



Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

# **СОВРЕМЕННЫЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В ПОЧВОВЕДЕНИИ**

**Теория и практика**

Учебно-методическое пособие для ВУЗов  
**Составители: А.И. Громовик, О.А. Йонко**

Воронеж – 2010

**Печатается без рецензирования**

Громовик А.И., Йонко О.А.

**Современные инструментальные методы в почвоведении. Теория и практика.** – Воронеж, 2010. – 60 с.

Учебно-методическое пособие подготовлено на кафедре почвоведения и управления земельными ресурсами биолого-почвенного факультета Воронежского государственного университета. Рекомендовано для студентов почвенного отделения биолого-почвенного факультета Воронежского государственного университета обучающихся по специальности 020701 (013000) – Почвоведение.

© Громовик А.И.  
© Йонко О.А.

Современное почвоведение использует широкий набор методов исследования, в числе которых центральное место занимает большая группа аналитических методов - инструментальные или физико-химические методы. Эти методы имеют большие преимущества по сравнению с классическими химическими методами, поэтому они широко используются на производстве в почвенно-аналитической практике. В учебно-методическом пособии «Современные инструментальные методы в почвоведении» приведены основы теории современных инструментальных методов, рассмотрены конструктивные узлы приборов и оборудования и их эксплуатация при анализе почв. Для каждого инструментального метода приведены лабораторные работы, с целью закрепления у студентов теоретических основ метода на практических занятиях.

Учебно-методическое пособие составлено с целью успешного усвоения студентами 3-го, 4-го, и 5-го курсов дисциплин «Современные методы физико-химического анализа», «Химический анализ почв», «Химико-аналитическое обеспечение контроля экологического состояния почв и земель», «Информационно-аналитическое обеспечение природоохранной деятельности в сельском хозяйстве» и «Анализ растений». Учебное методическое пособие будет полезно при выполнении экспериментальных курсовых и дипломных работ.

## **РОЛЬ СОВРЕМЕННЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ В ИССЛЕДОВАНИИ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПОЧВ**

Физико-химический анализ объединяет большое число методов, основанных на измерении различных физических свойств соединений или простых веществ с использованием соответствующих приборов. К таким свойствам относятся: плотность, поверхностное натяжение, вязкость, поглощение лучистой энергии (рентгеновских лучей, ультрафиолетового, видимого, инфракрасного излучений и микроволн), помутнение, излучение (в результате возбуждения), комбинационное рассеяние света, показатель преломления, дисперсия, флуоресценция и фосфоресценция, дифракция рентгеновских лучей и электролитов и др.

Одной из основных *задач* физико-химического анализа является изучение соотношений между составом и свойствами химически равновесных систем, какой и является почва.

### **Достоинства и недостатки инструментальных методов**

К *достоинствам современных инструментальных методов* следует отнести высокую чувствительность и скорость выполнения анализа (в том числе возможность анализа твердых почвенных проб без предварительного их разложения), возможность одновременного определения нескольких показателей. Возможность работы в автоматическом режиме без присутствия оператора.

*Недостатки* сводятся к следующему: сложное и дорогостоящее оборудование и расходные материалы, необходимость наличия квалифицированного обслуживающего персонала, более низкая воспроизводимость результатов.

Кроме чисто химических и чисто инструментальных методов, существуют и комбинированные методы, объединяющие в себе преимущества и тех, и других. Например, существуют установки для кислотно-основного титрования с фиксацией точки эквива-

лентности потенциометрическим методом, автоматизированные установки для определения содержания азота по Кьельдалю и т.д.

Вместе с тем, при использовании инструментальных методов нельзя обойтись без стандартных образцов или растворов, при приготовлении которых может использоваться титриметрический или гравиметрический анализ. В повседневной лабораторной практике для решения разных задач обычно используют обе группы аналитических методов, в каждом конкретном случае применяя метод, лучше подходящий для поставленной задачи.

### **Основные требования при выборе метода исследований:**

1. *Чувствительность и воспроизводимость* результатов (почва состоит из соединений химических элементов, содержащихся в сильно различающихся концентрациях, каждому уровню концентраций может соответствовать свой аналитический метод).

2. Высокая *воспроизводимость* метода требуется тогда, когда невозможно оценить природное варьирование определяемого показателя (например, при проведении лабораторных модельных экспериментов) или когда природное варьирование само по себе очень велико (например, при картировании территорий с высокой неоднородностью почвенного покрова).

3. При проведении анализа большого числа почвенных проб решающее значение имеет *производительность* метода. Как правило, более производительные методы отличаются меньшей воспроизводимостью и чувствительностью и, вследствие этого, меньшей точностью.

### **Значение физико-химических методов в исследовании почв**

Применение современных инструментальных методов в почвенно-аналитической практике получило широкое распространение в изучении состава почв и их свойств. Одной из особенностей физико-химических методов анализа является то, что показатели, характеризующие свойства вещества или системы в обычных условиях, не зависят от взятого объема вещества. Это в свою очередь вносит ряд принципов в технику работы по сравнению с обычными химическими методами и частично позволяет упростить процедуру исследования. Большое преимущество и особенность физико-химических методов состоит в том, что во многих случаях они позволяют изучить состав, строение и свойства почв, не производя с ними никаких химических операций. Одним методом можно определить сразу несколько и даже десятки элементов. Возможность работы с ненарушенными образцами имеет значение в двух аспектах. Во-первых, с помощью этого приема получают информацию об истинном состоянии почвы и ее компонентов. Во-вторых, именно такие методы позволяют осуществлять дистанционные измерения как с помощью постоянно погруженных в почву датчиков, так и путем измерения спектров отражения почв с помощью приборов, установленных на самолетах или искусственных спутниках.

Таким образом, современные физико-химические методы анализа имеют большое значение в познании состава, химических свойств и генезиса почв. Эти методы позволяют достаточно быстро получать точные результаты.

# КЛАССИФИКАЦИЯ СОВРЕМЕННЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЧВ

Современные инструментальные методы физико-химического анализа почв можно классифицировать следующим образом:

## I. Электрохимические методы анализа

1. *Потенциометрические методы* – применяются для определения рН, окислительно-восстановительных потенциалов, активностей ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др.

2. *Вольтамперометрические методы* – используются для определения большого числа элементов-металлов, а также некоторых неметаллов и неорганических анионов почвы.

3. *Кулонометрические методы* – используются для определения серы и углерода в почве.

4. *Полярографические методы* – широко применяются для количественного определения многих катионов и анионов почвы.

## II. Спектральные методы анализа

### Методы молекулярной спектрофотометрии

1. *Методы молекулярной абсорбционной спектроскопии* – позволяют определять как макроэлементы, так и микроэлементы почвы.

### Методы атомной спектрофотометрии

#### 1) Методы атомно-эмиссионной спектрофотометрии

1. *Пламенно-фотометрический метод* – метод используется для определения металлов в почве.

2. *Атомно-эмиссионная спектрофотометрия с возбуждением в электрической дуге постоянного тока или в электрическом искровом заряде* – метод дает возможность анализа твердых проб и определения валового содержания элементов в почве.

3. *Атомно-эмиссионная спектрофотометрия с возбуждением в индуктивно-связанной плазме* – позволяет определять практически все химические элементы почвы.

4. *Рентгенофлуоресцентная спектроскопия* – в основном используется для определения азота, фосфора и калия в почвах и растениях.

