_{общ}$	Сверхвысокое	> 5,0
	Очень высокое	2,0–5,0
	Высокое	1,0–2,0
	Выше среднего	0,5–1,0
	Среднее	0,2–0,5
	Низкое	0,1–0,2
	Очень низкое	<0,1

Вопросы к защите лабораторной работы № 7

1. Что такое хроматография? Ее применение.
2. Назовите способы хроматографирования, дайте их характеристику.
3. Жидкостная хроматография, ее сущность и применение.
4. Газовая хроматография, ее сущность и применение.
5. Приборы для хроматографических анализов, устройство и принципиальная схема работы.
6. В чем отличие бумажной хроматографии от тонкослойной?
7. Что такое носитель, неподвижная фаза, подвижная фаза? Какие требования к ним предъявляются?
8. Перечислите способы осуществления бумажной хроматографии, кратко охарактеризуйте их.
9. Каким образом можно провести качественный анализ с помощью бумажной хроматографии?
10. Перечислите преимущества тонкослойной хроматографии.
11. Каким образом можно провести качественный и количественный анализ методом ТСХ?
12. Что такое время удерживания? Как его рассчитать для симметричных и несимметричных пятен?
13. Основные этапы проведения метода ТСХ и их особенности.
14. Назовите основные элементы оборудования, необходимые для проведения ТСХ.
15. Перечислите области использования методов ТСХ и бумажной хроматографии.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Понятие «мертвое» время колонки – это время:

- а) удерживания наименее удерживаемого компонента;
- б) от момента ввода пробы до появления сигнала детектора;
- в) пребывания в колонке несорбирующегося компонента;
- г) от момента ввода несорбирующегося вещества до момента;
- д) регистрации максимума сигнала детектора.

2. Какие из детекторов для ВЭЖХ обладают наибольшей чувствительностью?

- а) Флуориметрический.
- б) Амперометрический.
- в) Спектрофотометрический.
- г) Рефрактометрический.

3. Правильная последовательность узлов в схеме жидкостного хроматографа:

- а) колонка;
- б) регистрирующее устройство;
- в) подача элюента;
- г) дозатор;
- д) детектор.

4. К характерным особенностям одноколоночной ионной хроматографии по сравнению с двухколоночной можно отнести:

- а) низкую эффективность разделения;
- б) простоту аппаратуры;
- в) возможность широкого выбора элюентов;
- г) отсутствие необходимости поддерживать рН элюент.

5. Установите соответствие:

Вид ВЭЖХ

Разделяемые вещества

1) ион-парная;

а) белки, пептиды, биополимеры;

2) эксклюзионная;

б) неорганические анионы;

3) обращенно-фазовая;

в) амины, аминокислоты;

4) ионная;

г) углеводороды, ПАУ;

5) нормально-фазовая.

д) фенолы;

е) ионы металлов.

6. Двумерную планарную хроматографию применяют:

- а) для снижения пределов обнаружения;

- б) повышения селективности;
- в) снижения трудоемкости анализа;
- г) повышения воспроизводимости результатов.

7. Принцип, на котором основана работа рефрактометрического детектора:

- а) излучение света;
- б) люминесценция определяемых веществ;
- в) поглощение света;
- г) преломление света.

8) Работа спектрофотометрического детектора основана:

- а) на излучении света;
- б) люминесценции определяемых веществ;
- в) поглощении света;
- г) преломлении света.

9. Какой блок жидкостного хроматографа оказывает наибольшее влияние на эффективность разделения компонентов?

- а) Дозатор.
- б) Насос.
- в) Детектор.
- г) Колонка.

10. Как проводят идентификацию веществ?

- а) По температуре кипения и диэлектрической проницаемости.
- б) Площади хроматографического пика.
- в) Времени удерживания, исследованию зон в колонке методами спектрального или химического анализа.
- г) Подключением спектрального анализатора к колонке.

11. Количественный анализ включает:

- а) ввод пробы, расчет времени удерживания;
- б) разделение, расчет состава смеси;
- в) градуировку прибора, разделение, измерение площади пиков;
- г) ввод пробы, разделение, расчет индекса удерживания.

12. Какой параметр хроматографического пика наиболее часто применяется в количественном анализе?

- а) Высота.
- б) Ширина на уровне нулевой линии.
- в) Ширина на уровне полувысоты.
- г) Площадь.

13. Основное преимущество УФ-детектора:

- а) селективность;
- б) возможность определения большого числа органических соединений;
- в) низкий предел обнаружения;
- г) стабильность нулевой линии.

14. Наиболее часто применяемый параметр удерживания:

- а) абсолютное время;
- б) относительное время;
- в) относительный объем;
- г) абсолютный объем.

15. Какой блок жидкостного хроматографа применяется для автоматического вычисления площади пика?

- а) Электронный усилитель.
- б) Самописец.
- в) Интегратор.
- г) Электромметр.

16. Преимущество ВЭЖХ по сравнению с методом газожидкостной хроматографии:

- а) низкий предел обнаружения;
- б) возможность определения нелетучих и труднокипящих соединений;
- в) селективность определения;
- г) надежность прибора в эксплуатации.

17. Механизм разделения веществ в методе газожидкостной хроматографии адсорбции на поверхности неподвижной фазы:

- а) распределение между двумя несмешивающимися фазами;
- б) обратимый обмен ионами между определяемым веществом;
- в) неподвижной и подвижной фазами;
- г) химическое взаимодействие определяемого вещества с подвижной фазой.

18. Блок-схема газожидкостного хроматографа:

- а) сосуд для подвижной фазы, насос, колонка, детектор;
- б) баллон с газом-носителем, инжектор, колонка, детектор, самописец;

в) баллон с газом-носителем, термостат, испаритель, инжектор, колонка, детектор, самописец;

г) сосуд для неподвижной фазы, термостат, инжектор, насос, колонка.

19. Отклик дифференциального детектора пропорционален концентрации определяемого вещества:

а) объему;

б) длине хроматографической колонки;

в) массовой скорости потока анализируемого вещества через ячейку детектора.

20. Параметр, характеризующий хроматографическую колонку:

а) длина;

б) материал колонки;

в) химический состав твердого носителя;

г) природа неподвижной фазы.

21. Время удерживания – это время, прошедшее от начала ввода пробы:

а) до появления на выходе из колонки зоны соответствующего компонента с максимальной концентрацией;

б) начала сигнала детектора;

в) окончания сигнала детектора;

г) последнего максимального сигнала детектора.

22. Детектор предназначен:

а) для равномерного перемещения анализируемой пробы в колонке;

б) регистрации компонентов анализируемой смеси;

в) введения пробы в хроматограф;

г) полного разделения компонентов анализируемой пробы.

23. Какая величина служит основой качественного анализа в газовой хроматографии?

а) Время удерживания.

б) Высота пика.

в) Площадь пика.

г) Ширина пика.

24. Площадь хроматографического пика характеризует:

- а) качественный состав пробы;
- б) количественное содержание отдельных компонентов в пробе;
- в) содержание жидкой фазы в твердом носителе;
- г) полноту разделения.

25. Что является газом-носителем в газовой хроматографии?

- а) Газ, проходящий через ячейку катарометра одновременно с анализируемым газом.
- б) Анализируемая газовая смесь.
- в) Газ, используемый для перемещения анализируемой смеси вдоль колонки и ее разделения.
- г) Воздух.

26. Что отличает газоадсорбционную хроматографию от газо-жидкостной?

- а) Аппаратурное оформление.
- б) Механизм разделения.
- в) Объекты анализа.
- г) Детекторы.

27. В качестве газа-носителя в газовой хроматографии применяют:

- а) Гелий.
- б) Воздух.
- в) Азот.
- г) Аргон.
- д) Пропан.

28. Какой хроматографией можно провести разделение смеси углеводородов наиболее эффективно?

- а) Газовой.
- б) Бумажной.
- в) Тонкослойной.

7. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БАЗОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АГРОФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ

Как всякое самостоятельное тело почвы имеют свой облик, строение, свойства. Часть этих свойств унаследована от почвообразующих пород. Но ряд свойств характерен только для почв, они позволяют отличить почву от других природных тел. Физические свойства и процессы, протекающие в почве, во многом определяют направленность почвообразовательного процесса, условия для роста и развития растений (Вильямс, 1959; Кауричев, 1982; Раменский, 1938; Корнблум, 1975, 1982; Розанов, 1975). Наиболее тесный контакт физика почв имеет с земледелием и мелиорацией, задачей которых является временное или коренное улучшение, главным образом физических свойств почвы для практических целей. Физические свойства учитываются при разработке агротехнических приемов по зонам, а также должны быть положены в основу мелиоративных мероприятий. Так, для зон недостаточного увлажнения разрабатываются приемы улучшения физических свойств почвы, способствующие накоплению и сохранению воды. Наоборот, в зоне избыточного увлажнения агротехнические и мелиоративные мероприятия должны быть направлены в сторону уменьшения содержания воды в почве и увеличения ее аэрации, а для северных районов нужны также приемы тепловых мелиораций.

Оптимальными физическими свойствами и режимами (водным, воздушным, тепловым) будут такие, которые обеспечивают максимальный урожай растений при полной обеспеченности почвы элементами питания. Знание физических свойств почв и грунтов важно при оценке их как строительного фундамента, санитарного состояния (Воронин, 1979; Дояренко, 1963). В настоящее время изучению физических свойств почвы уделяется большое внимание; оно производится как в стационарных условиях, так и в экспедиционных.

7.1. Диагностика строения пахотного слоя почвы

Буровой метод определения плотности почв (по Вадюниной, Корчагиной, 1986)

Определение плотности сухой почвы ненарушенного сложения нужно обязательно проводить по генетическим горизонтам. Пахот-

ный слой характеризуется более подробно (по всей глубине) с поверхности, 10 и 20 см. При большой мощности нижележащих горизонтов определение следует проводить по двум или нескольким глубинам. Из пахотного слоя по каждой глубине образцы должны быть взяты в пятикратной повторности, для нижних горизонтов можно допустить трехкратную.

Для определения плотности почвы предложено несколько методов и приборов, в основу которых положены разные принципы. Наиболее известен буровой метод, который основан на взятии образца почвы ненарушенного сложения с помощью цилиндра-бура определенного объема. В настоящее время существует много вариантов буров. Некоторые из них имеют целевое назначение: для взятия образцов торфяных почв, лесной подстилки и т.п.

Наиболее распространены метод и набор инструментов, разработанные Н.А. Качинским. Набор (рис. 6б) состоит из стальных цилиндров-буров объемом около 100 см^3 (1) и около 500 см^3 (2) для взятия образца; направителя (10) для вертикального погружения цилиндра (малого) в почву; шомпола (8) для вдавливания цилиндра в почву; молотка (3) для забивания цилиндра в случае взятия образца из уплотненного горизонта; ножа (9), лопаточки (7) и совка (6) для выемки цилиндра с почвой и удаления излишков почвы, алюминиевых банок с крышками (4, 5) для хранения взятого почвенного образца. Цилиндры-буры для взятия образца почвы в данном наборе низкие, но широкие, чтобы сдавливание почвы при отборе пробы было наименьшим. Диаметр режущей части цилиндра делается на 1 мм меньше остальной его части. То и другое обеспечивает взятие образца без прессования. Примерные размеры цилиндра-бура малого: высота 40 мм, диаметр режущей части 56 мм, диаметр остальной части 57 мм. При объеме цилиндра-бура около 500 см^3 соответствующие параметры 80, 87, 88 мм.

Большим цилиндром-буром (около 500 см^3) берут образцы из рыхлого пахотного горизонта, а малым – из уплотненных горизонтов. Направитель представляет собой колодку из прочного дерева с цилиндрическим отверстием в середине такой же высоты, как и цилиндрическая часть шомпола. Шомпол имеет диаметр, равный внешнему диаметру цилиндра. Изготавливают его из крепкого дерева; для прочности его цилиндрическую часть заключают в металлическую оправу.

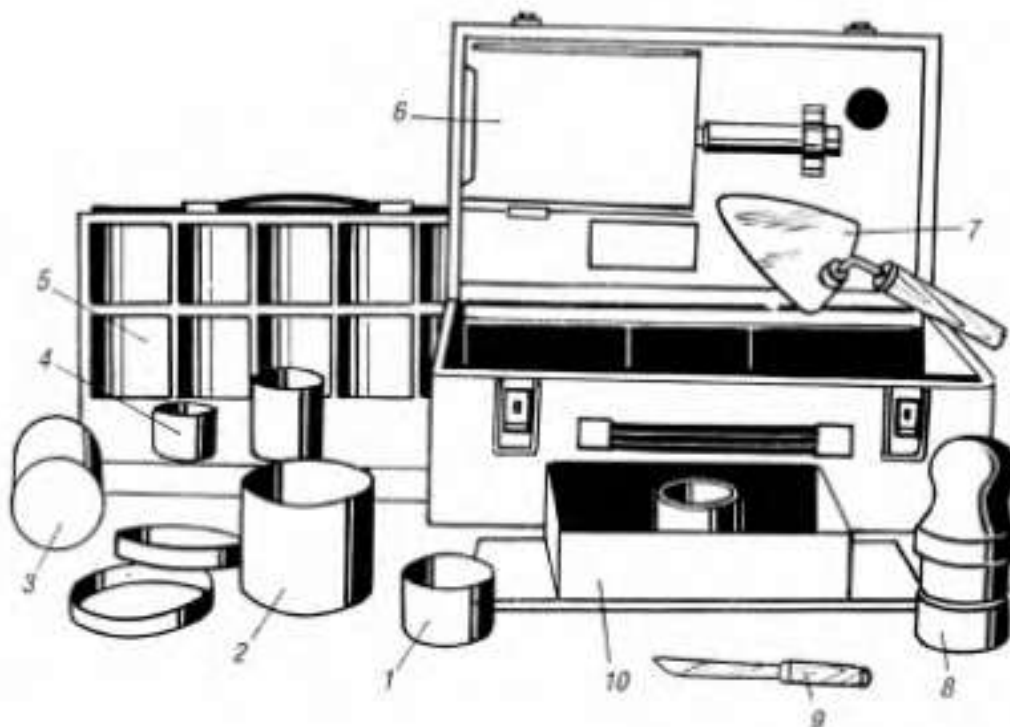


Рис. 66. Набор инструментов для определения плотности почвы буровым методом Качинского: 1 и 2 – цилиндры-буры; 3 – молоток; 4 и 5 – алюминиевые банки с крышками; 6 – совок; 7 – лопаточка; 8 – шомпол; 9 – нож; 10 – направитель (Вадюнина, Корчагина, 1986).

Техника работы. Взятие проб почвы из пахотного слоя. Недалеко от разреза выделяют незатоптанную площадку ($1 \times 1 \text{ м}^2$), на которой в углах и середине берут пять проб большим цилиндром. С места взятия проб срезают растения, а поверхность почвы выравнивают. На подготовленную таким образом поверхность ставят цилиндр, закрывают его сверху небольшой квадратной доской ($10 \times 10 \text{ см}$) и, надавливая рукой, погружают в почву. Цилиндр должен полностью заполниться почвой без ее уплотнения. Доску снимают, закрывают цилиндр крышкой, окапывают вокруг ножом или лопаточкой и вынимают. Затем переворачивают, срезают излишки почвы ножом вровень с краем цилиндра, очищают боковые стенки. Закрывают нижней крышкой, перевернув и отняв верхнюю крышку, пересыпают почву в сухой полиэтиленовый пакет и вкладывают этикетку. Взятые образцы сохраняют от нагревания и намокания, поэтому удобно складывать их в ящик или ведро и закрывать сверху клеенкой, полотенцем или мешковиной. Рядом с первой подготавливают площадку на глубину 10 см, а первую углубляют до 20 см и в том же порядке берут пробы. Если на этих глубинах почва окажется плотной, то используются ма-

лые цилиндры. Контроль для всех глубин пахотного слоя – пятикратный. При взятии пробы необходимо следить, чтобы цилиндр погружался в почву строго вертикально. При перекосе образуется зазор между стенкой цилиндра и почвой и объем взятой почвы не соответствует объему цилиндра. В таком случае этот образец нужно забраковать и взять другой.