#### 2) Атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ААС)

Позволяет определять валовое содержание Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Mn, Ti в почвах, многих биологически важных микроэлементов (валовое содержание и подвижные формы) - Zn, Cu, Co, Ni, Cr, V и др. Этим методом можно определить обменные основания и емкость поглощения, исследовать состав и количество водорастворимых катионов в почве.

## III. Методы электронной просвечивающей и растворовой микроскопии

Эти методы позволяют изучать микростроение почв, органических и минеральных составляющих почвы и идентифицировать минералы тонкодисперсной фракции почв.

## IV. Нейтронно-активационный анализ (НАА)

Метод основан на идентификации и измерении излучений, испускаемых образцом во время ядерной реакции или радионуклидами, полученными в результате реакции. Массовое содержание элемента устанавливают измерением наведенной радиоактивности эталонов и исследуемых образцов.

## V. Хроматографические методы анализа

Наибольшее распространение в почвенной практике получил газово-хроматографический вариант анализа, позволяющий разделять сложные многокомпонентные смеси. Метод широко применяется для определения интенсивности процессов углеродного и азотного циклов в почве.

## VI. Термические методы анализа

Метод термического анализа широко используется для определения минералогического состава тонкодисперсных фракций почв – илистой и коллоидной. Метод применим и для количественного определения химического состава некоторых карбонатных минералов и легкорастворимых солей.

Многообразие инструментальных методов, применяемых в почвоведении, далеко не исчерпывается перечисленными методами анализа. Часто для адекватной оценки того или иного процесса или явления в почве используют сразу несколько инструментальных методов.

## МЕТОДЫ РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПОЧВ

Каждое аналитическое определение представляет собой целую систему сложных процессов. Теоретически невозможно учесть влияние на результат анализа каждого из многочисленных действующих одновременно факторов. Для экспериментального учета этих воздействий используют определенные приемы, в частности применяют эталоны. В качестве эталонов используют стандартные образцы (СО) или лабораторные эталоны по типу промышленных стандартных образцов из текущей продукции или в виде искусственных химических смесей.

Независимо от используемого метода инструментального анализа подходы к расчету концентраций на основе измерения значения величины физического сигнала эталона  $S_{ЭТ}$  и анализируемого образца  $S_{АН}$  идентичны. С этой целью используют метод

сравнения, метод градуировочного графика и метод добавок; при определении высоких концентраций - на границе аппаратных возможностей - дифференциальный метод.

### Метод сравнения

Метод сравнения чаще всего используется при однократных определениях. Для этого измеряют значение величины аналитического сигнала (оптическая плотность или пропускание в абсорбционной спектроскопии, степень почернения или яркость линии в эмиссионной спектроскопии и т.д.) для эталонного образца  $S_{ЭТ}$  с известной концентрацией определяемого компонента  $C_{ЭТ}$

и значение величины аналитического сигнала для исследуемого образца  $S_X$ .

Измеряемый параметр  $S$  прямо пропорционален концентрации:

$$S_{ЭТ} = kC_{ЭТ} \cdot S_X = kC_X$$

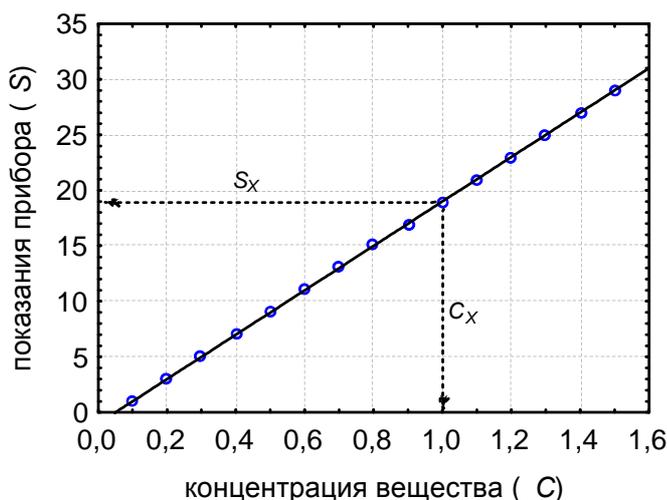


Рис. 1 Пример построения градуировочного графика и нахождения искомой концентрации вещества

Поскольку коэффициент  $k$  – величина постоянная, то расчет концентрации определяемого компонента в анализируемом образце  $C_X$  можно провести по формуле:

$$C_X = C_{ЭТ} \cdot S_X / S_{ЭТ}$$

### Метод градуировочного графика

Этот метод используют при серийных определениях. В этом случае изготавливается серия эталонов (растворов или твердых образцов) с различным содержанием определяемого компонента. Для всей серии в одинаковых условиях измеряют значения величин аналитического сигнала. Строят градуировочный график в координатах  $S-C$ , причем по оси абсцисс откладывают значения величин независимых переменных ( $C$ ), а по оси ординат - их функции ( $S$ ) (рис. 1).

Обычно находят 5–8 точек. Наклон линии определяет чувствительность метода. Ошибка определения тем меньше, чем больше угол наклона кривой к оси абсцисс. Неизвестная концентрация  $C_X$  определяется графически по значению величины измеренного сигнала  $S_X$ .

Если полученная зависимость  $S-C$  имеет нелинейный характер, то график строят в полулогарифмических или логарифмических координатах:  $lgS-C$ ,  $S-lgC$ ,  $lgS-lgC$ .

Калибровочный график может быть представлен в виде линейного уравнения:

$$S = a + bC$$

Расчет параметров калибровочного графика производится методом наименьших квадратов. Гипотеза линейности калибровочного графика проверяется методом дисперсионного анализа: сравнением дисперсии, обусловленной рассеянием средних значений  $S_i$  относительно линии регрессии, с дисперсией, обусловленной ошибками воспроизводимости при параллельных определениях. Современные анализаторы, используемые при серийных анализах в производстве, могут иметь встроенное компьютерное обеспечение разной степени сложности. Так, в фотоэлектроколориметрах типа КФК, кулонометрических анализаторах - это микропроцессорная система типа «Электроника МС2703», в отечественных оптических квантометрах типа ДФС - системы для первичной обработки световых потоков в электрические сигналы, обрабатываемые ЭВМ с целью расчета дисперсии. Результаты обработки представляются на печатающем устройстве и затем используются с помощью калибровочного графика, построенного вручную. Большинство зарубежных аналитических приборов (квантометры, спектрофотометры, атомно-абсорбционные спектрометры, хроматографы, устройства для проточно-инжекционного анализа) включает встроенную ЭВМ с полной обработкой аналитической информации.

### Метод добавок

Он используется в случае трудновоспроизводимого сложного фона для определяемого компонента (например, при элементном анализе сточных вод) и при определении малых содержаний, на границе аппаратурной чувствительности). Сначала измеряют аналитический сигнал анализируемой пробы  $S_X$  с неизвестной концентрацией определяемого компонента  $C_X$ . Затем в эту пробу вводят стандартную добавку с известным содержанием  $C_{ЭТ}$  и снова измеряют значение величины аналитического сигнала  $S_{X+ЭТ}$ . Неизвестную концентрацию  $C_X$  находят расчетным путем:

$$S_X = kC_X$$

$$S_{X+ЭТ} = k(C_X + C_{ЭТ})$$

$$C_X = C_{ЭТ} \cdot S_X / (S_{X+ЭТ} - S_X)$$

Формула справедлива, если в результате введения добавки общий объем раствора не меняется.

### **Титровальные методы**

Кроме однократного измерения аналитического сигнала как результата химической реакции для определения концентрации можно использовать и ряд измерений сигнала в ходе проведения реакции. Результат анализа может быть получен после построения кривой титрования по точечным измерениям. Кривая может иметь логарифмический характер (потенциометрическое титрование) или линейный (фотометрическое, амперометрическое титрование).

## КЛАССИЧЕСКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЧВ

Большую группу аналитических методов в почвоведении составляют классические химические методы.

В основе *классических химических методов* лежат химические реакции трех типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные и реакции комплексообразования. Иногда они сопровождаются изменением агрегатного состояния компонентов (осаждение осадков или выделение газов). Химические методы делятся на *гравиметрические* и *титриметрические* (табл. 1). Эти аналитические методы называют классическими, так как они применяются в аналитической химии уже несколько столетий.

### **Достоинства и недостатки классических химических методов**

Основные *преимущества* методов сводятся к тому, что они не требуют сложного дорогостоящего оборудования. Характеризуются высокой точностью и воспроизводимостью. Среди *недостатков* следует отметить низкую скорость выполнения анализов, включая предварительную подготовку проб к анализу. Методы определения целого ряда веществ и элементов либо не разработаны, либо не могут использоваться в химическом анализе почв из-за несоответствия чувствительности метода и уровней содержания в почве определяемых компонентов. Классические методы значительно уступают инструментальным методам.

Таблица 1. Классические химические методы анализа почв (Воробьева Л.А., 1998)

Методы	Принцип метода или тип химической реакции	Определяемые в почве компоненты
Гравиметрические	Измерение массы компонента, выделенного осаждением или отгонкой	Si, R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ca, Mg, P, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CaCO <sub>3</sub> по CO <sub>2</sub> , C по CO <sub>2</sub> , N, гигроскопическая влага, потеря от прокаливании
Титриметрические	Измерение объема или массы реагента, взаимодействующего с определяемым компонентом	

Кислотно-основное титрование	$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$ [ацидиметрия ( $H_3O^+$ ) и алкалиметрия ( $OH^-$ )]	Гидролитическая и обменная кислотность, общая и др. виды щелочности, обменный алюминий и водород, сумма обменных оснований, $CaCO_3$ , N
Окислительно-восстановительное титрование	$aOx_1 + bRed_2 = aRed_1 + bOx_2$	Окисляемость, углерод органических соединений, Fe
Комплексометрическое титрование	$M + L = ML$ 1. Меркуриметрия [титрант - $Hg(NO_3)_2$ ] 2. Комплексометрия [титрант - ЭДТА]	$Cl^-$ Al, Fe, Ca, Mg, $SO_4^{2-}$
Осадительное титрование	1. Аргентометрия [титрант - $AgNO_3$ ] 2. Меркурометрия [титрант - $Hg(NO_3)_2$ ] 3. Титрант — $BaCl_2$	$Cl^-$ $Cl^-$ $SO_4^{2-}$

## 1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЧВ

### Общие сведения о гравиметрических методах исследования

Гравиметрический анализ заключается в выделении вещества в чистом виде и точном определении его массы взвешиванием. Чаще всего проводят осаждение анализируемого компонента. Реже определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения (*метод отгонки*). Гравиметрия – это абсолютный метод, не требующий сравнения полученного результата с эталонами или стандартами. Недостатком гравиметрических методов является длительность определения особенно при анализе большого числа проб. Главный недостаток связан со сложным составом почвы и заключается в неселективности метода.

Гравиметрическое определение состоит из нескольких этапов:

1. Осаждение соединения, содержащего определяемое вещество (его называют *осаждаемой формой*).
2. Отделение осадка от раствора фильтрованием или центрифугированием.
3. Промывание осадка для удаления надосадочной жидкости и адсорбированных примесей с его поверхности.
4. Высушивание осадка при низкой температуре для удаления воды или прокаливание при высокой температуре для превращения его в более подходящую для взвешивания форму (*гравиметрическую*).
5. Взвешивание полученного осадка.

При помощи гравиметрического метода анализа в почве определяют следующие ее компоненты: Si, Al, Fe, Mn, Ti, Ca, Mg, P,  $SO_4^{2-}$ ,  $CaCO_3$  по  $CO_2$ , C по  $CO_2$ , гигроскопическая влага, потеря при прокаливании. Относительная погрешность метода оставляет порядка  $10^{-1}$ - $10^{-3}\%$ .

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Работа № 1 Гравиметрическое определение гигроскопической влажности почвы

#### *Понятие о гигроскопической влаге*

Свойство почвы сорбировать парообразную воду называют гигроскопичностью почв, а поглощенную таким образом воду - *гигроскопической*. Таким образом, прочносвязанная вода - это вода гигроскопическая. Она удерживается у поверхности почвенных частиц очень высоким давлением - порядка  $(1:2) \cdot 10^9$  Па, образуя вокруг почвенных частиц тончайшие пленки. Высокая прочность удержания обуславливает полную неподвижность гигроскопической воды. По физическим свойствам прочносвязанная (гигроскопическая) вода приближается к твердым телам. Плотность ее достигает  $1,5-1,8$  г/см<sup>3</sup>, она не замерзает, не растворяет электролиты, отличается повышенной вязкостью и не доступна растениям.

Количество водяного пара, сорбируемого почвой, находится в тесной зависимости от относительной влажности воздуха, с которым соприкасается почва. Чем она больше, тем большее количество воды сорбируется почвой. При низкой относительной влажности воздуха (порядка 20-40%) имеет место сорбция воды непосредственно почвенными частицами с образованием моно - бимолекулярного слоя. Дальнейшее увеличение относительной влажности воздуха обуславливает возрастание толщины водной пленки. На гигроскопичность почв оказывают существенное влияние свойства твердой фазы почв, и в первую очередь те из них, с которыми связана удельная поверхность почвенных частиц (гранулометрический и минералогический, состав почв, степень их гумусированности). Чем выше в почве содержание илистой и особенно коллоидной фракции, тем выше будет гигроскопичность почв.

Гигроскопическая влага может быть удалена из воздушно-сухой почвы при температуре 100-105°C. Массовая доля гигроскопической влаги неодинакова в почвах и постоянно меняется.

#### *Ход анализа*

Для определения этого показателя навеску почвы  $2-5 \pm 0,0001$  г (чем меньше навеска, тем меньше точность определения) берут на аналитических весах в предварительно высушенные при температуре 100-105°C и взвешенные бюксы (бюксы взвешивают с закрытыми крышками). Бюксы с почвой (открытые) в течение 2-5 часов (в зависимости от взятой навески) выдерживают в сушильном шкафу при температуре 100-105°C, после чего их вынимают из сушильного шкафа с помощью щипцов с резиновыми наконечниками, закрывают крышками, охлаждают в эксикаторе и после этого взвешивают. Для проверки полноты удаления гигроскопической влаги бюксы с почвой снова ставят в сушильный шкаф на 1,5-3 ч и снова взвешивают (время выдерживания в эксикаторе после первого и второго высушивания должно быть одинаковым). Высушивание прекращают, если масса равна или меньше результата предыдущего взвешивания. Условились считать, что высушивание почвы в течении 5 ч при температуре 100-105°C приводит к полной потере гигроскопической влаги.

Расчет массовой доли гигроскопической влаги (%) проводят по формуле:

$$\frac{(a - b) \times 100}{b} = W\%$$

где: a - масса воздушно-сухой почвы, г; b — масса высушенной почвы, г;

Нужно обратить внимание, что при расчете за 100 % принимают массу высушенной почвы.

Зная содержание гигроскопической влаги, можно: по массе воздушно-сухой почвы рассчитать соответствующую ей массу сухой почвы; по массовой доле (%) компонента в воздушно-сухой почве рассчитать его массовую долю (%) в высушенной почве.

Для этого могут быть использованы соответствующие множители  $K_W$  и  $K_{W1}$ .

В тех случаях, когда в одной навеске почвы определяют несколько компонентов (например, при валовом анализе), используют множитель  $K_W$  ( $K_W < 1$ ):

$$\frac{100}{100 + W\%} = K_W$$

где  $W\%$  - массовая доля гигроскопической влаги.

В тех случаях, когда навеску почвы используют для получения только одного компонента (например, углерода, азота и т. д.), можно вычислить множитель (коэффициент гигроскопичности), с помощью которого результат анализа, вычисленный на воздушно-сухую почву, пересчитывается на высушенную почву. Он ( $K_{W1}$ ) равен величине обратной  $K_W$  ( $K_{W1} > 1$ ):

$$\frac{100 + W\%}{100} = K_{W1}$$

*Пример формы записи результатов*

Почва, № разреза, глубина образца, см	№ бюкса и его крышки	Масса бюкса, г	Масса бюкса с воздушно-сухой почвой, г	Масса бюкса с высушенной почвой, г	Масса сухой почвы, г	Масса влаги, г	Гигроскопическая влажность, %
Дерново-подзолистая № 7, 0-10 см	Б4561 К5610	11,6260	12,9192	12,8595	1,2335	0,0597	4,84

## ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЧВ

### I. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

#### Основы теории метода

Потенциометрические методы исследований входят в большую группу методов, которые называются электрохимическими методами.

*Электрохимические методы анализа* основаны на оценке процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является *анализируемый раствор*.

*Потенциометрические методы* основаны на зависимости равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) определяемого иона.

Для измерений необходимо составить гальванический элемент из подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения, а также иметь прибор для

измерения потенциала индикаторного электрода в условиях, близких к термодинамическим, то есть без заметного отвода тока от гальванического элемента при замыкании цепи. Потенциометрические методы, где индикаторным электродом служит ионоселективный электрод, называют *ионометрическими*.

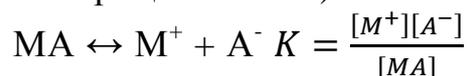
Главные *достоинства* потенциометрических методов - это возможность проведения анализа в полевых условиях и то, что анализ является *недеструктивным* - анализируемая проба в ходе анализа не расходуется и не меняет своих свойств. Относительно высока воспроизводимость метода.

Главная *отличительная особенность* потенциометрических методов от всех остальных - измерение активности, а не концентрации ионов.

Главная область использования потенциометрии в химическом анализе почв - измерение значений pH, концентрации  $F^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^{2-}$  в растворах и вытяжках из почв.

Потенциометрические методы позволяют вести измерения в мутных и окрашенных растворах, пастах и даже в живых биологических объектах. Причем можно исследовать многокомпонентные смеси веществ без предварительного их разделения. Эффективный рабочий диапазон составляет 5...7 порядков, а для определения pH - около 16. Точность определений - 0,1 %.

Многие соединения в растворах диссоциируют на ионы (катионы с положительным зарядом и анионы с отрицательным):



где:  $MA$  – электролит (исходное соединение);  $M^+$ ,  $A^-$  - катион и анион соответственно;  $K$  – константа равновесия реакции (в соответствии закона действующих масс);  $[M^+]$ ,  $[A^-]$  – равновесные концентрации ионов  $M^+$  и  $A^-$ ;  $[MA]$  – равновесная концентрация недиссоциированных молекул в растворе.

В общем случае активность ионов зависит от концентрации электролита. Эту зависимость выражают формулой:

$$a = \gamma \cdot C$$

где  $a$  - активность;  $C$  - концентрация;  $\gamma$  - коэффициент активности.

Активность определяют в единицах концентрации. Если  $C \rightarrow 0$  то,  $\gamma \rightarrow 0$ . Степень отклонения коэффициента активности от единицы служит *мерой отклонения* раствора от идеального состояния. Активность частиц зависит не только от электростатического, но и от их химического взаимодействия.

Активность ионов может существенно меняться в результате химического взаимодействия. В реальных многокомпонентных растворах, кроме аналитической, индикаторной реакции, протекают параллельные конкурирующие реакции.

В основе потенциометрических методов лежит уравнение Нернста, связывающее потенциал электрода с составом равновесного раствора. В случае, когда металлический электрод погружен в раствор соли, содержащей катион того же металла, то для равновесного состояния скачок потенциала  $E$  между электродом и раствором можно вычислить по уравнению Нернста:

$$E = E_0 \pm \frac{RT}{nF} \ln \gamma C$$

где:  $C$  – общая концентрация;  $R$  – газовая постоянная;  $\gamma \cdot C = a$ ;  $T$  - абсолютная температура в °K;  $F$  - число Фарадея;  $E_0$  - потенциал стандартного электрода, т.е. электрода, находящегося в равновесии с раствором.

По уравнению Нернста значение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) зависит от *температуры* и *концентрации* ионов присутствующих в растворах.

Электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определенных ионов в растворе называют *индикаторным*. Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов. Такой электрод называют электродом *сравнения* или *вспомогательным* электродом.

Таким образом, потенциометрический метод основан на измерении электродвижущих сил (ЭДС) гальванических элементов, включающих два электрода, которые можно погрузить в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостный контакт (цепь с переносом).

### Измерение потенциала

Возникающую в гальваническом элементе ЭДС нельзя измерить с помощью обычного постоянно-токового вольтметра, потому что для приведения его в рабочее состояние требуется значительный ток. Но для получения истинного значения потенциала элемента через него должен протекать только ничтожно малый ток. Этим требованиям удовлетворяет *потенциометр*, прибор, основанный на использовании *компенсационной* схемы измерения разности потенциалов, в которой измеряемая ЭДС уравнивается известной ЭДС источника постоянного тока (стандартного элемента). Принцип работы этой схемы упрощенно показан на рис. 2

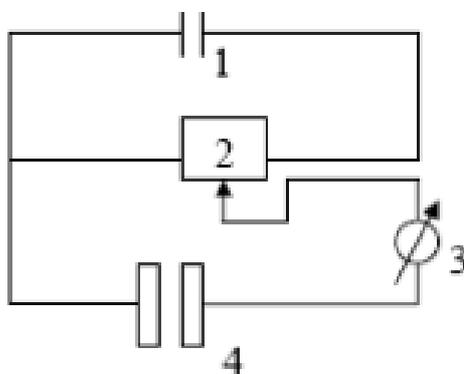


Рис. 2 Принципиальная схема компенсационного измерения ЭДС:  
1 - источник постоянного тока; 2 - реохорд со скользящим контактом;  
3 - гальванометр; 4 - электродная пара.

Сущность метода заключается в том, что ЭДС исследуемого элемента компенсируется противоположно направленной известной по величине ЭДС. Полной компенсации добиваются с помощью скользящего контакта реохорда и фиксируют этот момент с помощью гальванометра по отсутствию тока в цепи. Для предварительной калибровки реохорда используют элемент Вестона.

В тех случаях, когда исследуемый гальванический элемент имеет очень высокое сопротивление, порядка нескольких сотен мегаом (МОм), ток настолько слаб, что гальванометр не фиксирует его. Так происходит, например, при использовании в элементе стеклянного электрода, сопротивление которого порядка 100 МОм. В по-

добных случаях для измерения ЭДС пользуются либо потенциометрами с электронным усилителем, либо некомпенсационным методом измерения ЭДС.