При взятии проб почвы из уплотненных горизонтов используется цилиндр малого объема (около 100 см^3). В соответствии с намеченной глубиной (середина горизонта) надо хорошо выровнять площадку (не менее $50 \times 50 \text{ см}$). Во избежание перекоса при погружении малого цилиндра в плотный горизонт используют направитель. В отверстие его вкладывают цилиндр, стенки которого предварительно слегка смазывают вазелином. Надавливая рукой на шомпол, цилиндр погружают в почву. Как только шомпол войдет в отверстие направителя до плечика, цилиндр будет погружен в почву на полную глубину. В тех случаях, когда образец берут на сухих и плотных почвах, по головке шомпола ударяют деревянным молотком (следует избегать резких ударов). Направитель снимают и, закрыв цилиндр шомполом, окапывают почву вокруг него ножом или лопаточкой. Затем почву под цилиндром подрезают таким образом, чтобы оставался некоторый ее излишек. Не отнимая шомпола, цилиндр поднимают, переворачивают и острым ножом обрезают почву вровень с нижним краем его. Цилиндр с наружной стороны очищают от приставшей почвы, ставят верхним (более широким) краем над банкой. Почву выталкивают с помощью ножа или специального шомпола, приставшую к стенке почву соскабливают и тоже ссыпают в банку. Почву из цилиндра в банку следует переносить над листом чистой бумаги или на совочке. Упавшие на них частицы ссыпают в банку. Совок рекомендуется делать узким, но высоким, чтобы защищать почву от распыления при переносе. Банку плотно закрывают крышкой и устанавливают в специальный ящик с гнездами. Одновременно со взятием образца для определения плотности отсюда же берут в сушильный стаканчик почву для определения влажности. Пробу почвы на влажность можно взять и после взвешивания образцов в лаборатории. Для этого содержимое банок высыпают на бумагу и быстро берут средний образец $15\text{--}20 \text{ г}$ в сушильный стаканчик.

В рабочей тетради записывают горизонт и глубину взятия образца, номера банок и сушильных стаканчиков. Пробу на влажность из верхних горизонтов берут в три стаканчика, из нижних – в два.

Банку с почвой взвешивают с точностью до 0.01 г, затем почву можно использовать для определения плотности твердой фазы, максимальной гигроскопичности, а также для учета корней и т.д. Зная массу банки с почвой и массу банки пустой, по разности находят массу почвы при данной влажности. Определив влажность в процентах, рассчитывают массу абсолютно сухой почвы. Делением массы абсолютно сухой почвы на ее объем (объем цилиндра) получают плотность сухой почвы ненарушенного сложения, или плотность скелета почвы. Все записи оформляют в виде таблиц по форме, приведенной ниже (табл. 19).

Таблица 19 – Форма записи и вычисления плотности сухой почвы ненарушенного сложения

Почва, угодье, пункт	Горизонт, глубина, см	№ бюкса с образцом	Масса банки (a)	Масса банки + сырая почва (b)	Масса сырой почвы $m_1 = (b-a)$	Влажность W, %	Масса абсолютно сухой почвы $m = (m_1 \times 100)/(100 + W)$	Объем почвы V_1	Плотность почвы $d_v = m / V_1$	Плотность средняя из повторностей
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

По средним значениям плотности горизонтов строится профильный график. В полевых маршрутных исследованиях, когда нет возможности высушивать образцы при 105° С и необходимо проанализировать большое количество разрезов, используют следующую последовательность взятия, взвешивания и хранения образцов. Буриком (известного объема около 100 см³) отбирают образцы в полиэтиленовые пакеты. Образцы взвешивают на электронных весах с точностью до 0,1 г (m_1), пакеты открывают и образцы сушат до воздушно-сухого состояния (m^2). Еще раз взвешивают. Далее из воздушно-сухого образца берется проба в несколько граммов на гигроскопическую влажность, которую определяют в лаборатории. Зная гигроскопическую влажность и массу образца в воздушно-сухом состоянии, можно рассчитать абсолютно сухую массу образца как отношения массы воздушно-сухого образца к гигроскопической влажности.

Определение плотности твердой фазы почвы

Почва состоит из трех фаз: твердой, жидкой и газообразной. Твердая фаза представлена минеральными и органическими веществами, жидкая – водой с растворенными в ней соединениями (почвенный раствор), а газообразная – воздухом.

Плотностью твердой фазы (удельной массы) называется отношение твердой фазы почвы в сухом состоянии к весу равного объема воды. Таким образом, плотность твердой фазы – это вес в граммах одного кубического сантиметра твердой фазы сухой почвы.

Величина плотности твердой фазы почвы зависит, во-первых, от природы входящих в почву минералов и, во-вторых, от количества органического вещества.

В состав минеральной части почвы в качестве основных минералов входят кварц, полевые шпаты, глинистые минералы (монтмориллонит, каолинит, гидрослюда), имеющие плотность в пределах 2,40–2,80 г/см³. Реже встречаются железосодержащие минералы с плотностью до 4 г/см³ (лимонит).

Плотность гумуса – 1,20–1,40 г/см³. Поэтому в малогумусных и в нижних горизонтах гумусных почв плотность колеблется в пределах 2,60–2,80 г/см³. Чем почва или горизонт богаче гумусом, тем меньше удельный вес твердой фазы (2,40–2,50 г/см³). Таким образом, плотность твердой фазы косвенно характеризует химический состав почвы. Знание плотности твердой фазы почвы необходимо для расчета порозности почвы, а также при производстве гранулометрического анализа для расчета скорости падения частиц по формуле Стокса.

Метод пикнометров. Наиболее распространенным, удобным и, главное, простым методом является *пикнометрический*. Этот метод основан на использовании сосуда с точно известным объемом – пикнометра. Обычно это мерные колбы вместимостью от 50 до 100 мл с нанесенной на узком горле риски точного объема.

Определение объема пикнометра. Точно определить объем пикнометра – одна из важнейших операций анализа. Его определяют, заполняя пикнометр деаэрированной (кипяченой и остуженной) водой.

Пикнометр чисто моют, ополаскивают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при температуре не выше 60° С. Сухой пикнометр взвешивают с точностью до 0,001 г. Вес его записывают. При определении объема пикнометра, а также удельного веса почвы используют дистиллированную воду, из которой удален воздух.

Воду готовят заранее. В колбе вместимостью 2–3 л дистиллированную воду кипятят в течение 2 ч. В горячем состоянии ее переливают в прогретые склянки (доверху) и закрывают пробками с хлоркальциевыми трубками, наполненными натронной известью. Хранить прокипяченную воду удобнее в склянках большого объема (2–3 л).

Для определения объема пикнометр наполняют прокипяченной дистиллированной водой до метки. Записывают температуру воды. Через 20–25 мин взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Объем пикнометра рассчитывают по формуле

$$V = a_1 - a / D,$$

где V – объем пикнометра с водой, см³; a_1 – вес пикнометра с водой; a – вес сухого пикнометра; D – плотность воды при данной температуре.

После определения объема воду из пикнометра выливают, его высушивают и используют для определения плотности твердой фазы.

Подготовка почвы для анализа. Из коробочного образца воздушно-сухой почвы берут среднюю пробу 150–200 г. Из почвы удаляют сор, крупные корни отбирают и сохраняют. Ортштейны, журавчики и прочие включения оставляют в ней. Пробу растирают в ступке и просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм.

Измельчение в ступке и просеивание повторяют до тех пор, пока вся проба почвы не пройдет сквозь сито. Если на сите остается гравий (частицы размером 1–3 мм), его измельчают в металлической ступке и смешивают с мелкоземом. Отобранные крупные корни режут ножницами на мелкие кусочки (2–3 мм) и также смешивают с мелкоземом. Подготовленный таким образом образец тщательно перемешивают и сохраняют в закрытой стеклянной банке, картонной коробке или пакете с соответствующей этикеткой.

Ход анализа. Из подготовленного образца берут средние пробы: в пикнометр 8–10 г и сушильные стаканчики для определения влажности 4–5 г. После взвешивания сушильные стаканчики с почвой помещают в сушильный шкаф и высушивают почву при температуре 105° С до постоянного веса.

Рассчитывают гигроскопическую влажность в процентах, которую используют при расчете абсолютно-сухой навески, взятой для анализа. Затем в пикнометр берут навеску почвы и взвешивают. Заливают дистиллированной водой в таком количестве, чтобы поверхность

почвы была покрыта слоем воды 3–5 мм. Пикнометр с полученной почвенной суспензией оставляют на 10–12 ч для полного смачивания. Затем доливают водой до 1/3 объема пикнометра и кипятят суспензию 1 ч. Эти операции необходимы для удаления адсорбированного на частицах воздуха, которые вносят систематическую ошибку в конечный результат, снижая реальную плотность твердой фазы почвы. После этого доливают пикнометр до метки. Взвешивают, получая массу пикнометра с почвой и долитой водой.

Все операции схематично представлены на рисунке 67.



Рис. 67. Определение плотности твердой фазы почвы

Расчет плотности твердой фазы почвы производят по формуле

$$\rho_s = m_s / V = m_1 * 100 / (100 + W_g) * V,$$

где ρ_s – плотность твердой фазы почвы; m_1 – масса воздушно-сухой почвы в пикнометре, г; W_g – гигроскопическая влажность, % к массе абсолютно-сухой почвы; m_s – масса абсолютно-сухой почвы; V – объем почвы в пикнометре см^3 , рассчитываемый как

$$V = V_1 - (m_3 - m_2) / \rho_w,$$

где V_1 – объем пикнометра см^3 ; m_3 – масса пикнометра с почвой после кипячения и долитой до веса водой; m_2 – масса пикнометра с почвой, г; ρ_w – плотность воды. Второй член разности $(m_3 - m_2) / \rho_w$ – объем долитой воды.

Расчет производят с точностью до 0,01.

Определение плотности агрегатов и педов методом парафинирования (по А.Ф. Вадюниной, З.А. Корчагиной)

Метод фиксирования почвенных образцов парафином известен давно, и его применяли в своих исследованиях многие ученые. В настоящем варианте рекомендуется использовать перегретый парафин, который благодаря жидкому состоянию может, вытесняя воздух, проникать внутрь агрегата и при охлаждении не дает пленки на поверхности образца.

Рядом исследователей (Тюлин А.Ф., Рыжов С.Н., Качинский Н.А., Польский М.Н.) установлена зависимость порозности агрегата от его размера: с уменьшением размера агрегата уменьшается его порозность. Соответственно этому рекомендуется отдельно определять порозность крупных и мелких агрегатов. Ниже изложена методика определения порозности агрегатов, детально разработанная М.Н. Польским и Н.А. Качинским.

Методика определения и расчеты

Фиксация крупных агрегатов. Из воздушно-сухой почвы отбирают 5 агрегатов диаметром около 10 мм. Одновременно берут навеску почвы для определения влажности. Каждый агрегат обвязывают крест-накрест тонкой ($d=0,1$ мм) медной проволокой определенной массы (нарезают одинаковые куски проволоки длиной около 25 см, взвешивают все вместе, а затем рассчитывают среднюю массу каждой). На другом конце проволоки делают петлю. Обвязанные проволокой агрегаты взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,001 г (m_1). Взвешивают и хранят незапарафинированные и запарафинированные агрегаты обязательно в подвешенном положении под своими номерами (при взвешивании номера снимают). Вычитая массу проволоки и учитывая процент влажности, находят массу абсолютно сухого агрегата (m_a). Агрегаты фиксируют в парафине в четыре приема. Сначала подвешенные за проволочку на стеклянной или металлической перекладине образцы погружают в стакан (или чашку) с расплавленным парафином температурой 90–100° С и выдерживают в нем до прекращения выделения пузырьков воздуха (1–3 ч). Затем агрегаты переносят во второй стакан с парафином, нагретым до 150–170° С, на несколько минут (15–20) для удаления остатков воздуха; расплавленный парафин входит в тонкие поры агрегата. Агрегаты переносят в третий стакан с парафи-

ном, остуженным до 50–60° С. Здесь они охлаждаются, парафин в них сжимается и в поры втягивается дополнительное количество парафина. Этим достигается более совершенная закупорка пор. Через 15–20 мин агрегаты извлекают из парафина и охлаждают на воздухе. Охлажденные агрегаты ополаскивают во втором стакане (в парафине при температуре 150–170° С) для удаления с поверхности агрегата пленки парафина (каждый агрегат отдельно опускают и быстро вынимают). Каплю парафина, образовавшуюся снизу агрегата, снимают фильтровальной бумагой. После этого агрегаты должны иметь вид свежей (слегка увлажненной) почвы. Зафиксированные образцы взвешивают сначала на воздухе (m_2), а затем в этиловом спирте (m_3). Взвешивание в спирте производят следующим образом: над чашкой весов устанавливают специальный столик так, чтобы он не касался чашки. На столик ставят стакан со спиртом, в который погружают взвешиваемый агрегат, подвешенный на крючке чашки весов (рис. 68).

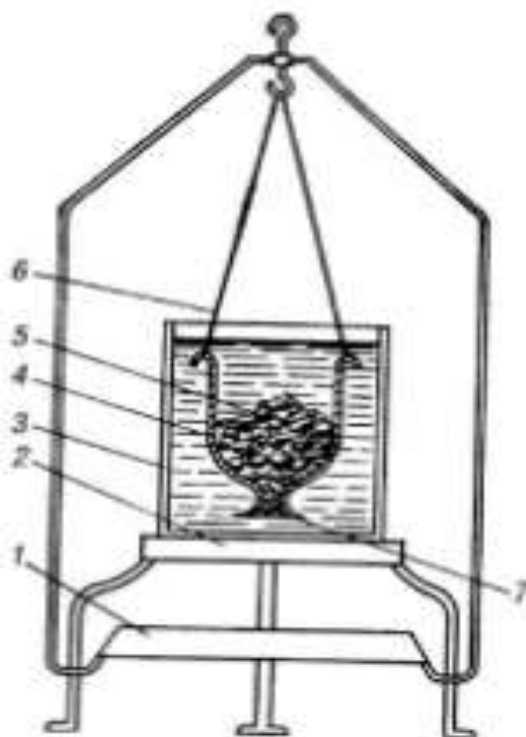


Рис. 68. Приспособление для определения порозности агрегатов гидростатическим взвешиванием: 1 – чашка весов; 2 – треногий столик; 3 – стакан со спиртом; 4 – стаканчик для взвешивания агрегатов; 5 – агрегаты; 6 – тонкая металлическая проволока (0,1 мм); 7 – дно стаканчика из шелка или сетки (Вадюнина, Корчагина, 1986)

Спирт применяют потому, что он хорошо смачивает парафин, почти не растворяя его. Вода не смачивает парафин, поэтому на поверхности агрегата остаются пузырьки воздуха, искажающие результаты взвешивания. Определив спиртомером концентрацию (крепость) спирта, по таблице (справочник физических констант) находят его плотность ($D=1,83$). Потеря массы агрегата при взвешивании на воздухе и в спирте ($m_2 - m_3$) равна массе спирта в объеме агрегата.

Рассчитывают объем спирта (объем агрегата)

$$V = m_2 - m_3 / D_{\text{спирта}},$$

плотность агрегата

$$\rho_a = m_a / V_a,$$

где m_a – масса сухого агрегата, г; V_a – объем агрегата, см³,

порозность агрегата

$$\varepsilon_a = \rho - \rho_a / \rho * 100 \text{ или } \varepsilon_a = (1 - m_a / V_a * \rho) * 100,$$

где ρ_a – плотность агрегата; ρ – плотность твердой фазы; m_a – масса сухого агрегата; V_a – объем агрегата, см³.

Рассчитывают порозность каждого агрегата, а затем среднюю из повторностей. Характеризуя порозность агрегатов данного генетического горизонта или образца, следует оценить ее не только по среднему значению, но показать и пределы варьирования.

Фиксация мелких агрегатов (5–0,5 мм). Из отсеянной фракции отбирают 10–20 агрегатов, все вместе взвешивают и раскладывают в коробочке из фильтровальной бумаги, в дне которой проделаны (иглой) небольшие отверстия. Коробочку с агрегатами устанавливают на металлическую сетку и опускают в широкую чашку с расплавленным парафином, нагретым примерно до 100° С. Сначала сетка лишь касается поверхности парафина и агрегаты насыщаются капиллярно; после удаления большей части воздуха из пор агрегатов сетку погружают в парафин. При прекращении выделения пузырьков воздуха парафин охлаждают до 70–80° С и коробочку с агрегатами извлекают из парафина. Остывшие агрегаты отделяют от дна коробочки вместе с парафиновой корочкой и переносят на теплую этернитовую плитку, покрытую фильтровальной бумагой. Здесь агрегаты

осторожно перекачивают по бумаге стеклянной палочкой с резиновым наконечником, заостренным наподобие пера, до удаления с их поверхности парафиновой пленки.

Таблица 20 – Определение порозности агрегата

1	2	3	4	5	6	7		9	10	11	12	13	14
						На воздухе m_2	В спирте m_3						
Название почвы	Горизонт, глубина, см	№ агрегата	Масса воздушно-сухого агрегата	Гигроскопическая влажность, % на абсолютно сухую навеску	Масса абсолютно сухого агрегата m_a	Масса запафированного агрегата		Потеря в массе агрегата $m_2 - m_3$	Крепость спирта	Плотность спирта d (ρ) спирта	Объем агрегата $V_a = (m_2 - m_3) / \rho$ спирта	Плотность агрегата $\rho = m_a / V_a$	Пористость агрегата

Правильно зафиксированные агрегаты не должны иметь незаполненных пор и парафиновой пленки на поверхности. Запафированные агрегаты взвешивают сначала на воздухе, а затем в этиловом спирте. Взвешивание агрегатов в спирте производят в специальном стаканчике. Стаканчик имеет суженное дно, обтянутое батистом или тонкой металлической сеткой для того, чтобы спирт свободно входил в стакан. В верхней части стаканчика имеются крючочки, за которые на проволочке его подвешивают над чашкой весов. Сначала взвешивают в спирте пустой стаканчик, а затем с агрегатами. Стаканчик с агрегатами полностью погружают в стакан со спиртом, установленный на столике, как было описано выше. Он не должен касаться стенок и дна большого стакана и выходить за пределы поверхности спирта при поднятии. Порядок расчета порозности мелких агрегатов такой же, как для агрегатов крупных. Полученные данные вносят в таблицу по форме, приведенной выше (табл. 20).

7.2. Диагностика устойчивости почвенной структуры к дезинтегрирующему действию воды

Метод «сухого» просеивания по Н.И. Саввинову

В физике почв структуру почвы оценивают количественно на основании распределения содержания агрегатов (воздушно-сухих и в воде) по их размерам. Аналогично тому, как это делается в гранулометрическом и микроагрегатном анализе, структура выражается в содержании фракций агрегатов определенного размера (диаметра). Для разделения этих фракций проводят ситовой анализ.

Существует два основных способа ситового анализа почвы: в сухом состоянии (сухое просеивание) и стоячей воде (мокрое просеивание). Оба эти анализа предложены известным почвоведом-физиком Н.И. Саввиновым. Первым количественным показателем структуры является содержание воздушно-сухих агрегатов различного размера. Получается этот показатель благодаря рассеву воздушно-сухого почвенного образца в лаборатории на ситах с различным диаметром отверстий (рис. 69).



Рис. 69. Набор сит для просеивания почвы

Как правило, используют сита с диаметрами отверстий 10, 7, 5, 3, 2, 1, 0,5 и 0,25 мм, соединяя их в последовательный набор – от большего диаметра к меньшему. На верхнее сито с диаметром 10 мм высыпается предварительно взвешенный средний образец почвы, сита встряхивают, и агрегаты располагаются в ситах соответственно их размерам: на верхнем – >10 мм (фракция > 10 мм), на следующем с

диаметром 7 мм – фракция 7–10 мм, с диаметром 5 мм – фракция 5–7 мм и т.д., а в остатке будут микроагрегаты и элементарные почвенные частицы диаметром $< 0,25$ мм – пылеватая часть почвы. Содержание каждой фракции легко можно рассчитать как соотношение этой фракции к взятой навеске. Естественно, что самые крупные агрегаты – глыбы и самые мелкие – пылеватая часть почвы, указывают на неблагоприятное агрофизическое состояние почвенной структуры. А агрегаты размерами 10–0,25 мм – самые важные, они придают поч-

венной структуре ее уникальный вид и определяют почвенное плодородие. Поэтому их и называют агрономически ценными. Содержание агрономически ценных агрегатов – важнейший показатель ее состояния: чем выше их содержание, тем лучше почва. Недаром говорят: «Культурная почва – структурная почва». Итак, содержание агрономически ценных агрегатов – один из важнейших показателей структурного состояния почвы.

Оценка структуры почвы

Обычно считается, что агрономически ценными фракциями являются все фракции, входящие в диапазон от 10 до 0,25 мм. Агрегаты крупнее 10 мм – это глыбы, а глыбистая структура, как известно, далеко не лучшее состояние почвы, точно так же, как доминирование частиц <0,25 мм – пылевой части почвенных агрегатов. Поэтому и пользуются обычно следующими качественными оценками структуры на основании количества агрегатов именно этого, агрономически ценного диапазона, 10–0,25 мм:

- > 60 % – отличное агрегатное состояние;
- 60–40 – хорошее;
- < 40 % – неудовлетворительное.

Либо используют так называемый коэффициент структурности ($K_{стр}$) = $\sum(10-0,25 \text{ мм}) / \sum(>10 + <0,25 \text{ мм})$.

Как видно из приведенного выражения коэффициента структурности, этот коэффициент также основан на количестве агрономически ценных агрегатов. Соответственно, и диапазоны коэффициента структурности, используемые для качественной оценки структуры, составляют:

- > 1,5 – отличное агрегатное состояние;
- 1,5–0,67 – хорошее;
- < 0,67 – неудовлетворительное.

Оценку структуры почвы в отношении ее водоустойчивости проводят по количеству агрегатов определенного размера, получающихся после «мокрого» просеивания. В данном случае – по количеству агрегатов >0,25 мм. Чем больше крупных агрегатов (крупнее 0,25 мм), полученных в результате просеивания почвы в воде, тем лучше водоустойчивость структуры. Приводим классификационные диапазоны для

качественной характеристики водоустойчивости структуры по сумме агрегатов размерами $>0,25$ мм:

- < 30 % – неудовлетворительная;
- 30–40 – удовлетворительная;
- 40–75 – хорошая;
- > 75 % – избыточно высокая.

Нередко требуется использовать данные ситового анализа в виде одного-единственного показателя, а не в виде распределения агрегатов по фракциям. Так как распределение агрегатов по фракциям – это распределение, которое трудно описать единой математической зависимостью, используют следующие показатели в виде средневзвешенного диаметра агрегатов (СВД) и среднегеометрического диаметра (СГД)

$$СВД = \sum \bar{x}_i M_i,$$

$$СГД = [\sum M_i \log \bar{x}_i / \sum M_i].$$

В указанных выражениях везде M_i – весовой % фракции агрегатов со средним диаметром i x , n – количество фракций. Нетрудно заметить, что выражение, стоящее в знаменателе под знаком экспоненты в СГД, $1/n \sum M_i$ – это общий вес образца. Чем выше СВД и СГД, тем в большей мере в структуре выражены крупные фракции, чем ниже – тем в большей мере пылеватая структура. Отметим также, что СГД и СВД очень хорошо скоррелированы – коэффициент корреляции близок к 0,9.

Методы оценки водоустойчивости агрегатов

Другим показателем структуры является ее устойчивость к внешним воздействиям, среди которых наиболее существенным является воздействие воды. Это чрезвычайно важно, так как почва должна сохранять свою уникальную комковатую зернистую структуру после обильных осадков и последующего легкого подсушивания, когда образуется неплотная непроницаемая для газов и воды корка, а вновь хорошо различимые почвенные комочки, агрегаты. Это качество структуры называют водоустойчивостью или водопрочностью.

Как может вода воздействовать на структурные отдельные части, за счет чего их разрушать? Прежде всего, почвенные частицы смачиваются водой, вокруг них образуются пленки воды, которые их «раз-

двигают» или, как иногда говорят, «расклинивают». Это расклинивающее давление водных пленок. Кроме того, при увлажнении агрегата в него быстро входит вода, закупоривает в порах воздух, «защемляет» его. Так как вода всасывается почвой с огромной силой, с очень большим «всасывающим» давлением, то и в «защемленном» воздухе это давление весьма высоко. Воздух просто разрывает или взрывает почвенный агрегат. Такое взрывное воздействие защемленного воздуха наиболее часто встречается в природе при увлажнении сухой почвы. Противостоять этому воздействию могут лишь агрегаты, обладающие соответствующими связями между слагающими их частицами, т. е. быть водоустойчивыми.

Характеризуют это качество структуры также с помощью рассева на ситах, но не на воздухе, а в стоячей воде. Для этого предварительно (капиллярно) увлажненный почвенный образец переносят на верхнее сито (в данном случае – это сито с диаметром отверстий 5 мм, сита 10 и 7 мм не используются: такого размера водоустойчивых агрегатов в естественных почвах практически не наблюдается). После легкого покачивания набора сит в воде с каждого из них смывают водоустойчивые агрегаты и определяют их содержание. Как и в случае с ситовым анализом воздушно-сухих агрегатов «сухого» просеивания, получают распределение содержания водоустойчивых агрегатов по их размерам (диаметрам). Такое представление результатов анализа нам уже знакомо: и в гранулометрическом анализе, и микроагрегатном мы получали распределение частиц по размерам, содержание фракций. Это традиционное представление данных для анализа дисперсности твердой фазы почвы.

Ситовой анализ в стоячей воде (мокрое просеивание)

Процедура ситового анализа в стоячей воде, мокрое просеивание, является обязательным дополнением при агрегатном анализе почв, так как позволяет охарактеризовать водоустойчивость (водопрочность) агрегатов. Для определения водопрочности составляют среднюю пробу в 50 г из всех фракций агрегатов, полученных при сухом просеивании, пропорционально их процентному содержанию: берут каждую фракцию в количестве, равном в граммах половине процентного содержания ее в данной почве. Например, если в почве содержание фракции 5–3 мм составляет 22 %, то для средней пробы ее берут в количестве 11 г; при содержании фракции 3–2 мм 15 % – соответственно

7,5 г и т.д. В среднюю пробу не включают фракцию $<0,25$ мм, в таком случае навеска получится меньше 50 г, но при расчете содержание водопрочных фракций в процентах учитывают на массу 50 г.

Макроагрегатный анализ методом качания сит

По этому методу навеска почвы также рассеивается в воде. Но в отличие от метода Н.И. Саввинова, в нем ручное качание заменено механическим качанием сит с помощью электромотора, что устраняет элемент субъективности в производстве анализа.

Для определения количества водопрочных агрегатов составляют навеску 25 г – $1/40$ часть от каждой фракции в весовом выражении, или $1/4$ часть процентного выражения. Смешанную среднюю навеску почвы обрабатывают на приборе И.М. Бакшеева. Для этого цилиндры с ситами (5, 3, 1, 0,5 и 0,25 мм) вынимают из гнезд и ставят на подставку. Открыв крышки, в цилиндры наливают воду до середины ободка верхнего сита. Чтобы под нижними ситами не осталось



Рис. 70. Прибор И.М. Бакшеева для агрегатного анализа

воздуха, сита поднимают и опускают, одновременно поворачивая по часовой стрелке. Образцы почвы помещают в центр верхнего сита (под ручку), цилиндры закрывают крышкой и во внешнее отверстие горловины доливают воду доверху. После этого завинчивают пробки, цилиндры вытирают и вставляют в гнезда прибора. Прибор включают в электросеть и пускают в работу.

Через 10 мин прибор выключают, цилиндры вынимают и ставят на подставку. Воду из цилиндров сливают в сосуд, открывают крышки, вынимают и разбирают набор сит. Оставшиеся на ситах агрегаты смывают струей воды в предварительно взвешенные фарфоровые чашки. Избыток воды из чашек сливают, чашки с почвой сушат на водяной бане до воздушно-сухого состояния и после охлаждения взвешивают. Для сбора фракции можно использовать плотные фильтры. Фильтр (диаметром 12,5 см) помещают в воронку и предварительно смачивают водой. Под воронку с фильтром ставят стакан или другой сосуд, а над воронкой помещают

большую широкогорлую воронку, через которую и переносят фракцию с сита на фильтр. Фракцию высушивают до воздушно-сухого или абсолютно-сухого состояния и рассчитывают содержание в процентах так же, как и в методе Н.И. Саввинова.

Чистую массу агрегатов определяют как разность между массой чашки с агрегатами и массой пустой чашки. Чтобы вычислить процентное содержание каждой фракции, нужно массу этой фракции в сухом состоянии умножить на 4, или пересчитать пропорции: 25 г – 100 %; остаток, г – X %.

Данные, полученные при фракционировании почвы в воздушно-сухом состоянии и в воде, оформляют в виде таблицы и графика. При построении графика по оси абсцисс откладывают содержание фракций в процентах.

Использование результатов

Ниже приводится ряд оценочных градаций почв по агрегатному составу (сухое и мокрое просеивание по Н.И. Саввинову). Приведенные градации были получены при анализе массивов данных для пахотных горизонтов средне- и тяжелосуглинистых черноземов на основе их продуктивной функции. По всей видимости, эти градации могут заметно изменяться для почв другого генезиса, минералогии, гранулометрии. Поэтому убедительно просим относиться к приводимым критериям как к ориентировочно-оценочным. По содержанию агрономически ценных агрегатов 0,25–10,0 мм при сухом просеивании (%):

- > 60 – хорошая;
- 60–40 – удовлетворительная;
- < 40 – неудовлетворительная.