### Характеристика электродов

Электроды характеризуются тремя основными параметрами: электродная функция, селективность и время отклика.

#### Электродная функция

Электродная мембрана контактирует с двумя растворами: анализируемым и внутренним. На обеих сторонах мембраны происходит обмен ионами с ионами обоих растворов. Поскольку активности ионов в растворе и в мембране различаются, то на обеих сторонах мембраны возникают граничные потенциалы  $E_1$  и  $E_2$ .

Если и во внешний, и во внутренний растворы поместить электроды сравнения, то можно измерить разность потенциалов  $E_1$  и  $E_2$ , называемую мембранным потенциалом  $E_M$ :

$$E_M = E_1 - E_2 = 0,059 \lg a_1 / a_2$$

где:  $a_1$  и  $a_2$  - активности ионов  $A^+$  в анализируемом и во внутреннем растворах.

Поскольку активность ионов во внутреннем растворе постоянна, потенциал мембранного электрода фактически линейно зависит от активности ионов  $A^+$  в анализируемом растворе:

$$E_M = const + 0,059 \lg a_1$$

Линейность функции сохраняется в определенном интервале активностей, определяемом природой мембраны. Точка перегиба на графике характеризует величину предела обнаружения.

#### Селективность электродов

Селективность электродов – это возможность определения того или иного иона в присутствии мешающих ионов. В идеальном случае электродная функция мембранного электрода зависит только от активности определяемых ионов  $M^{z+}$ . Однако на практике на величину потенциала наряду с определяемым влияют и другие ионы, присутствующие в растворе и, следовательно, частично тоже проходящие через мембрану. Селективность (избирательность) электрода зависит от двух основных факторов: способности ионов мембраны  $M_1$  обмениваться с посторонними ионами раствора  $M_2$ , а также от соотношения подвижностей этих ионов в мембране. Зависимость потенциала от активности определяемого и сопутствующего ионов выражается уравнением:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \lg \left( a(M_1) + K \left( \frac{M_1}{M_2} \right) a(M_2) \right)$$

где:  $K$  - коэффициент селективности, определяющий вклад посторонних ионов  $M_2$  в возникновение электродного потенциала.

Чем меньше  $K$ , тем выше селективность электрода. Если величина коэффициента селективности значительно меньше единицы, то такой электрод называют ионоселективным. Например, если для натриевого электрода величина  $K$  ( $Na^+/K^+$ ) =  $3,6 \cdot 10^{-4}$ , то это означает, что при измерении потенциала электрода раствор с концентрацией натрия, равной  $3,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л, будет давать то же значение потенциала, что и раствор калия с концентрацией, равной 1 моль/л.

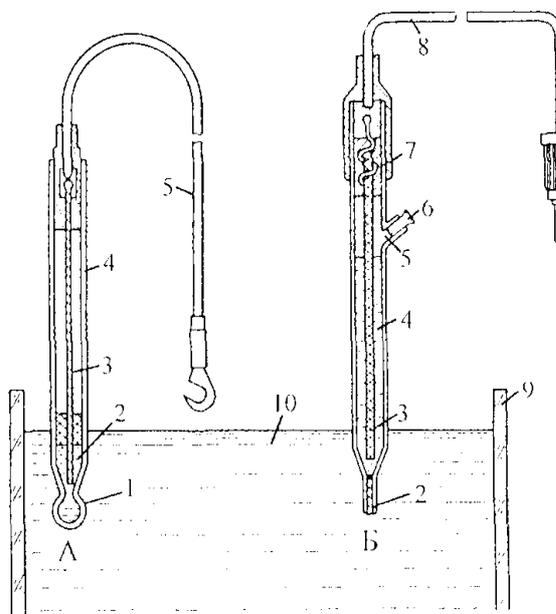


Рис. 3 Устройство стеклянного измерительного электрода (А) и электрода сравнения (Б)

А: 1 – шарик из ионоселективного стекла; 2 – раствор 0,1 М НСl; 3- хлорированная серебряная проволока; 4 – стеклянный корпус; 5 – провод с разъемом для подключения к ионометру.

Б: 1- стеклянный корпус; 2, 7 - асбестовые нити; 3 – насыщенный раствор КСl; 4 – отверстие для заливки КСl; 5 – резиновая пробка; 6 - хлорированная серебряная проволока; 8 – провод с разъемом для подключения к ионометру; 9 – стаканчик; 10 – анализируемый раствор.

### **Время отклика**

Под временем отклика понимают время, требуемое на измерение концентрации раствора, которое определяют по изменению величины потенциала электрода с момента погружения его в раствор. В зависимости от природы мембраны время отклика меняется от нескольких секунд до нескольких минут. Этот параметр необходимо учитывать при использовании электрода для непрерывных измерений в потоке или при автоматизированных измерениях.

### **Электроды и их конструкция**

Рассмотрим пример строения стеклянного измерительного электрода и электрода сравнения (рис. 3). *Стеклянный (измерительный) электрод* используют для измерения активности ионов. Так как мембрана электрода проницаема только для строго определенного вида ионов, то при диффузии через нее возникает электродный потенциал, по мере возрастания которого устанавливается электрохимическое равновесие, препятствующее дальнейшему проникновению ионов во внутренний раствор. Равновесный потенциал ионоселективного электрода зависит от активности определяемого иона в растворе. Поэтому, измерив, электродный потенциал ионоселективного электрода с помощью электрода сравнения (с известной ЭДС), можно найти активность (концентрацию) ионов в растворе.

Известные типы стеклянных электродов: ЭСЛ-91-07, ЭМ-С1-01.

Электроды с известным и постоянным скачком потенциала называют *электродами сравнения*. В качестве электродов сравнения выбирают так называемые неполяризуемые электроды, особенность которых заключается в том, что потенциал этих электродов практически не изменяется (они не поляризуются) при прохождении через них электрического тока. Примером таких электродов служит *насыщенный хлорсеребряный электрод* (рис. 3).

Известные марки хлорсеребряных электродов ЭВЛ-1МЗ, ЭВЛ-1М1.

Потенциал вспомогательного электрода нужно учитывать при определении окислительно-восстановительных потенциалов в потенциометрии. Для хлорсеребряного электрода потенциал при 25°C равен +201 мВ.

Изменяя состав стекла электрода, можно получать мембраны, обладающие высокой селективностью по отношению к ионам металлов и пониженной - по отношению к ионам водорода (табл. 2).

Таблица 2. Состав и рабочие характеристики некоторых стеклянных электродов (Беляева Т.В., 2002)

Определяемый ион	Состав стеклянной мембраны	Коэффициент селективности и дополнительные характеристики
Na <sup>+</sup>	Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	K(Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> ) = 3,6·10 <sup>-4</sup> при C <sub>min</sub> (Na <sup>+</sup> ) = 10 <sup>-5</sup> моль/л
Na <sup>+</sup>	Li <sub>2</sub> O- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	K(Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> ) = 10 <sup>-5</sup> , показания неустойчивы во времени
Na <sup>+</sup>	Li <sub>2</sub> O- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	K(Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> ) = 10 <sup>-3</sup>
K <sup>+</sup>	Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	K(K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> ) = 0,05 при C <sub>min</sub> (K <sup>+</sup> ) = 10 <sup>-4</sup> моль/л

### Аппаратура для потенциометрического анализа и основы работы с ней

Активность ионов в растворах определяют с помощью различных переносных и стационарных (лабораторных) ионометров. Наиболее распространены универсальные ионометры типа ЭВ-74 (рис. 4), а также микропроцессорные ионометры И-135, И-150, И-500 и более сложные, имеющие цифровую индикацию измеряемой величины, интегратор средних значений, интерфейс для связи с компьютером, энергонезависимую память для хранения калибровочных параметров и результатов. Все они могут быть использованы для определения pH, активности различных ионов, а также для определения окислительно-восстановительного потенциала.