По суммарному количеству агрегатов > 0,25 мм при мокром просеивании (%) (классификация, предложенная И.В. Кузнецовой):

- < 10 – водоустойчивость отсутствует;
- 10–20 – неудовлетворительная;
- 20–30 – недостаточно удовлетворительная;
- 30–40 – удовлетворительная;
- 40–60 – хорошая;
- 60–75 – отличная;
- > 75 – избыточно высокая.

По коэффициенту структурности, $K_{стр}$ (отношение содержания агрономически ценных агрегатов (0,25–10 мм) к суммарному содержанию агрегатов (> 10 и $< 0,25$ мм)):

- $>1,5$ – хорошая структурность;
- 1,5–0,67 – удовлетворительная;
- $<0,67$ – неудовлетворительная.

Агрономически ценная структура по Долгову и Бахтину (отношение данных сухого и мокрого просеивания, по сумме агрегатов от 0,25 до 10 мм):

- $>80/>70$ – отличная;
- 60–80/55–70 – хорошая;
- 40–60/0–55 – удовлетворительная;
- 20–40/0–40 – неудовлетворительная;
- $<20/<20$ – плохая.

Критерий водопрочности агрегатов (критерий АФИ): отношение суммы агрегатов (1–0,25 мм) при мокром и сухом просеиваниях (%):

- > 800 – отличная;
- 500–800 – очень хорошая;
- 100–500 – хорошая;
- 50–100 – удовлетворительная;
- < 50 – неудовлетворительная.

7.3. Определение потребности пахотного слоя в рыхлении

Методика определения сопротивления пенетрации (твердости почвы). Определения сопротивления пенетрации проводят специальными приборами – пенетрометрами, которые ранее назывались твердомерами. При внедрении зонда пенетрометра в почву происходят разнообразные процессы. Лучше всего это рассмотреть на схеме (рис. 68). Как видно из этой схемы, при внедрении конусного зонда наблюдаются уплотнение почвы, деформации сдвига, а также трение металла о почву. Поэтому получаемый параметр несет в себе разнообразную информацию и в большинстве случаев важен как самостоятельная величина – сопротивление пенетрации.

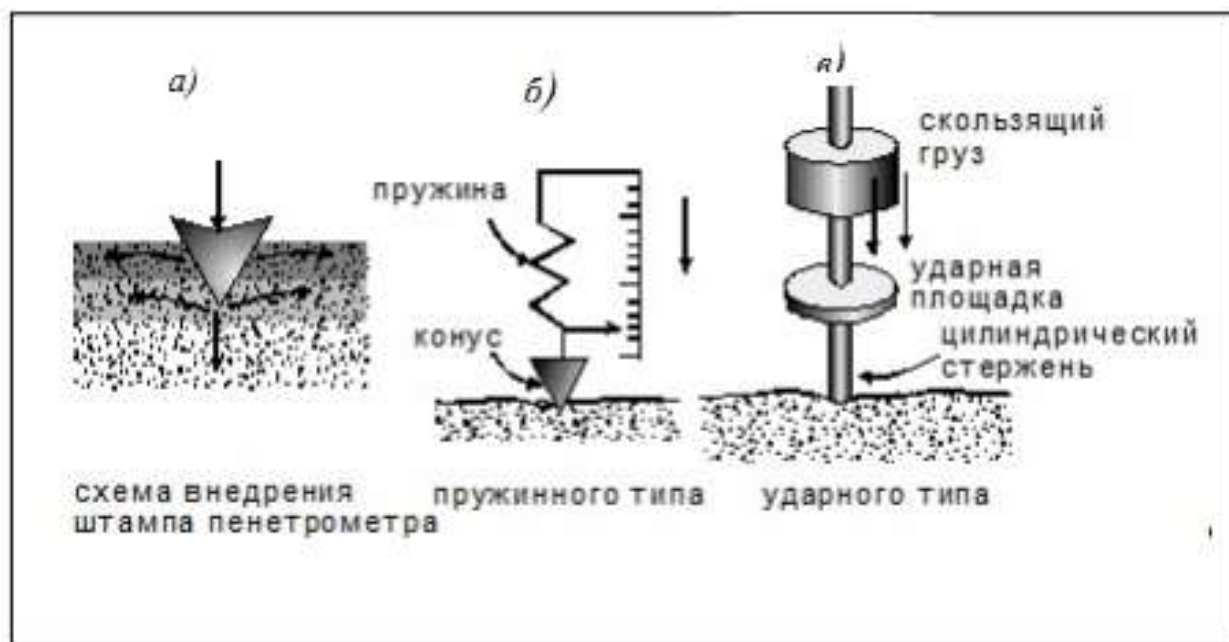


Рис. 71. Схема внедрения конического штампа пенетрометра (а) и основные типы пенетрометров: пружинный (б) и ударного типа (в)

В результате при использовании пенетрометров мы экспериментально определяем силу, которая необходима для внедрения штампа (конусного либо цилиндрического) в почву. Эту силу можно измерить с помощью пружины, как в пенетрометре МВ-2, так конструкции Н.А. Качинского. При работе с вышеперечисленными пенетрометрами одной из самых ответственных процедур является тарировка пенетрометра. Необходимо регулярно тарировать пружинные пенетрометры, прикладывая известные грузы к пружине (или сдавливая пружину и одновременно измеряя сдавливающую нагрузку, например, на весах, в килограммах или граммах) и определяя соответствующие показания шкалы пенетрометра. Значения регистрируемой силы F следует относить к постоянной площади цилиндрического или конусного основания штампа S , получая значения сдавливающего напряжения (или давления).

Зависимость показания шкалы пенетрометра от придаваемой нагрузки линейная. Поэтому для пружинных пенетрометров (МВ-2 и Качинского (см. рис. 71) необходимо найти константу прибора K – величину напряжения сжатия (МВ-2) или растяжения (пенетрометр Качинского) на единицу шкалы h (Па/см или $(\text{кг}/\text{см}^2)/\text{см}$, т.е. давление/длина). Прочность структуры почвы в естественном состоянии будет значительно больше, чем в почвенных пастах или агрегатах. Чтобы получить значения прочности почвенной структуры, наиболее

близкие к условиям естественного залегания, необходимо проводить измерения непосредственно в поле.

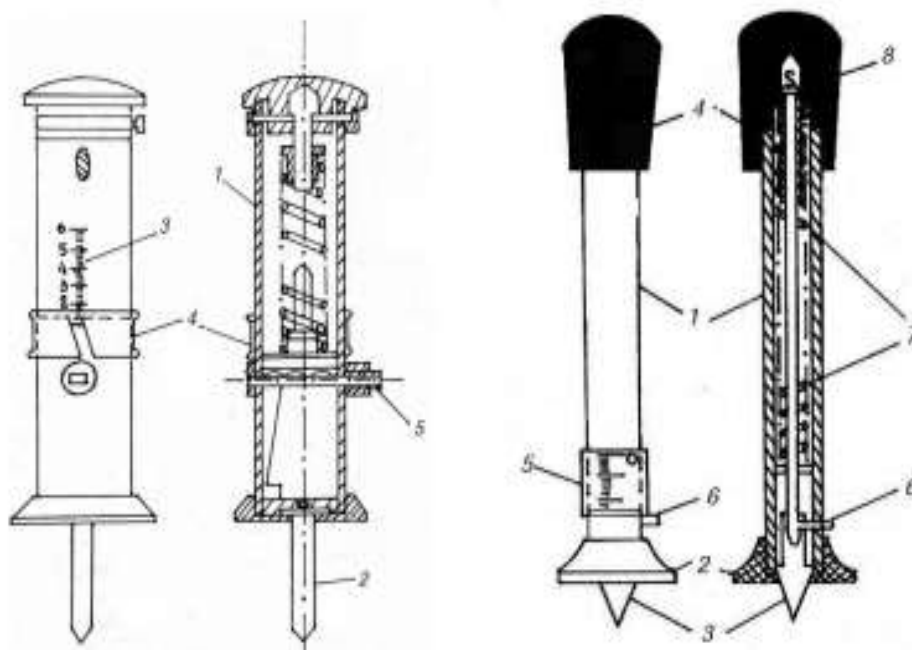


Рис. 72. Твердомеры конструкции Н.А. Качинского (а) и микропенетrometer MB-2 (б): 1 – стальной корпус прибора; 2 – плунжер; 3 – шкала; 4 – подвижное кольцо (указатель); 5 – защелка

Недостатком использования описанных выше пенетров Качинского и MB-2 является то, что в каждом случае их применения приходится зачищать площадку на глубине проведения исследования. Избежать таких трудоемких работ при массовом определении твердости почв на разных глубинах позволяет применение приспособлений, приводящих к удлинению плунжера. Примером такого твердомера является ручной пенетrometer фирмы «Eijkelkamp Agrisearch Equipment» (Нидерланды) (рис. 73).

В его конструкции предусмотрены выбор конуса в зависимости от степени твердости почв и удлинение плунжера до 3 м. При этом тарировку данного прибора рекомендуется проводить один раз в год.

Традиционно до сих пор в почвоведении в отношении сопротивления пенетрации используют и термин «твердость почвы». Таким образом, сопротивление пенетрации и твердость – термины-аналоги, но использование термина «сопротивление пенетрации» более физически строго, так как твердость – сопротивление материала вдавливанию или царапанию – не является физической постоянной, а представляет собой сложное свойство, зависящее как от прочности и пластичности материала, так и от метода измерения.

Зависимость сопротивления пенетрации от почвенных свойств указывает на его важность для оценки почв. Именно поэтому его измерение является одним из обязательных при агрофизических обследованиях почвенного покрова. Однако всегда следует учитывать состояние влаги в почве, ее влажность, а также метод (прибор), с помощью которого производится измерение этой важной характеристики.



Рис. 73. Ручной пенетрометр фирмы «Eijkelkamp Agrisearch quipment»

Критическим значением сопротивления пенетрации, при котором затруднено проникновение корней в почву и растения начинают заметно страдать от повышенного сопротивления проникновению корней, считается величина около 3 МПа ($\approx 30 \text{ кг/см}^2$). В западной научной литературе по работам разных авторов критические значения этого параметра физического состояния для почв среднесуглинистого состава находятся в пределах 2–3 МПа (Lhotský, 1984; Zrubec, 1998).

Лабораторная работа № 8

Определение водопрочности почвенных агрегатов в стоячей воде (метод П.И. Андрианова)

Содержание работы. Метод основан на учете количества расплывшихся почвенных агрегатов в стоячей воде в определенные интервалы времени. Предложен П.И. Андриановым, но в настоящее время используется в модификации Н.А. Качинского.

Варианты опыта:

1. Бесструктурная песчаная почва с размером частиц 2–1 мм.

2. Структурная среднесуглинистая почва гумусово-аккумулятивного горизонта (темно-серая лесная, чернозем выщелоченный, дерново-подзолистая). Размер почвенных агрегатов – 5–3, 3–2, 2–1 мм.

3. Бесструктурная суглинистая почва гумусово-аккумулятивного горизонта (чернозем обыкновенный, темно-серая лесная, дерново-подзолистая). Размер агрегатов – 2–1, < 1 мм.

Оборудование: кристаллизатор, сито с диаметром ячеек 5–3, 3–2, 2–1 мм, фильтровальная бумага, почвенные образцы, прижимные кольца из листа нержавеющей металла толщиной 1,5–2 мм.

Ход работы

1. Образец почвы в воздушно-сухом состоянии просеивают на ситах для разделения на фракции по крупности (как было описано выше). Для определения водопрочности берут агрегаты одного, обычно среднего размера (3–5 мм).

2. В кристаллизатор помещают сито (диаметром 20 см) с отверстиями диаметром 2 или 3 мм. Сито закрывают кружком фильтровальной бумаги, разграфленной на клетки (1 см²). По линии клеток иглой делают отверстия. Чтобы избежать поднятия бумаги во время смачивания водой, на нее накладывают прижимное кольцо из листа нержавеющей металла толщиной 1,5–2 мм. Диаметр кольца равен внутреннему диаметру сита, ширина обода 5–6 мм. К центру кольца сходятся четыре радиальные планочки, делящие площадь кольца на четыре сектора.

Для испытания на водопрочность берут 50 или 100 агрегатов, которые раскладывают правильными рядами, по одному в квадратик. В кристаллизатор наливают воду сначала в небольшом количестве, чтобы лишь смочить бумагу.

3. Агрегаты насыщают капиллярно в течение 3 мин. Затем осторожно доливают воду, чтобы уровень ее был приблизительно на 0,5 см выше агрегатов. Используют воду комнатной температуры. Для удобства подсчетов расплывшихся агрегатов в рабочей тетради делают такую же сетку, как и на фильтровальной бумаге, и в клетках отмечают время расплывания агрегата соответствующего номера.

Можно также на кристаллизатор наложить стекло с нанесенной сеткой и восковым карандашом отмечать распавшиеся агрегаты.

4. Каждую минуту подсчитывают число совершенно распавшихся агрегатов. Общий срок наблюдений – 10 мин. При последнем отсчете, т. е. в десятую минуту наблюдения, учитывают количество совершенно распавшихся и полураспавшихся агрегатов. За число агрегатов, совершенно распавшихся в последнюю минуту наблюдения, принимают сумму совершенно распавшихся и половину количества агрегатов, затронутых процессом распада.

Так как распад агрегатов в воде происходит в различное время, и это характеризует степень их водопрочности, в расчет вводится поправочный коэффициент, который означает водопрочность агрегатов в процентах для каждой минуты отсчета; поправочный коэффициент для каждой минуты равен коэффициенту водопрочности агрегатов, не распавшихся за 10 мин, и равен 100 %.

Таблица 21 – Водопрочность агрегатов (%) для каждой минуты отсчета

Для 1-й минуты	- 5	Для 6-й минуты	- 55
2-й	- 15	7-й	- 65
3-й	- 25	8-й	- 75
4-й	- 35	9-й	- 85
5-й	- 45	10-й	- 95
		11-й	- 100

5. Водопрочность структуры оценивают по показателю водопрочности (К), выраженному в процентах. 100 % соответствует наилучшей водопрочности. Водопрочность менее стойких агрегатов находится в интервале от 5 до 100 %. Показатель водопрочности рассчитывают по формуле

$$K = (a \times k_1) + (b \times k_2) + \dots + (n \times k_n) / A,$$

где а, b, n – количество агрегатов, распавшихся в минуту, k_1 , k_2 , k_n – поправочный коэффициент; А – общее количество агрегатов, взятых для анализа.

6. Полученные данные систематизируют в таблицу 22.

Таблица 22 – Водопрочность агрегатов почвы

Вариант опыта	Глубина, см	Фракции, мм								
		>10	10–7	7–5	5–3	3–2	2–1	1–0,5	0,5–0,25	<0,25

7. Используя оценочные критерии, дайте агрономическую оценку выявленным сведениям о водопрочности почвенных агрегатов. Покажите сравнительный анализ водопрочности агрегатов по вариантам опыта. Обобщите результаты исследований, дайте ответы на вопросы.

Вопросы к защите лабораторной работы № 6

1. Какие факторы влияют на образование структуры почвы?
2. С чем связано формирование неблагоприятной структуры в солонцах и агрономически ценной структуры в черноземах?
3. Сущность ситового анализа почвы.
4. Каким образом на структуру почвы влияют механические обработки, применение органических и минеральных удобрений?
5. Какими приемами можно изменить структурное состояние разных типов почв?
6. Методы определения сложения почв. С какими свойствами почвы оно взаимосвязано?
7. Раскройте сущность метода определения плотности агрегатов.
8. Приведите оценочные градации, характеризующие структурное состояние почв.
9. Методы определения твердости, их сущность.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. При каких значениях плотности почвы (г/см^3) пористость ее возрастает?
 - а) 1,6.
 - б) 0,8.
 - в) 1,2.
2. Плотность сложения почвы определяется методом:
 - а) термостатно-весовым;
 - б) буровым;

- в) расчетным;
- г) пикнометрическим.

3. Единицы измерения плотности сложения почвы:

- а) г/см³;
- б) мг/100 г почвы;
- в) %;
- г) моль.

4. Плотность сложения почвы, вес в граммах 1 см³:

- а) сухой при естественном сложении;
- б) влажной без пор;
- в) сухой без пор.

5. Макроагрегатный состав почвы определяется:

- а) просеиванием почвенного образца через колонку сит;
- б) буровым методом;
- в) расчетным методом;
- г) парафинированием.

6. Какие мероприятия проводят для регулирования воздушного режима?

- а) Осушение.
- б) Орошение.
- в) Глубокие обработки.
- г) Рыхление.
- д) Все перечисленное.

7. Оптимальные значения плотности почвы для зерновых культур, г/см³:

- а) 1,0–1,2;
- б) 0,8–1,0;
- в) 1,3–1,6.

8. Общая пористость определяется методом:

- а) пикнометров;
- б) расчетным;
- в) парафинирования;
- г) обработки почвенных агрегатов кислотой.

9. Водопрочность почвенных агрегатов определяется:

- а) пипеточным методом;
- б) ручной разборкой почвенного образца;

- в) выдерживанием агрегатов в воде до размокания;
- г) растворением почвенных агрегатов в слабой кислоте.

10. Твердость почвы определяют:

- а) пенетрометром;
- б) объемно-весовым методом;
- в) расчетным методом;
- г) буровым.

11. Способность почвы деформироваться под действием внешних механических сил без разрыва сплошности и сохранять полученную форму неопределенно долгое время после прекращения действия механической силы...

12. Способность почвенных агрегатов противостоять размывающему действию воды называется...

13. А.Г. Дояренко под структурой понимал характер соотношения ... и ... пор.

14. Плотность твердой фазы почвы:

- а) вес в граммах 1 см^3 сухой почвы при естественном сложении;
- б) влажной почвы без пор;
- в) сухой почвы без пор;
- г) растертой сухой почвы $d < 1 \text{ мм}$.

15. Пластичность почвы устанавливают:

- а) пенетрометром;
- б) прибором Н.А. Качинского;
- в) через число пластичности;
- г) методом залива площадок водой.

16. Подготовка почвенного образца для «мокрого» просеивания заключается:

- а) в щадящем механическом растирании;
- б) кипячении навески в воде;
- в) измельчении навески в мельнице;
- г) сухом просеивании почвенного образца.

17. Данные гранулометрического состава почвы изображают методом:

- а) хроноизоплет;
- б) профильных кривых;

- в) треугольника Фере;
- г) диаграмм.

18. Гранулометрический состав почвы измеряется:

- а) в %;
- б) мг/кг;
- в) моль;
- г) мг/100 г почвы.

19. Гранулометрический состав почвы диагностируется методом:

- а) органолептическим;
- б) пипеточным;
- в) гравиметрическим;
- г) пикнометрическим.

20. Оценка водопроницаемости почвы, если она равна 70–100 мм:

- а) хорошая;
- б) удовлетворительная;
- в) неудовлетворительная.

21. Подготовка почвы для гранулометрического анализа заключается:

- а) в применении физико-химических методов;
- б) обработке навески почвы кислотой;
- в) измельчении навески в мельнице;
- г) сухом просеивании почвенного образца.

22. Твердость почвы ...

23. Микроагрегатный состав почвы определяется:

- а) колориметрированием;
- б) гравиметрически;
- в) пипеточным методом;
- г) буровым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Область профессиональной деятельности магистров включает агрономические исследования и разработки, направленные на решение комплексных задач по организации и производству высококачественной продукции растениеводства. Объектами профессиональной деятельности магистрантов являются полевые, овощные, плодовые культуры и их сорта, генетические коллекции растений, селекционный процесс, агрономические ландшафты, природные кормовые угодья, почва и воспроизводство ее плодородия, вредные организмы и средства защиты растений от них, технологии производства продукции растениеводства.

Кроме того, практическое использование экологических знаний с целью решения множества задач, выдвигаемых современным уровнем развития науки, требует более углубленных и специальных познаний в различных разделах дисциплины.

В настоящее время в практику вошли компьютерные сети, объединяющие приборы и лаборатории, системы прогнозирования и алгоритмизации процедур анализа. Получение, сохранение, обработка информации являются целью аналитического этапа. В анализе источником информации служит проба вещества. Чтобы усилить значимый для аналитики сигнал и устранить возможные помехи, пробу подвергают специальной обработке: растворение, маскировка мешающих компонентов, концентрирование, разделение и пр. Далее выбирают метод анализа и, соответственно, методику, позволяющую устранить помехи. Процесс измерения сигнала – аналог канала передачи информации. Полученные результаты переводят в форму, отражающую зависимость свойства от состава анализируемого вещества.

Поэтому задачей данного пособия является закрепление у студентов навыков практического использования современного оборудования в процессе анализа почв, растений, агрохимикатов, обработки полученной аналитической информации для обеспечения качества результатов анализа, оптимизации питания и повышения продуктивности сельскохозяйственных культур и сохранения почвенного плодородия.

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Активность ионов – величина, характеризующая состояние ионов в растворе, подстановка которой вместо концентрации в уравнения, определяющие фазовые или химические равновесия для идеальных растворов, делает эти уравнения применимыми к реальным растворам.

Амплитуда – максимальное значение смещения или изменения переменной величины от среднего значения при колебательном или волновом движении.

Анализатор – прибор, устройство для определения состава и свойств каких-либо веществ, физических явлений.

Анизотропные тела (поляризаторы) – двоякопреломляющие. Все кристаллические тела, кроме кристаллов правильной системы, обладают способностью разлагать каждый проходящий через них луч на два взаимно-перпендикулярно поляризованных луча. Это явление носит название двойного лучепреломления.

Антикатод – электрод рентгеновской трубки, испускающий лучи Рентгена под ударами катодных лучей.

Аргон – одноатомный газ с температурой кипения (при нормальном давлении) минус 185,9 °С (немного ниже, чем у кислорода, но немного выше, чем у азота). Аргон широко используют для создания инертной и защитной атмосферы, прежде всего, при термической обработке легкоокисляющихся металлов (аргоновая плавка, аргоновая сварка и др.).

Атомизатор – устройство, используемое для перевода определяемого элемента в атомный пар с возможно большей эффективностью. В атомно-абсорбционном анализе атомизация элемента достигается нагреванием пробы до 2000–3000° С.

Адсорбция (от лат. ad – на, при и sorbeo – поглощаю) – поглощение газов, паров или жидкостей поверхностным слоем твердого тела (адсорбента) или жидкости.

Адсорбенты обычно имеют большую удельную поверхность – до нескольких сотен квадратных метров на 1 г. Физическая адсорбция – результат действия дисперсионных или электростатических сил. Если адсорбция сопровождается химической реакцией поглощаемого вещества с адсорбентом, то она называется хемосорбцией. В промышленности адсорбцию осуществляют в специальных аппаратах – адсорберах; применяют для осушки газов, очистки органических

жидкостей и воды, улавливания ценных или вредных отходов производства.

Атомно-эмиссионная спектроскопия – совокупность методов элементного анализа, основанных на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе. Обычно эмиссионные спектры регистрируют в наиболее удобной оптической области длин волн от ~200 до ~1000 нм. Самый распространенный экспрессный высокочувствительный метод идентификации и количественного определения элементов примесей в газообразных, жидких и твердых веществах, в том числе и высокочистых. Он широко применяется в различных областях науки и техники для контроля промышленного производства, поисках и переработке полезных ископаемых, в биологических, медицинских и экологических исследованиях и т. д.

Атомный пар – получают распылением раствора анализируемого вещества в пламени. При этом небольшая часть атомов возбуждается пламенем, большая часть их остается в основном (невозбужденном) состоянии. Возбужденные атомы элемента, находящиеся в плазме в свободном состоянии, поглощают характеристичное резонансное излучение определенной для каждого элемента длины волны.

Аэрозоли (от аэро- и золи) – дисперсные системы, состоящие из жидких или твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии в газообразной среде (обычно в воздухе). К аэрозолям относятся, например, дымы, туманы, пыли, смог. В виде аэрозоля сжигают жидкое и порошкообразное топливо, наносят лакокрасочные покрытия, используют ядохимикаты, лекарственные препараты, парфюмерные изделия и др.

Буферные растворы (англ. buffer, от buff – смягчать удар) – растворы с определенной устойчивой концентрацией водородных ионов; смесь слабой кислоты и ее соли (например, CH_3COOH и CH_3COONa) или слабого основания и его соли (например, NH_3 и NH_4Cl). Величина рН буферного раствора мало изменяется при добавлении небольших количеств свободной сильной кислоты или щелочи, при разбавлении или концентрировании. Буферные растворы широко используют в различных химических исследованиях. Быстрые нейтроны – нейтроны с энергией, большей ~100 кэВ. Получаются в ядерных реакциях при бомбардировке различных ядер заряженными частицами или гамма-квантами большой энергии, а также при делении ядер. Имеют большое практическое значение в ядерных реакторах.

Видимая область – диапазон длин волн от 400 нм (фиолетовая граница) до 760 нм (красная граница), что составляет ничтожную часть полного электромагнитного спектра. Источниками видимого света в лаборатории обычно служат раскаленные твердые тела, электрический разряд и лазеры (обычно лазеры на красителях). Наиболее распространенными детекторами видимого излучения являются глаз человека, фотопластинки, фотоэлементы, фотоумножители. Видимые спектры связаны с квантовыми переходами внешних электронов атомов и молекул и содержат важнейшую информацию об их электронной структуре.

Внешний стандарт (эталон) – однородный образец с хорошо известным химическим составом и физическими свойствами, близкими к аналогичным характеристикам анализируемого материала. Стандартные образцы позволяют не только быстро и просто построить аналитический график, но и выбрать наиболее приемлемые условия для выполнения анализа.

Внутренний стандарт – введение в анализируемую смесь известного количества стандартного вещества. Стандартное вещество должно быть по своим свойствам близко к свойствам анализируемых соединений и полностью с ними разделяться.

Возбуждение атомов – квантовый переход атома с более низкого (например, основного) уровня энергии на более высокий при поглощении ими фотонов (фотовозбуждение) или при столкновениях с электронами и другими частицами (возбуждение ударом). Вращение плоскости поляризации света – явление, происходящее с лучами поляризованного света, проходящими через некоторые кристаллы, жидкости и пары, находящиеся в естественном состоянии или же под влиянием магнетизма; наблюдается в средах, обладающих двойным круговым лучепреломлением.

Выборка – совокупность единиц продукции, отобранной для контроля из партии.

Высокочастотные безэлектродные лампы – используются в качестве источников ионизации в газоанализаторах, газохроматографических детекторах, масс-спектрометрах и других устройствах. Газовая горелка – устройство для образования смесей газообразного, жидкого или пылевидного топлива с воздухом или кислородом и подачи к месту сгорания.

Газовая хроматография – разновидность хроматографии, метод разделения летучих компонентов, при котором подвижной фазой

служит инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу с большой поверхностью. В качестве подвижной фазы используют водород, гелий, азот, аргон, углекислый газ. Газ-носитель не реагирует с неподвижной фазой и разделяемыми веществами. В газовой хроматографии используется преимущественно элюентный (проявительный) способ проведения процесса хроматографирования.

Газ-носитель – служит для элюирования компонентов пробы через колонку. Обычно в качестве газа-носителя используют гелий, азот, аргон, водород, двуокись углерода или воздух. Газ-носитель должен быть инертным по отношению к разделяемым веществам и сорбенту, взрывобезопасным и достаточно чистым. Выбор газа-носителя в каждом конкретном случае должен обеспечивать соответствие его физических свойств получению высокой эффективности колонки и достаточной чувствительности детектора.

Газораспределитель – узел, предназначенный для направления потока газовой смеси к газовым горелкам и регулирования мощности этого потока; автоматически ограничивает расход газа, отбираемого для анализа, до величины, необходимой для устойчивой работы газоанализатора.

Гальваническая пара (double) – два различных металла, соединенных электрически и помещенных в электропроводную среду.

Гальванометр (от гальвано- и -метр) – высокочувствительный электроизмерительный прибор, реагирующий на весьма малую силу тока или напряжение. Наиболее часто гальванометр используют в качестве нуль-индикаторов, т. е. устройств для индикации отсутствия тока или напряжения в электрической цепи.

Гамма-излучение (гамма-лучи, γ -лучи) – коротковолновое электромагнитное излучение (длина волны $< 10^{-10}$ м), которое сопровождается распадом радиоактивных ядер при их переходе из более возбужденного энергетического состояния в менее возбужденное или в основное. На шкале электромагнитных волн гамма-излучение соседствует с рентгеновскими лучами, но имеет более короткую длину волны.

Генератор нейтронов – предназначен для элементного и изотопного анализа состава веществ; радиационного воздействия на вещества с целью изменения их физических, химических свойств и изотопного состава; исследования физических и химических свойств вещества; поиска, распознавания сред, веществ и материалов и устанавливает их типы, основные параметры.

Градуировка (калибровка средств измерений) (нем. graduieren – градуировать, от лат. gradus – шаг, ступень, степень) – метрологическая операция, при помощи которой средство измерений (меру или измерительный прибор) снабжают шкалой или градуировочной таблицей (кривой). Градуировка производится с помощью более точных, чем градуируемые, средств измерений, по показаниям которых устанавливают действительные значения измеряемой величины.

Датчик – первичный преобразователь, элемент измерительного, сигнального, регулирующего или управляющего устройства системы, преобразующий контролируемую величину (давление, температуру, частоту, скорость, перемещение, напряжение, электрический ток и т. п.) в сигнал, удобный для измерения, передачи, преобразования, хранения и регистрации, а также воздействия им на управляемые процессы.

Двойное лучепреломление – эффект расщепления в анизотропных средах луча света на две составляющие. Впервые обнаружено на кристалле исландского шпата. Если луч света падает перпендикулярно поверхности кристалла, то на этой поверхности он расщепляется на два луча. Первый луч продолжает распространяться прямо и называется обыкновенным (o – ordinary), второй же отклоняется в сторону, нарушая обычный закон преломления света, и называется необыкновенным (e – extraordinary).

Детектор – приемник света преобразует падающую на него световую энергию в электрический сигнал. В атомно-абсорбционном анализе для этой цели используют фотоэлектронные умножители (ФЭУ). В них поглощение света приводит либо к отрыву электрона с облучаемой поверхности, либо к увеличению электрической проводимости под действием света. В ходе программируемого нагревания электротермического атомизатора происходит непрерывная регистрация атомно-абсорбционного сигнала во времени.

Дискретный характер сигнала – сигнал, параметры которого (частота, амплитуда либо фаза), в отличие от аналогового, имеют конечное число (обычно два-три) значений. Дитизон (дифенилтиокарбазон, 2-фенилгидразид фенилазотиомуравьиной кислоты) – сокращенное обозначение H_2Dz , общая формула $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC-S-NHNHC}_6\text{H}_5$; черные, пурпурно-черные или сине-черные кристаллы; не растворимы в воде, очень мало растворимы в этаноле, диэтиловом эфире, растворимы в хлороформе. Применяется как реагент для экстракционно-фотометрического определения и концентрирования в виде одноза-

мещенных дитизонатов катионов металлов Ag, Au, Bi, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, а также катионов металлоорганических соединений.