#### *Основа работы на ионометрах*

Порядок работы на ионометрах (pH-метрах) может иметь свои особенности в зависимости от используемого прибора, однако есть общие правила, которыми следует руководствоваться в ходе подготовки прибора к работе и выполнения анализа. Подготовка ионометра к работе начинается с подготовки электродов. Стеклянные электроды, предназначенные для определения pH, перед началом работы вымачивают в течение не менее 8-10 ч в 0,1 М растворе HCl, а затем несколько раз тщательно промывают дистиллированной водой. Электрод сравнения заполняют насыщенным раствором хлористого калия и погружают на несколько часов в дистиллированную воду, чтобы скорость диффузии ионов через асбестовую нить стала постоянной.

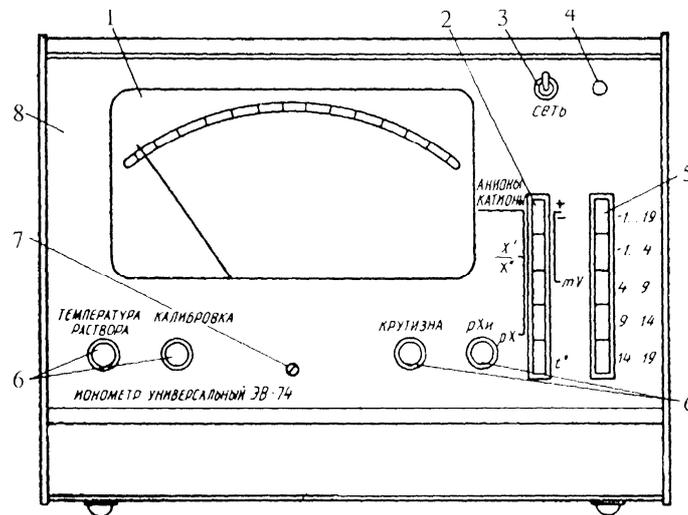


Рис. 4 Устройство универсального ионометра ЭВ-74

1 –индикаторный прибор, градуированный в единицах рН; 2 –переключатель вида работ; 3 - тумблер включения прибора; 4 – индикаторная лампа включения прибора; 5 - переключатель диапазона измерений; 6 – ручки потенциометров настройки прибора по стандартным буферным растворам; 7 – установка стрелки прибора на нуль; 8 – корпус прибора.

Измерительный электрод и электрод сравнения подключают к соответствующим клеммам ионометра и помещают в стаканчик с дистиллированной водой. Прибор включают в сеть и дают ему прогреться (в течение 30-60 мин. если иначе не сказано в инструкции по эксплуатации).

Так как потенциал, измеряемый электродами, зависит от температуры, а значения рН стандартных растворов приведены для 25°С, проводят температурную компенсацию. Она может быть автоматической и ручной. В первом случае к ионометру подключается температурный датчик и помещается вместе с электродами в анализируемый раствор. Во втором случае температуру раствора устанавливают вручную с помощью соответствующих органов управления ионометра, ориентируясь на показания лабораторного термометра, опущенного в стакан с анализируемым раствором.

Затем приступают к калибровке ионометра. Несмотря на то, что некоторые высококачественные ионометры способны сохранять калибровочные параметры постоянными в течение достаточно длительного времени, проведение калибровки перед каждой серией определений повышает точность анализа. При калибровке ионометра снимают показания, соответствующие двум стандартным растворам с различными значениями рН. Стандарты для калибровки, как правило, представляют собой *буферные растворы*, приготовляемые из фиксаналов.

В лабораторной практике применяют ионометры (рН-метры) двух типов: *аналоговые стрелочные* и более *современные цифровые*.

Калибровка приборов обоих типов имеет свои особенности. Электроды вынимают из стаканчика с водой, тщательно промывают дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой, затем их погружают в стаканчик с первым стандартным раствором. Рекомендуется в качестве первого стандартного раствора использовать раствор, имеющий значение рН, наиболее близкое к 7,00 (например, 6,86). При измерении рН кислых проб вторым стандартным раствором должен быть раствор, имеющий значение рН ниже 7, при измерении рН щелочных проб вторым стандартным раствором должен быть щелочной буферный раствор.

Для аналоговых приборов используют два стандартных раствора, а для цифровых достаточно - 1 стандартного раствора (как правило, с рН = 6,86-7,00).

После достижения равновесия (показания прибора перестают изменяться), которое обычно наступает в течение 2-3 мин, на аналоговом приборе, вращая ручку настроечного потенциометра, подводят стрелку к нужному делению шкалы.

На цифровом приборе после установления равновесия вводят в память прибора показание, соответствующее одному стандартному раствору. На этом калибровка цифрового прибора заканчивается. Электроды вынимают из стаканчика со стандартным раствором, промывают, осушают и погружают в стаканчик с исследуемым раствором.

При проведении измерений после работы с каждой аналитической пробой электроды обязательно *промывают* дистиллированной водой и *осушают* фильтровальной бумагой. Снятие показаний для каждой пробы необходимо производить через одинаковые и достаточно большие промежутки времени (в среднем 2 минуты после погружения электродов в анализируемый раствор), чтобы уменьшить погрешность, связанную с тем, что в системе может не успеть установиться равновесие. В перерывах между измерениями не рекомендуется оставлять электроды в сухом состоянии. Их следует опустить в стаканчик с дистиллированной водой.

### ***Ошибки при измерениях***

Ошибки складываются из ошибок взятия средней пробы и навески, электродной ошибки, влияния сопутствующих компонентов на потенциал электрода, ошибки измерения ЭДС и погрешности градуировки электрода с помощью буферных растворов.

## **ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

### **Работа № 2 Определение рН водных суспензий почв**

Измерение рН водных суспензий почв относится к числу наиболее распространенных почвенных анализов. По величине рН водных суспензий судят о пригодности почв для выращивания различных культур, о характере и направленности протекающих в ней процессов, о необходимости известкования или других приемов регулирования реакции почвы.

#### ***Подготовка почвы к анализу и приготовление суспензии***

Предназначенную для анализ воздушно-сухую почву, свободную от корешков растений измельчают и пропускают через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Необходимо помнить, что средняя лабораторная проба должна быть представительной. рН водных растворов и суспензий принято измерять при соотношении почва:вода 1:2,5. Для этого навеску почвы  $10 \pm 0,1$  г помещают в коническую или плоскодонную колбу и добавляют пипеткой 25 мл дистиллированной воды, освобожденной от  $\text{CO}_2$  (рН около 5,6). Содержимое колбы плотно закрывают пробкой и встряхивают на ротаторе в течение 10 мин. После встряхивания суспензии дают осесть крупным частицам почвы и через несколько минут переливают частично отстоявшуюся суспензию в химический стаканчик для измерения рН. Остатком суспензии ополаскивают предварительно промытые электроды.

В стаканчик с суспензией погружают индикаторный электрод с водородной функцией и хлорсеребряный электрод сравнения.

### Ход измерений

Включают рН в сеть, дают ему прогреться, как описано выше. В химический стаканчик наливают буферный раствор с рН 4,01, погружают в этот раствор электроды и проверяют правильность показаний прибора. Если прибор показывает значение рН, отличающееся от  $4,01 \pm 0,02$ , его настраивают по двум буферным растворам (см. как описано выше).