Дифракционная решетка – оптический прибор, работающий по принципу дифракции света, представляет собой совокупность большого числа регулярно расположенных штрихов (щелей, выступов), нанесенных на некоторую поверхность. Первое описание явления сделал Дж. Грегори, который использовал в качестве решетки птичьего перья.

Диффузия (от лат. diffusio – распространение, растекание) – взаимное проникновение соприкасающихся веществ друг в друга вследствие теплового движения частиц вещества. Диффузия происходит в направлении падения концентрации вещества и ведет к равномерному распределению вещества по всему занимаемому им объему (к выравниванию химического потенциала вещества). Диффузия имеет место в газах, жидкостях и твердых телах, причем диффундировать могут как находящиеся в них частицы посторонних веществ, так и собственные частицы (самодиффузия). Диффузия крупных частиц, взвешенных в газе или жидкости (например, частиц дыма или суспензии), осуществляется благодаря их броуновскому движению.

Диффузное отражение – при попадании световых лучей на неровную, шероховатую отражающую поверхность (размеры неровностей превышают длину световой волны) наблюдается диффузное отражение. В этом случае отраженные лучи направлены хаотично относительно друг друга. Именно благодаря явлению диффузного (рассеянного) отражения мы можем различать предметы, которые сами не способны испускать свет. Длина волны – расстояние между двумя ближайшими друг к другу точками, колеблющимися в одинаковых фазах, обычно длина волны обозначается греческой буквой λ . По аналогии с возникающими волнами в воде от брошенного в нее камня – расстояние между двумя соседними гребнями волны. Одна из основных характеристик колебаний. Измеряется в единицах расстояния (метры, сантиметры и т. п.).

Единица продукции (элемент или инкремент индивидуализируемого товара) – определенное в установленном порядке количество фасованной (штучной) или нефасованной продукции.

Жидкостная хроматография – вид хроматографии, в которой подвижной фазой (элюентом) служит жидкость. Неподвижной фазой может быть твердый сорбент, твердый носитель с нанесенной на его

поверхность жидкостью или гель. Различают колоночную жидкостную хроматографию, в которой через колонку, заполненную неподвижной фазой, пропускают порцию разделяемой смеси веществ в потоке элюента (под давлением или под действием силы тяжести), и тонкослойную жидкостную хроматографию, в которой элюент перемещается под действием капиллярных сил по плоскому слою сорбента, нанесенного на стеклянную пластинку или металлическую фольгу вдоль пористой полимерной пленки, по поверхности цилиндрической кварцевой или керамической палочки, по полоске хроматографической бумаги.

Закон атомного поглощения – аналогичен закону светопоглощения в молекулярной спектрофотометрии и характеризуется экспоненциальным убыванием интенсивности проходящего излучения (в зависимости от длины поглощающего слоя атомного пара (длины атомизатора) и концентрации атомов определяемого элемента. В определенном интервале концентрации, зависящем от характера определяемого элемента и свойств источника резонансного излучения, поглощение излучения атомами подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера.

Изотропия, изотропность (из др. – греч. $\acute{\iota}$ $\sigma\acute{\upsilon}\varsigma$ – равный, одинаковый, подобный + $\tau\rho\acute{o}\lambda\omicron\varsigma$ – оборот, поворот, характер) – одинаковость физических свойств во всех направлениях, инвариантность, симметрия по отношению к выбору направления (в противоположность анизотропии). Изотропные вещества (среда) – такая область пространства, физические свойства (электрические, оптические и др.) которой не зависят от направления. Например, показатель преломления оптически изотропной среды одинаков во всех направлениях.

Индикаторный электрод – это электрод, на котором протекает собственно электрохимическая реакция окисления или восстановления. Это легкополяризуемый электрод, он должен реагировать на изменение концентрации определяемого вещества.

Индукционная печь (индукционный нагрев) – нагрев тел в электромагнитном поле за счет теплового действия вихревых электрических токов протекающего по нагреваемому телу и возбуждаемого в нем благодаря явлению электромагнитной индукции. При этом ток в нагреваемом изделии называют индуцированным, или наведенным.

Индукционная тигельная печь (ИТП), которую иначе называют индукционной печью без сердечника, представляет собой плавильный тигель, обычно цилиндрической формы, выполненный из огне-

упорного материала и помещенный в полость индуктора, подключенного к источнику переменного тока. Металлическая шихта загружается в тигель и, поглощая электромагнитную энергию, плавится.

Индуктивно связанная аргоновая плазма (ИСП) – высокотемпературный разряд, возбуждаемый в потоке аргона переменным вторичным электрическим полем, создаваемым первичным электромагнитным радиочастотным полем с помощью катушки индуктивности, окружающей трубку, через которую проходит газ.

Инертный газ – благородный газ (аргон, гелий, неон, радон, ксенон, криптон и др.), в обычных условиях не вступающий в химические реакции. Инфракрасная область (ИК-область) излучения – электромагнитное излучение, занимающее спектральную область между красным концом видимого света (с длиной волны $\lambda = 0,74$ мкм) и микроволновым излучением ($\lambda \sim 1-2$ мм). Ионоселективные электроды – электрохимические электроды, равновесный потенциал которых в растворе электролита, содержащем определенные ионы, обратим и избирательно зависит от концентрации этих ионов.

Ионоселективные электроды используют для определения концентрации (активности) различных ионов в растворе, а также для анализа и контроля процессов, протекание которых сопровождается изменением их ионного состава.

Источники излучения:

– естественные – природные материальные объекты и явления, основным или вторичным свойством которых является способность испускать видимый свет: солнце, планеты, кометы, полярные сияния, атмосферные электрические разряды, биолюминесценция живых организмов, свет звезд и иных космических объектов, свечение окисляющихся органических продуктов и минералов и др.;

– искусственные – технические устройства различной конструкции с различными способами преобразования энергии, основным назначением которых является получение светового излучения (как видимого, так и с различной длиной волны, например, инфракрасного). В источниках света используется в основном электроэнергия, но также иногда применяется химическая энергия и другие способы генерации света (лампы накаливания, галогенные, люминесцентные, прямые трубчатые люминесцентные, компактные (энергосберегающие) люминесцентные, газоразрядные лампы высокого давления, ртутные, светодиодные).

Каломельный электрод – электрод, использующийся в качестве электрода сравнения в гальванических элементах. Каломельный электрод состоит из платиновой проволоочки, погруженной в каплю ртути, помещенную в насыщенный каломелью раствор хлорида калия определенной концентрации. Схематически его записывают следующим образом: Pt|Hg|Hg₂Cl₂|Cl⁻.

Кинетика химическая – кинетика химических реакций, учение о химических процессах – законах их протекания во времени, скоростях и механизмах.

Колоночная хроматография – способ препаративного разделения смесей жидких или твердых веществ, основанный на различном сродстве разделяемых веществ к неподвижной (сорбент) и подвижной (элюент) фазам. Как правило, чем лучше вещество сорбируется неподвижной фазой, тем медленнее оно выходит с колонки.

Компрессор – устройство для сжатия и подачи воздуха или другого газа под давлением. Степень повышения давления в компрессоре более 3.

Конденсорные линзы – система линз, которая собирает и направляет на предмет световые лучи (способствует сгущению светового луча) и увеличивает освещенность объекта.

Кондуктометр – прибор для измерения электропроводности растворов, расплавов, коллоидных систем, твердых веществ.

Контрольная проба – часть средней пробы, хранящаяся в лаборатории, проводящей исследования, или у владельца продукции, и предназначенная для повторного или арбитражного исследования при возникновении споров по результатам проведенных исследований.

Коэффициент пропускания – отношение светового потока, прошедшего через слой к световому потоку, падающему на слой: $\tau = F/F_0$. Коэффициент пропускания является мерой прозрачности слоя, зависит от угла падения, спектрального состава и поляризации света. В зависимости от характера изменения пучка при прохождении через слой различают пропускание направленное, рассеянное, направленно-рассеянное и смешанное. Лампа с полым катодом (ЛСП) – состоит из двух металлических электродов, которые впаяны в стеклянный баллон с кварцевым торцевым окном. Анодом служит вольфрамовая проволочка. Катод представляет собой металлический полый цилиндр, открытый с одной стороны. Внутренние стенки катода покрыты слоем определяемого элемента. Лампа заполнена инертным газом – аргоном или неоном, давление внутри лампы пониженное – около

3 мм рт. ст. Лампы – водородные – источник сплошного спектра для ультрафиолетовой области спектра до 110–115 нм. Для повышения яркости сплошного спектра водорода наполнение лампы дейтерируют, т. е. добавляют в водород дейтерий;

– дейтериевые – баллон, наполненный D₂, в котором расположены нагреваемый катод, металлический анод и ограничительная апертура между ними; при токе в несколько сот миллиампер газ возбуждается настолько, что испускает интенсивное излучение непрерывного спектра в диапазоне длин волн от 190 до 400 нм, в котором расположены резонансные линии большинства исследуемых элементов и наиболее выражены эффекты неселективного поглощения;

– ксеноновые – источник искусственного света, в котором светится электрическая дуга в колбе, заполненной ксеноном. Дает яркий белый свет, близкий по спектру к дневному. Ксеноновые лампы бывают: 1) длительной работы с короткой дугой; 2) длительной работы с длинной дугой; 3) ксеноновая лампа-вспышка. Линзы – устройства, предназначенные для формирования пучков электронов, их фокусировки и получения с их помощью электронно-оптических изображений объектов и деталей объектов.

Лабораторная проба (конечная проба или репрезентативная часть конечной пробы) – часть средней пробы, предназначенная для формирования тестового образца (образцов), направляемого на исследования (доставленного в лабораторию), определенная нормативными документами, с целью подтверждения соответствия контролируемого объекта установленным требованиям.

Микроэлементы – минеральные вещества, содержащиеся в пищевых продуктах и тканях организма в крайне малых количествах, но обладающие очень высокой биологической активностью. Микроэлементы входят в состав медиаторов, ферментов, витаминов, участвуют в их биосинтезе, усиливают или регулируют их активность. Биохимические и физиологические эффекты микроэлементов проявляются при их поступлении в организм в так называемых биотических дозах, отклонение от которых может сопровождаться нарушением здоровья (например, зоб при недостатке йода, кариес при недостатке и флюороз при избытке фтора).

Миллиамперметр – чувствительный амперметр, позволяющий измерять силу тока в миллиамперах.

Монохроматор – устройство для отсекающих лишние линии испускания лампы с полым катодом, молекулярных полос и постороннего

внешнего излучения. Диапазон длин волн, представляющий интерес для атомно-абсорбционной спектрометрии, простирается от 193,7 нм (резонансная линия аргона) до 851 нм (линия, используемая для определения цезия).

Наведенная радиоактивность (скорость счета) – радиоактивность веществ, возникающая под действием облучения их ионизирующим излучением, как правило, нейтронами. При облучении частицами (нейтронами, протонами, гамма-квантами) стабильные ядра могут превращаться в радиоактивные ядра с различным периодом полураспада, которые продолжают излучать длительное время после прекращения облучения.

Нейтронно-активационный метод – позволяет определять полный элементный состав содержащихся в пробе загрязнений. Для этого пробу облучают потоком нейтронов с целью наведения в механических загрязнениях искусственной радиоактивности и, измеряя энергию излучения, определяют число различных элементов, составляющих загрязнения, и концентрацию этих элементов.

Наноматериалы – материалы и продукция, существенным компонентом, определяющим их свойства и назначение, являются входящие в их состав наночастицы.

Нанотехнологии – совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм хотя бы в одном измерении, и в результате этого получившие принципиально новые качества, позволяющие осуществить их интеграцию в полноценно функционирующие системы большого масштаба.

Наночастицы – частицы, линейные размеры которой по каждому из трех измерений более 1 и менее 100 нм.

Нормативные документы – государственные (национальные стандарты) (ГОСТ), санитарные правила и нормы (СанПиН), методические указания, устанавливающие нормы, правила, методы, в том числе по отбору, упаковке, доставке и хранению проб.

Обертон (нем. *oberton*, от *ober-* верхний и *ton* -тон) – синусоидальная составляющая периодического колебания сложной формы с частотой, более высокой, чем основной тон. Любое периодическое колебание можно представить как сумму основного тона и обертонов, причем частоты и амплитуды этих обертонов определяются как физическими свойствами колебательной системы, так и способом ее возбуждения.

Объединенная проба – совокупность идентичных, отобранных от однородной продукции точечных проб, предназначенная для выделения средней пробы. Объединенную (составную) пробу получают равномерным перемешиванием первичных проб (элементов) из лота расфасованных продуктов или смешиванием первичных проб (инкрементов) из лота не расфасованных сыпучих, жидких продуктов.

Объем выборки – число единиц транспортной и потребительской тары с продукцией, составляющей выборку.

Отбор проб – процедура по выделению или составлению пробы, включающая случайный (эмпирический) или точечный отбор проб, используемая для принятия решения о соответствии лота продукции установленным требованиям.

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) – мера химической активности элементов или их соединений в обратимых химических процессах, связанных с изменением заряда ионов в растворах, или называемый также редокс-потенциал (от английского RedOx – Reduction / Oxidation), характеризует степень активности электронов в окислительно-восстановительных реакциях, т. е. реакциях, связанных с присоединением или передачей электронов.

Оптическая плотность – мера поглощения света прозрачными объектами (такими, как фотопленка) или отражения света непрозрачными объектами (такими, как фотография). Вычисляется как десятичный логарифм отношения потока излучения, падающего на объект, к потоку излучения, прошедшего через него (отразившегося), т. е. это есть логарифм от величины, обратной к коэффициенту пропускания (отражения).

Освещенность – физическая величина, характеризующая освещение поверхности, создаваемое световым потоком, падающим на поверхность. Единицей измерения освещенности в системе СИ служит люкс (1 люкс = 1 люмену на квадратный метр), в СГС – фот (один фот равен 10000 люксов). Освещенность прямо пропорциональна силе света источника света. При удалении его от освещаемой поверхности ее освещенность уменьшается обратно пропорционально квадрату расстояния.

Плазма (от греч. *πλάσμα* – вылепленное, оформленное) – в физике и химии полностью или частично ионизированный газ, который иногда называется четвертым (после твердого, жидкого и газообразного) агрегатным состоянием вещества.

План отбора проб – запланированная процедура, включающая схему отбора проб, определяющая необходимое количество элементов, инкрементов, формирующих пробу, которые должны быть случайно отобраны от инспектируемого лота, учитывающая виды контролируемых характеристик, которые необходимы для оценки статуса лота и по которой лот будет исследован и квалифицирован как «соответствующий» или «не соответствующий» установленным требованиям.

Проба (репрезентативная проба) – одна или несколько единиц (навесок, упаковок) материала (продукта), отобранных установленными способами из совокупности (лота, партии), позволяющая получить информацию о заданной характеристике совокупности и являющаяся основой для принятия решения о совокупности, веществе или процессе их производства. Репрезентативная проба сохраняет характеристики лота, партии, из которого была выбрана. Ее частным случаем является простая случайная проба (точечная проба), когда у каждого элемента или части материала есть равная вероятность попасть в пробу.