Буферный раствор выливают, стаканчик и электроды ополаскивают дистиллированной водой, избыток воды снимают фильтровальной бумагой. Затем электроды и стаканчик ополаскивают приготовленной суспензией почвы и той же суспензией заполняют стаканчик. Погружают в стаканчик с суспензией электроды и через 2-3 мин берут отсчет по шкале прибора. Значения рН считывают прямо со шкалы прибора.

Как известно величина  $pH = -\lg a_{H^+}$ , поэтому чтобы найти величину активности ионов  $H^+$ , справедливо выражение:  $\lg a_{H^+} = -pH$

*Пример:* рН водной суспензии горизонта А дерново-подзолистой почвы равна 5,7, тогда:  $\lg a_{H^+} = -5,7$ , следовательно  $a_{H^+} = 0,00000199$  или  $1,99 \cdot 10^{-6}$

*Пример формы записи результатов*

№ образца	Горизонт и глубина, см	Отношение почва: вода	рН	$a_{H^+}$
1	A1, 2-11	1:2,5	4,90	$1,26 \cdot 10^{-5}$
2	A2, 11-40	1:2,5	4,94	$1,15 \cdot 10^{-5}$
3	B, 60-81	1:2,5	5,18	$0,66 \cdot 10^{-5}$

### Работа № 3 Определение рН водной вытяжки

Правильно подготовленная водная вытяжка отличается от водной суспензии только отсутствием взвешенных в водной среде почвенных коллоидов.

Величины рН водных вытяжек целесообразно определять только в тех случаях, когда проводится общий анализ ионного (солевого) состава. С этой целью готовят обычные водные вытяжки из почвы при соотношении 1:5 ( $10 \pm 0,1$  г почвы + 50 мл дистиллированной воды). Колбу с навеской и водой плотно закрывают пробкой и взбалтывают в течение 3-5 мин на ротаторе. В пустую колбу вставляют воронку диаметром 15-20 см и подгоняют фильтр диаметром 9-11 см, затем вкладывают еще один складчатый фильтр, диаметром, соответствующим размеру воронки, то есть он должен лежать на 0,5-1 см ниже ее края. Вместо двух фильтров разного диаметра можно использовать двойные складчатые фильтры.

Затем всю суспензию вливают на фильтр, стараясь перенести, возможно, большее количество почвы. Первые порции фильтрата (10 мл) собирают в химический стакан, а затем выбрасывают. Если фильтрат прозрачный, то его собирают в коническую колбу емкостью 250 мл, если мутный, то его собирают в колбу, в которой проводилось взбалтывание и перефильтровывают до тех пор, пока он не станет прозрачным. Если фильтрование идет медленно, воронку накрывают часовым стеклом, а в горло колбы вставляют тампон из ваты.

Для определения рН берут 10-20 мл фильтрата в химический стакан. Измерение рН проводят аналогично, как и в предыдущей лабораторной работе (работа № 1). Результаты измерений записывают по форме, приведенной в работе № 1.

#### Работа № 4 Определение pH солевой вытяжки

Величины pH солевых вытяжек определяют только для почв с кислой или нейтральной реакцией водной суспензии. Если pH суспензии выше 7, то анализ солевой вытяжки теряет смысл или может даже создать неверное представление о природе изучаемого образца почвы.

При взаимодействии почвы с раствором KCl из почвы вытесняются поглощенные катионы. Если в числе последних присутствуют ионы  $H^+$  или  $Al^{3+}$ , то вытяжка приобретает кислую реакцию. Таким образом, pH солевой вытяжки характеризует уровень потенциальной (обменной) кислотности почв.

Для приготовления солевых вытяжек принято использовать 1 н. раствор KCl. Такая концентрация KCl обеспечивает довольно полное вытеснение поглощенных катионов даже при однократной обработке навески почвы. Отношение почва: раствор, как и в случае водной суспензии, берется равным 1:2,5.

##### Ход анализа

Навеску почвы в  $10 \pm 0,1$  г, подготовленной, как при анализе водной суспензии (см. работу № 1) помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, приливают пипеткой 25 мл 1 н раствора KCl. Закрывают содержимое колбы резиновой пробкой и встряхивают на ротаторе в течение 10 мин.

После встряхивания колб ждут, когда осядут почвенные частицы, после чего осторожно в химический стакан сливают надосадочную жидкость. Далее измеряют pH и записывают результаты, как и при анализе водной суспензии.

##### Реактивы

- 1 н раствор KCl: на электронных технических весах отвешивают 75,55 соли марки х.ч., переносят в стакан и растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды лишенной  $CO_2$ , и фильтруют в мерную колбу емкостью 1 л, затем раствор доводят дистиллированной водой до метки (до 1 л).
2. Дистиллированная вода, лишенная  $CO_2$ .

#### Работа № 5 Измерение активности ионов Na в почвенных пастах

Активность натрия может служить показателем уровня накопления вредных для растений натриевых солей. Для незасоленных солонцеватых почв активность ионов натрия может служить важным диагностическим показателем степени их солонцеватости.

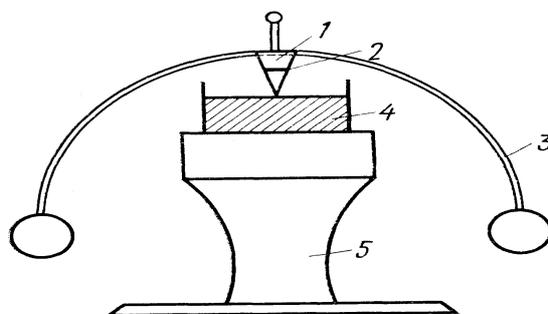


Рис. 5 Устройство конуса Васильева

1 – конус; 2 – насечка; 3 – балансиры с шариками; 4 – чашка с почвой; 5 – подставка.

Измерение активности ионов в почвенной пасте, т.е. в почве, увлажненной искусственно до какого-то определенного, заранее установленного состояния сво-

дится к следующему: выбирается какой-либо постоянный уровень содержания влаги в почве, или одно из стандартных состояний почвы.

Н.К. Крупский и А.М. Александрова (1969) предложили метод определения ионов стеклянным электродом в почвенной пасте, увлажненной до состояния границы текучести.

Чтобы получить почву с такой влажностью, к  $100 \pm 0,1$  г почвы, подготовленной для определения активности ионов и помещенной в фарфоровую чашку диаметром 5-7 см, добавляют небольшими порциями дистиллированную воду лишенную  $\text{CO}_2$  и тщательно перемешивают шпателем до получения однородной пасты. Влажность, соответствующая границе текучести, контролируется балансирным конусом Васильева.

Конус Васильева (рис. 5) изготавливают из нержавеющей стали, весом 76 г, с углом наклона боковой поверхности  $30^\circ$  и высотой конуса 45 мм. Поверхность конуса отшлифована и отполирована. На расстоянии 10 см от острия конуса сделана насечка, которая служит для наблюдения за глубиной погружения конуса в почвенную массу. Для того чтобы конус погружался строго вертикально, к нему припаивают балансирное коромысло, вес которого учитывается при изготовлении конуса.