Продукция наноиндустрии (синоним: нанотехнологическая продукция) – продукция и изделия, произведенные с использованием нанотехнологий и наноматериалов и (или) содержащие наночастицы.

Плоскостная хроматография – включает в себя два вида: бумажную и тонкослойную. В бумажной хроматографии твердым носителем является специальная хроматографическая бумага, а методика, основанная на ее применении, является распределительной, или осадочной, хроматографией.

Бумажную хроматографию применяют в основном для разделения очень малых количеств веществ. Для идентификации и количественного определения веществ бумагу после окончания разделения обрабатывают подходящим реагентом, образующим с разделяемыми компонентами окрашенные соединения. Компоненты проявляются в виде пятен. Поглощение электромагнитного излучения – процесс поглощения одного или нескольких фотонов другой частицей, в результате чего энергия фотонов переходит в энергию этой частицы. В макромире это взаимодействие выглядит как переход электромагнитной энергии в другие виды энергии, например, тепловую.

Полихроматический свет – содержит не только одну длину волны (как лазерное излучение), а достаточно широкий диапазон, включая видимый свет и часть инфракрасного диапазона. Длина вол-

ны света в данной системе изменяется от 480 до 3400 нм. Данный электромагнитный спектр не содержит ультрафиолетового излучения. Полупроводниковый детектор – прибор для регистрации частиц, основным элементом которого является кристалл полупроводника. Регистрируемая частица, проникая в кристалл, генерирует в нем дополнительные (неравновесные) электронно-дырочные пары. Носители заряда (электроны и дырки) под действием приложенного электрического поля «рассасываются», перемещаясь к электродам полупроводникового детектора. В результате в его внешней цепи возникает электрический импульс, который далее усиливается и регистрируется.

Поляризатор – устройство для получения полностью или (реже) частично поляризованного оптического излучения из излучения с произвольными поляризационными характеристиками.

Поляриметрия – методы физических исследований, основанные на измерении степени поляризации света и угла поворота плоскости поляризации света при прохождении его через оптически активные вещества. Угол поворота в растворах зависит от их концентрации, поэтому поляриметрия широко применяется для измерения концентрации оптически активных веществ (сахаров, крахмала и др.). Потенциал электрода – разность электростатических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом. Возникновение электродного потенциала обусловлено пространственным разделением зарядов противоположного знака на границе раздела фаз и образованием двойного электрического слоя.

Потенциометр (от лат. *potentia* – сила и - метр) – электроизмерительный компенсатор, прибор для определения электродвижущей силы (ЭДС) или напряжений компенсационным методом измерений. С использованием мер сопротивления он может применяться для измерения тока, мощности и других электрических величин, а с использованием соответствующих измерительных преобразователей – для измерения различных неэлектрических величин (например, температуры, давления, состава газов).

Потенциометрия – электрохимический метод определения разнообразных физико-химических величин. Основана на измерении электродвижущих сил (или ЭДС) обратимых гальванических элементов. При этом используется зависимость электрического сигнала датчика (измерительный электрод) от состава анализируемого раствора.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) – такая концентрация химических элементов и их соединений в окружающей среде,

которая при повседневном влиянии в течение длительного времени на организм человека не вызывает патологических изменений или заболеваний, устанавливаемых современными методами исследований в любые сроки жизни настоящего и последующего поколений.

Преломление света – изменение направления распространения оптического излучения (света) при его прохождении через границу раздела двух сред.

Призма Николя – поляризационное устройство, в основе принципа действия которого лежат эффекты двойного лучепреломления и полного внутреннего отражения.

Радиоактивный распад ядер – испускание, выбрасывание с огромными скоростями из ядер атомов элементарных (атомных, субатомных) частиц, которые принято называть радиоактивными частицами или радиоактивным излучением. При этом ядро атома (а значит, и сам атом) одного химического элемента превращается в ядро атома (в атом) другого химического элемента; или один изотоп данного химического элемента превращается в другой изотоп того же элемента. Радиоактивный распад, как и все другие виды радиоактивных превращений, может быть естественным (самопроизвольным, спонтанным) и искусственным, вызванным попаданием в ядро стабильного атома какой-либо частицы извне.

Радионуклиды – радиоактивные атомы с данным массовым числом и атомным номером, а для изомерных атомов – и с определенным энергетическим состоянием атомного ядра. Радионуклиды широко применяются в народном хозяйстве, технике, науке и медицине. С их помощью изучают физиологические и биохимические процессы в норме и при патологии, а также закономерности миграции и обмена химических элементов в окружающей среде, организме животных и человека.

Рассеивание – изменение направления движения частиц в результате столкновений с другими частицами.

Регистрирующее устройство (регистратор) – прибор для автоматической записи на носитель информации данных, поступающих с датчиков или других технических средств. В измерительной технике – совокупность элементов средства измерений, которые регистрируют значение измеряемой или связанной с ней величины. В регистрирующих устройствах обычно предусматривается возможность привязки записываемых значений параметров к шкале реального времени. Кроме регистрирующих устройств, для записи данных существуют также уст-

ройства регистрации аудиовизуальной информации (магнитофоны, видеомагнитофоны, фото-, кино- и видеокамеры и т. д.).

Резонанс (фр. resonance, от лат. resono – откликаюсь) – явление резкого возрастания амплитуды вынужденных колебаний, которое наступает при приближении частоты внешнего воздействия к некоторым значениям (резонансным частотам), определяемым свойствами системы. Увеличение амплитуды – это лишь следствие резонанса, а причина – совпадение внешней (возбуждающей) частоты с внутренней (собственной) частотой колебательной системы. При помощи явления резонанса можно выделить и/или усилить даже весьма слабые периодические колебания.

Резонансное излучение – излучение, испускаемое системой связанных зарядов (например, атомом, атомным ядром), при котором частота излучения совпадает с частотой возбуждающего света. Резонансное излучение могут испускать газы, жидкости и твердые тела, но наиболее четкая картина наблюдается в атомных парах Hg, Cd, Na и др.

Рентгеновская трубка – электровакуумный прибор, служащий источником рентгеновского излучения. Такое излучение возникает при торможении электронов, испускаемых катодом, и их ударе об анод (антикатод); при этом энергия электронов, ускоренных сильным электрическим полем в пространстве между анодом и катодом, частично преобразуется в энергию рентгеновского излучения. Рентгеновское излучение – электромагнитные волны, энергия фотонов которых лежит на шкале электромагнитных волн между ультрафиолетовым излучением и гамма-излучением, что соответствует длинам волн от 10^{-2} до 10^3 Å (от 10^{-12} до 10^{-7} м).

Светопоглощение – уменьшение интенсивности оптического излучения при прохождении через какую-либо среду за счет взаимодействия с ней, в результате которого световая энергия переходит в другие виды энергии или в оптическое излучение другого спектрального состава.

Светопропускание – отношение светового потока, проходящего сквозь стекло, к падающему световому потоку, выражаемое иллюминантом D-65 со спектральной плотностью между 380 и 780 нм.

Светофильтр – устройство, меняющее спектральный состав и энергию падающего на него оптического излучения (света). Основной характеристикой светофильтра является спектральная зависимость его пропускания коэффициента t (или оптической плотности

$D = -\lg t$), т. е. зависимость t или D от частоты (длины волны) излучения.

Сорбент (от лат. *sorbens* – поглощающий) – твердые тела или жидкости, избирательно поглощающие (сорбирующие) из окружающей среды газы, пары или растворенные вещества. В зависимости от характера сорбции различают абсорбенты – тела, образующие с поглощенным веществом твердый или жидкий раствор, адсорбенты – тела, поглощающие (сгущающие) вещество на своей (обычно сильно развитой) поверхности, и химические поглотители, которые связывают поглощаемое вещество, вступая с ним в химическое взаимодействие. Отдельную группу составляют ионообменные сорбенты (иониты), поглощающие из растворов ионы одного типа с выделением в раствор эквивалентного количества ионов другого типа. Широко используют активированный уголь, силикагель, оксид алюминия, диоксид кремния, различные ионообменные смолы, дибутилфталат и др.

Спектр (лат. *Spectrum* – призрак) – 1. Разноцветная полоса, получающаяся при прохождении светового луча через стеклянную призму или диффракционную решетку: солнечный спектр, или спектр солнца; спектр Сириуса; спектр водорода. 2. Распределение лучистой энергии, испускаемой каким-нибудь источником света, по длине волн. Спектр поглощения вещества – зависимость интенсивности поглощенного веществом излучения (как электромагнитного, так и акустического) от частоты. Он связан с энергетическими переходами в веществе. Спектр поглощения характеризуется так называемым коэффициентом поглощения, который зависит от частоты и определяется как обратная величина к расстоянию, на котором интенсивность прошедшего потока излучения снижается в n раз. Для различных материалов коэффициент поглощения и его зависимость от длины волны различны.

Спектральная чувствительность – чувствительность фотоэлектрического приемника, фотоматериала или какого-либо другого регистрирующего устройства или материала к монохроматическому излучению с заданной длиной волны.

Спектральные линии – линии в спектрах электромагнитного излучения атомов, молекул и других квантовых систем. Излучение, соответствующее данной спектральной линии, характеризуется определенной длиной волны (и, следовательно, частоты). Каждая спектральная линия отвечает определенному квантовому переходу. В соответствии с направлением перехода различают спектральные линии поглощения и испускания.

Спектральный состав – оптическая область спектра электромагнитных излучений, состоящая из трех участков: невидимых ультрафиолетовых излучений (длина волн 10–400 нм), видимых световых излучений (длина волн 400–750 нм), воспринимаемых глазом как свет, и невидимых инфракрасных излучений (длина волн 740 нм – 1–2 мм).

Спектрограмма – аналитический документ, характеризующий спектр излучения или спектр поглощения испытуемого вещества, полученный непосредственно на спектрографе (путем фоторегистрации или механической записи).

Средняя проба – часть объединенной пробы, предназначенная для проведения исследований, формирования лабораторной и контрольной проб.

Стандартные образцы – образцы сравнения наивысшей теории, они тщательно приготовлены в относительно больших количествах, основательно проанализированы, получили официальное утверждение и включены в специальные реестры. Стандартные образцы бывают разного уровня; наиболее надежны – международные (например, стандартные образцы, выпускаемые Евросоюзом); наиболее распространены – национальные (у нас это государственные стандартные образцы (ГСО)); бывают отраслевые (например, образцы, утвержденные Министерством здравоохранения и социального развития Российской Федерации); наименее надежные – стандартные образцы, выпущенные и используемые на одном предприятии.

Старение (фотоэлемента) – необратимое уменьшение чувствительности с течением времени, происходящее в результате физико-химических изменений в сложном катоде.

Стехиометрия (от греч. stoicheion – первоначало, элемент и -метрия) – представление о количественных соотношениях между массами веществ, вступающих в химическую реакцию. Включает правила составления химических формул и уравнений. Основывается на законах Авогадро, Гей-Люссака, кратных отношений, сохранения массы, эквивалентов.

Сухое сжигание (озоление) – основано на нагревании органических веществ до высокой температуры при доступе воздуха. Сухое озоление производят в фарфоровых, кварцевых или платиновых тиглях.

Термодинамика – наука о наиболее общих свойствах макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессах перехода между этими состояниями.

Термопара – датчик температуры, состоящий из двух соединенных между собой разнородных электропроводящих элементов, обычно металлических проводников, реже полупроводников. В сочетании с электроизмерительными приборами термопара образует термоэлектрический термометр, шкала которого градуируется непосредственно в градусах Кельвина или Цельсия.

Тормозное излучение – электромагнитное излучение, испускаемое заряженной частицей при ее рассеянии (торможении) в электрическом поле. Угол вращения поляризованного света – величина отклонения плоскости поляризации от начального положения, выраженная в угловых градусах. Величина угла зависит от природы оптически активного вещества, толщины слоя вещества, температуры и длины волны света. Величина угла вращения прямо пропорциональна толщине слоя.

Точечная проба – некоторое минимальное количество вещества (продукции), отобранной из одного места за один прием от данной партии для составления объединенной пробы. В некоторых случаях отбора проб от однородной фасованной продукции, точечная проба может выступать в качестве репрезентативной контрольной, лабораторной пробы.

Ультрафиолетовая область (УФ-область) спектра – примыкает к фиолетовому участку видимой области и продолжается в сторону коротких волн вплоть до рентгеновских лучей. В связи с некоторыми различиями в спектральных приборах и методах регистрации спектра ее разделяют на три участка: область ближнего и среднего ультрафиолета (4000–2300 Å), дальнего ультрафиолета (2300–1850 Å) и вакуумного ультрафиолета (1850–50 Å), излучение в которой поглощается воздухом.

Утомляемость (фотоэлемента) – резкое, но обратимое снижение его чувствительности при увеличении освещенности катода. Если фотоэлементу дать «отдохнуть» в темноте, его чувствительность восстанавливается.

Флуоресценция – спонтанное излучение вещества, возбужденного за счет любого вида энергии, кроме тепловой.

Фотометрия – 1) совокупность методов измерения энергетических характеристик электромагнитного излучения и световых величин: освещенности, силы света, светового потока, яркости и др.; 2) измерение интенсивности излучений и потоков заряженных частиц

по величине почернения, вызываемого ими в светочувствительном слое.

Фототок – электрический ток, возникающий в фотоэлементе при воздействии света.

Фотоэлектроколориметр (ФЭК) – прибор для определения концентрации вещества в растворе по величине поглощения монохроматического света; в биологии и медицине используется, например, для качественного и количественного анализа биологически активных веществ и лекарственных средств.

Фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) – электровакуумный прибор, в котором поток электронов, излучаемый фотокатодом под действием оптического излучения (фототок), усиливается в умножительной системе в результате вторичной электронной эмиссии; ток в цепи анода (коллектора вторичных электронов) значительно превышает первоначальный фототок (обычно в 10^5 раз и выше).

Фотоэлемент – прибор, в котором под действием падающего на него света возникает электродвижущая сила (фото-ЭДС). Различают фотоэлементы электровакуумные и полупроводниковые. Используют в автоматической контрольной и измерительной аппаратуре.

Хроматография (от греч. chroma, родительный падеж chromatosa – цвет, краска и -графия) – физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении их компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную.

Чувствительность – способность объекта реагировать определенным образом на малое воздействие, а также количественная характеристика этой способности.

Штифт Нернста – температурный излучатель для исследований и опытов в области инфракрасных лучей до 15 мкм. Для него характерны стабильность работы, отсутствие продуктов сгорания, способных портить аппаратуру, простота использования и интенсивное излучение в рассматриваемой области. Он представляет собой тонкий стержень из различных металлических окислов, накаливаемый с помощью электрического тока. Используя для питания штифта аккумуляторы, можно достигнуть постоянного излучения. В состав стержня входят окислы, обладающие значительным избирательным инфракрасным излучением, например, окиси церия, тория, циркония и др.

Щелевая диафрагма – оптический прибор, непрозрачная преграда, ограничивающая поперечное сечение световых пучков

в оптических системах (микроскоп, фотоаппарат, телескоп, дальномер и др.).

ЭДС (электродвижущая сила) – величина, характеризующая источник энергии неэлектростатической природы в электрической цепи, необходимый для поддержания в ней электрического тока. ЭДС численно равна работе по перемещению единичного положительного заряда вдоль замкнутой цепи. Полная ЭДС в цепи постоянного тока равна разности потенциалов на концах разомкнутой цепи. ЭДС индукции создается вихревым электрическим полем, порождаемым переменным магнитным полем. В системе СИ измеряется в вольтах.

Электрический импульс – кратковременный всплеск электрического напряжения или силы тока в определенном, конечном временном промежутке. Различают видеоимпульсы – единичные колебания какой-либо формы и радиоимпульсы-всплески высокочастотных колебаний. Видеоимпульсы бывают однополярными (отклонение только в одну сторону от нулевого потенциала) и двухполярными.

Электрод (от электро- и греч. hodos – путь) – конструктивный элемент электронного или электротехнического прибора (установки, устройства), служащий для гальванической связи участка электрической цепи, приходящегося на рабочую среду прибора (вакуум, газ, полупроводник, жидкость), с внешней цепью. Разновидности электродов: катод, фотокатод, анод, сетка, диод, сварочный, печной (в дуговых печах) и др.

Электрод сравнения – электрохимические системы, предназначенные для измерения электродных потенциалов. В качестве электрода сравнения может служить любой электрод в термодинамически равновесном состоянии, удовлетворяющий требованиям воспроизводимости, постоянства во времени всех характеристик и относительной простоты изготовления. Для водных электролитов наиболее часто применяют в качестве электродов сравнения водородный, каломельный, галогеносеребряный, оксидно-ртутный и хингидронный электроды.

Электромагнитное излучение (электромагнитные волны) – распространяющееся в пространстве возмущение (изменение состояния) электромагнитного поля (т.е. взаимодействующих друг с другом электрического и магнитного полей) – радиоволны, начиная со сверхдлинных; инфракрасное излучение, видимый свет, ультрафиолетовое излучение, рентгеновское излучение и жесткое (гамма-излучение).

Элюат – раствор, выходящий из хроматографической колонки.

Элюент (газ-носитель) – газ (как правило, инертный, в основном используются водород, гелий, азот и аргон) в газовой хроматографии; в жидкостной хроматографии носителем является жидкость (как правило, органические растворители, вода и водные растворы используются в особых видах хроматографии).

Элюентная хроматография – динамический сорбционный метод разделения и анализа смесей веществ, а также изучения физико-химических свойств веществ. Метод основан на распределении веществ между двумя фазами – неподвижной (твердая фаза или жидкость, связанная на инертном носителе) и подвижной (газовая или жидкая фаза, элюент).

ЛИТЕРАТУРА

1. Агрохимические методы исследования почв / под ред. А.В. Соколова. – М., 1975.
2. Аринушкина, Е.В. Руководство по химическому анализу почв / Е.В. Аринушкина. – М.: Изд-во МГУ, 1970. – 489 с.
3. Вадюнина, А.Ф. Методы исследования физических свойств почв / А.Ф. Вадюнина, З.А. Корчагина. – М.: Агропромиздат, 1986.
4. Воробьева, Л.А. Теория и практика химического анализа почв / Л.А. Воробьева. – М.: ГЕОС, 2006. – 400 с.
5. Воробьева, Л.А. Химический анализ почв / Л.А. Воробьева. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 272 с.
6. Гриндель, Н.М. Фотометрические методы в почвенном анализе / Н.М. Гриндель. – М.: Изд-во МГУ, 1982. – 247 с.
7. Зырин, Н.Г. Физико-химические методы исследования почв / Н.Г. Зырин, Д.С. Орлов. – М.: Изд-во МГУ, 1980.
8. Инструментальный анализ. Избранные методы: учеб. пособие / под ред. В.Н. Басова. – Пермь, 2011. – 165 с.
9. Карпухин, А.И. Применение гелевой хроматографии в почвенных исследованиях / А.И. Карпухин. – М.: Изд-во МСХА, 1984.
10. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: справ. – М.: Колос, 1992. – 984 с.
11. Орлов, Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, Н.И. Суханова. – М.: Высш. шк., 2005. – 558 с.
12. Основы экологического мониторинга: практ. руководство для бакалавров / И.С. Белюченко, А.В. Смагина, Л.Я. Морева [и др.]. – Краснодар, 2012.
13. Практикум по агрохимии / под ред. В.Г. Минеева. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 687 с.
14. Практикум по агрохимии / В.В. Кидин, И.П. Дерюгин, В.И. Кобзаренко [и др.]. – М.: КолосС, 2008. – 599 с.
15. Пунгер, В. Инструментальный анализ / В. Пунгер, Л. Григорьева. – М., 2012. – 191 с.
16. Роде, А.А. Система методов исследования в почвоведении / А.А. Роде. – Новосибирск: Наука, 1971. – 92 с.
17. Русин, Г.Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии / Г.Г. Русин. – М.: Агропромиздат, 1990. – 302 с.
18. Спектральный анализ чистых веществ. – СПб., 1994. – 333 с.

19. Теории и методы физики почв / под ред. Е.В. Шеина, Л.О. Карпачевского. – М.: Гриф и К°, 2007. – 616 с.
20. Физико-химические методы анализа. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие. – Минск: Изд-во БГТУ, 2010. – 85 с.
21. Химия почв: органическое вещество почв: учеб.-метод. пособие. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2011. – 255 с.
22. Царев, Н.И. Практическая газовая хроматография / Н.И. Царев, В.И. Царев, И.Б. Катраков. – Барнаул: Изд-во АГУ, 2000. – 156 с.
23. Юдин, Ф.А. Методика агрохимических исследований / Ф.А. Юдин. – М.: Колос, 1980. – 368 с.
24. Якунина, И.В. Методы и приборы контроля окружающей среды. Экологический мониторинг: учеб. пособие / И.В. Якунина, Н.С. Попов. – Тамбов, 2009. – 188 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Оптимальное содержание азота, фосфора и калия в полевых культурах (% сухого вещества)

Культура	Фаза развития	Вся надземная часть		
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Озимая рожь	Кущение	4,2–5,0	1,1–1,2	5,5–6,0
	Трубкование	3,5–4,0	0,8	3,0–3,5
	Колошение – цветение	2,5–2,7	0,6	2,3–2,8
Озимая пшеница	Кущение	4,4–5,4	1,0–1,2	4,0–5,0
	Трубкование	3,8–4,3	0,9–1,0	3,2–3,6
	Колошение – цветение	2,8–3,2	0,6–0,8	2,3–3,0
Яровая пшеница	Кущение	4,6–5,2	0,9–1,1	4,0–5,3
	Трубкование	3,5–4,3	0,8–1,0	3,5–4,5
	Колошение – цветение	2,6–2,8	0,7–0,8	2,5–2,8
Ячмень	Кущение	4,5–5,0	1,1–1,2	4,7–5,0
	Трубкование	3,5–3,8	0,9–1,0	3,6–3,9
	Колошение – цветение	2,4–2,6	0,6–0,8	2,0–2,2
Овес	Кущение	5,0–5,4	1,1–1,3	5,5–6,5
	Трубкование	3,2–4,0	1,0–1,3	4,0–5,0
	Выметывание – цветение	2,0–2,2	0,7–0,9	2,0–2,4
Кукуруза	Всходы	4,0–4,4	0,9–1,1	5,1–5,4
	3–5 листьев	3,0–3,6	0,9–1,0	3,6–4,3
	6–10 листьев, выход метелки	2,6–3,0	0,7–0,8	2,4–3,0
	Выход рылец – цветение	2,2–2,4	0,5–0,6	1,8–2,2
Гречиха	3 листьев	4,0–5,0	1,2–1,4	5,5–5,8
	Бутизация	3,2–3,6	1,1–1,2	4,0–4,5
	Начало цветения	3,0–3,5	1,0–1,1	3,4–3,8
	Начало созревания	1,9–2,2	0,7–0,9	2,5–2,7
Горох	3–6 листьев	4,0–5,5	0,8–0,9	3,6–4,2
	Бутизация	3,2–3,8	0,8–0,9	3,0–3,6
	Цветение	3,0–3,7	0,6–0,8	2,4–2,6
	Начало созревания	3,0–3,5	0,5–0,7	2,0–2,2
Подсолнечник	4–5 листьев	4,5–5,5	0,9–1,0	5,4–5,8
	Бутизация	1,4–1,7	0,4–0,5	2,8–3,1
	Цветение	1,2–2,0	0,4–0,5	2,3–2,6
Люцерна	Бутизация	3,6–4,1	1,2–1,4	4,2–4,5
	Цветение	3,0–3,4	0,9–1,0	3,8–4,0
Клевер	Бутизация	3,5–4,0	0,7–0,8	3,4–3,8
	Цветение	2,5–3,0	0,5–0,7	2,4–2,6
Тимофеевка	Трубкование	2,6–2,8	0,8–1,0	3,4–3,6
	Колошение	2,2–2,6	0,6–0,7	2,2–2,4

Оптимальное содержание азота, фосфора и калия в овощных культурах (% сухого вещества)

Культура	Фаза развития	Орган растения	Вся надземная часть		
			N	P ₂ O ₅	K ₂ O
Картофель	До бутонизации	Надземная часть	5,2–6,0	0,7–0,8	5,0–5,5
		Листья	4,5–5,0	0,6–1,3	5,3–5,5
	Бутонизация	Надземная часть	4,0–5,0	0,6–0,7	4,8–5,5
		Нижние листья	2,8–3,5	0,5–0,6	3,4–4,5
	Цветение	Верхние листья	4,0–4,8	0,7–0,8	3,9–4,2
		Нижние листья	2,5–3,0	0,5–0,6	3,0–3,4
Свекла столовая	До прорывки	Взрослые листья	5,2–5,5	0,8–0,9	5,0–6,0
	Смыкание рядков		4,0–4,4	0,6–0,8	2,5–4,2
Морковь	До прорывки	Надземная часть	3,5–3,7	0,8–1,0	4,2–4,5
	Пучковая		2,6–3,0	0,6–0,7	3,5–4,0
Огурец	4 листьев	Листья	4,6–4,9	>1,0	3,8–4,0
	Бутонизация	Надземная часть	3,5–4,4	0,7–0,8	2,9–3,2
	Плодоношение	Верхние листья	4,7–5,3	0,8–0,9	4,0–4,5
		Нижние листья	2,8–3,2	0,6–0,7	2,5–3,4
Томат	Бутонизация	Листья	4,3–4,5	0,8–1,0	3,6–4,0
	Плодоношение		3,0–3,3	0,6–0,7	2,5–3,0
Капуста кочанная	Завязывание кочана	Листья	4,0–4,5	0,6–0,7	4,0–4,5

Перевод величин ρCNO_3^- в массовую долю нитратов при анализе воздушно-сухого растительного материала (соотношение массы пробы и объема экстрагирующего раствора 1 : 50)

ρCNO_3^-	Массовая доля нитратов, млн ⁻¹ (мг/кг)									
	Сотая доля ρCNO_3^-									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
2,0	30900	30200	29510	28840	28180	27540	26920	26300	25700	25120
2,1	24550	23990	23440	22910	22390	21880	21380	20890	20420	19950
2,2	19500	19050	18620	18200	17780	17380	16980	16600	16220	15850
2,3	15490	15140	14790	14450	14130	13800	13490	13180	12880	12590
2,4	12300	12020	11750	11480	11220	10960	10720	10470	10230	10000
2,5	9772	9550	9333	9120	8913	8710	8511	8318	8128	7943
2,6	7762	7586	7413	7244	7079	6918	6761	6607	6457	6310
2,7	6166	6026	5888	5754	5623	5495	5370	5248	5129	5012
2,8	4898	4786	4677	4571	4467	4365	4266	4169	4074	3981
2,9	3890	3802	3715	3631	3548	3467	3388	3311	3236	3162
3,0	3090	3020	2951	2884	2818	2754	2692	2630	2570	2512
3,1	2455	2399	2344	2291	2239	2188	2138	2089	2042	1995
3,2	1950	1905	1862	1820	1778	1738	1698	1660	1622	1585
3,3	1549	1514	1479	1445	1413	1380	1349	1318	1288	1259
3,4	1230	1202	1175	1148	1122	1096	1072	1047	1023	1000
3,5	977	955	933	912	891	871	851	832	813	794
3,6	776	759	741	724	708	692	676	661	646	631
3,7	617	603	589	575	562	549	537	525	513	501
3,8	490	479	468	457	447	437	427	417	407	398
3,9	389	380	371	363	355	347	339	331	324	316
4,0	309	302	295	288	282	275	269	263	257	251

Перевод величин ρCNO_3^- в массовую долю нитратов при анализе воздушно-сухого растительного материала (соотношение массы пробы и объема экстрагирующего раствора 1 : 10)

ρCNO_3^-	Массовая доля нитратов, млн ⁻¹ (мг/кг)									
	Сотая доля ρCNO_3^-									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
2,0	6166	6026	5888	5754	5623	5495	5370	5248	5129	5012
2,1	4898	4786	4677	4571	4467	4365	4266	4169	4074	3981
2,2	3890	3802	3715	3631	3548	3467	3388	3311	3236	3162
2,3	3090	3020	2951	2884	2818	2754	2692	2630	2570	2512
2,4	2455	2399	2344	2291	2239	2188	2138	2089	2042	1995
2,5	1950	1905	1862	1820	1778	1738	1698	1660	1622	1585
2,6	1549	1514	1479	1445	1413	1380	1349	1318	1288	1259
2,7	1230	1202	1175	1148	1122	1096	1072	1047	1023	1000
2,8	977	955	933	912	891	871	851	832	813	794
2,9	776	759	741	724	708	692	676	661	646	631
3,0	617	603	589	575	562	549	537	525	513	501
3,1	490	479	468	457	447	437	427	417	407	398
3,2	389	380	371	363	355	347	339	331	324	316
3,3	309	302	295	288	282	275	269	263	257	251
3,4	245	240	234	229	224	219	214	209	204	200
3,5	195	190	186	182	178	174	170	166	162	158
3,6	155	151	148	145	141	138	135	132	129	126
3,7	123	120	117	115	112	110	107	105	102	100
3,8	98	96	93	91	89	87	85	83	81	79
3,9	78	76	74	72	71	69	67	66	64	63
4,0	62	60	59	57	56	55	54	52	51	50
4,1	49	48	47	46	45	44	43	42	41	40
4,2	39	38	37	36	35	35	34	33	32	32
4,3	31	30	29	28	28	27	27	26	26	25
4,4	25	24	23	23	22	22	21	21	20	20
4,5	19	19	18	18	17	17	17	16	16	15

**Предельно допустимые концентрации нитратов
в некоторых продуктах**

Пищевая продукция	N-NO ₃ , мг/кг сырой массы	
	Открытый грунт	Закрытый грунт
Картофель	250	–
Капуста белокочанная: ранняя	900	–
поздняя	500	–
Морковь: ранняя	400	–
поздняя	250	–
Томат	150	300
Огурец	150	400
Свекла столовая	1400	–
Лук репчатый (луковица)	80	–
Лук зеленый (перо)	600	800
Листовые овощи	2000	3000
Арбуз	60	–
Перец сладкий	200	400
Кабачок	400	–
Яблоко	60	–

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЧВ И РАСТЕНИЙ

Учебное пособие

Белоусова Елена Николаевна

Редактор Л.Э. Трибис

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 24.49.04.953. I I . 000381.09.03 от 25.09.2003 г.

Подписано в печать 30.05.2014 г. Формат 60x84/16. Бумага тип №1.

Печать – ризограф. Усл. печ. л. 16,75. Тираж 110 экз. Заказ №

Издательство Красноярского государственного аграрного университета
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117