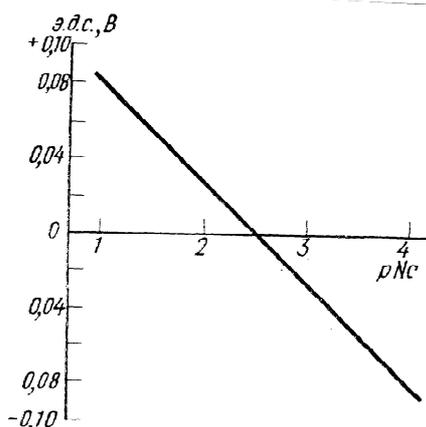


Рис. 6 Зависимость ЭДС цепи с натриевым стеклянным электродом от  $p\text{Na}$  раствора

Увлажненную и тщательно перемешанную в фарфоровой чашке почву выравнивают с поверхности и на поверхность почвы устанавливают конус и дают ему свободно погрузиться в почву. Если конус погрузился в почву до уровня насечки, то влажность почвы соответствует границе текучести. Если конус погрузился недостаточно глубоко и насечка осталась выше поверхности почвы, в чашку следует добавить еще немного воды, почву тщательно перемешать и вновь провести испытание с помощью конуса. Эти операции повторяют до тех пор, пока конус не будет погружаться в почву точно до насечки. Если конус погружается глубже насечки, то следует подсыпать сухой почвы и пасту вновь тщательно перемешать, затем опять погрузить конус. При некотором навыке в работе доведение влажности почвы до границы текучести занимает несколько минут.

Через 5 мин после увлажнения в почву помещают стеклянный электрод с натриевой функцией (внешний вид и устройство такое же как и у стеклянных электродов с водородной функцией, особенностью является только состав стекла) и электрод сравнения и определяют величину  $p\text{Na}$ .

Наиболее распространены электроды для измерения рNa следующих марок: ЭСЛ-51Г-05; ЭСЛ-51Г-04 из стекла № 78.

Таблица 3. Стандартные растворы NaCl при 25°C

Концентрация NaCl, М	$a_{Na^+}$	pNa	Концентрация NaCl, М	$a_{Na^+}$	pNa
0,4000	0,2772	0,56	0,0020	0,0019	2,72
0,2000	0,1470	0,83	0,0010	0,0010	3,00
0,1000	0,0780	1,11	0,0005	0,0005	3,30
0,0500	0,0410	1,39	0,0001	0,0001	4,00
0,0100	0,0090	2,05			

Градуировку ионометра проводят по стандартным растворам NaCl. С этой целью измеряют ЭДС цепи составленной из натриевого стеклянного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, погруженных в стандартные растворы (см. табл. 1). После градуировки прибора, электроды опускают в почвенную пасту и через 3-5 мин снимают показания.

Используя полученные данные строят график зависимости величины ЭДС от рNa (рис. 6).

По градуировочному графику находят величину рNa. Активность ионов  $Na^+$  рассчитывают по аналогии с рН (см. работу 1):

$$pNa = -lga_{Na^+},$$

$$lg \times a_{Na^+} = -pNa$$

Результаты измерений рNa записывают в виде таблицы:

*Пример формы записи результатов*

Горизонт и глубина, см	ЭДС, мВ	pNa	$a_{Na^+}$
A1 0-17	-24	3,08	0,0008
7-17	0	2,65	0,0022
17-27	+27	2,20	0,0063
27-37	+54	1,67	0,0214

### Работа № 6 Измерение активности ионов $NO_3^-$ в почвах

Величину  $pNO_3^-$  измеряют в почвенных вытяжках или в почвенных пастах, приготовление которых описано выше (см. работы 1-4). Отличия заключаются лишь в подготовке и калибровке электродов.

Для определения активности нитрат ионов в почвах используют мембранные электроды с нитратной функцией ЭМ- $NO_3^-$ -07, ЭМ- $NO_3^-$ -07СР. Мембраной служит полиамидная пленка, насыщенная нитратными ионами. В качестве внутреннего раствора используют смешанный раствор, состоящий из 0,1 М  $KNO_3$  и 0,005 М  $KCl$ . Внутренним электродом служит хлорсеребряный электрод. При измерении активности  $NO_3^-$  указанными электродами контролируемая среда не должна содержать ионов  $ClO_4^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , поверхностно активных веществ и органических растворителей.

### **Подготовка электродов к работе**

Электроды поступают к потребителю незаполненными, то есть в них отсутствует приэлектродный раствор в целях удобства их транспортирования, особенно в зимнее время.

Чтобы заполнить электрод необходимо: вывинтить хлорсеребряный полуэлемент с резиновым кольцом и внутреннюю полость корпуса электрода, дважды промыть дистиллированной водой, дважды - приэлектродным раствором.

Состав приэлектродного раствора:  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л  $\text{H}_2\text{O}$  по  $\text{KNO}_3$  и  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л  $\text{H}_2\text{O}$  по  $\text{KCl}$  (например, для приготовления 200 мл раствора необходимо 2,02 г  $\text{KNO}_3$  и 1,49 г  $\text{KCl}$  растворить в 200 мл дистиллированной воды). Далее необходимо залить в корпус электрода = 2,5 мл приэлектродного раствора и удалить пузырьки воздуха путем встряхивания и перемешивания, затем ввинтить хлорсеребряный полуэлемент Герметизация электрода достигается с помощью резинового кольца.

Собранный электрод вымачивают в течение суток в растворе  $\text{KNO}_3$  с концентрацией  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л  $\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре. Глубина погружения около 0,5 длины корпуса.

### **Калибровка электрода**

Прежде чем приступить к измерениям, электрод следует откалибровать в растворах с известной концентрацией ионов  $\text{NO}_3^-$ .

Калибровать электрод следует при температуре, при которой необходимо производить измерения неизвестной концентрации ионов  $\text{NO}_3^-$  в растворе, но в пределах от 5 до 50 °С. Для калибровки следует использовать контрольные растворы  $\text{KNO}_3$ , указанные в табл. 4.

Таблица. 4 Стандартные растворы  $\text{KNO}_3$  при 5-50°С

Концентрация раствора $\text{KNO}_3$ , моль/л $\text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	1,0
Значение $p\text{NO}_3^-$ при t от 5 до 50°С	4,70	4,00	3,02	2,05	1,13	0,35

Калибровку электрода производят путем измерения потенциалов относительно электрода сравнения (например, насыщенного хлорсеребряного). Калибровку электрода следует начинать от низших концентраций раствора ( $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $\text{H}_2\text{O}$ ) к высшим (1,0 моль/л  $\text{H}_2\text{O}$ ). Причем, перед измерением потенциалов электрод тщательно отмывают (при перемешивании) в стакане с дистиллированной водой до максимального значения потенциала (2-3 раза по 5-10 мин), затем в растворе низкой концентрации. При переходе к растворам высшей концентрации отмывка в дистиллированной воде не требуется, а только лишь в последующем растворе.

Калибровку и измерения необходимо производить при постоянном перемешивании раствора с постоянной скоростью. Электрод сравнения следует помещать в раствор только на время измерения во избежание попадания в раствор значительного количества хлористого калия.

Полученные значения потенциалов в растворах с различной концентрацией наносятся на график зависимости потенциалов  $E$  от значений  $p\text{NO}_3^-$  раствора. Прямую, характеризующую нитратную функцию, желательно провести через все точки. Однако, если точки не лежат на одной прямой, следует провести аппрокси-

мирующую. Допустимое отклонение точек от прямой, характеризующей нитратную функцию, + 12 мВ.

Для приготовления 1 л образцовых растворов необходимо придерживаться сле навесок  $\text{KNO}_3$  представленных в табл. 5.

Таблица 5. Навески  $\text{KNO}_3$  необходимые для приготовления 1 л образцовых растворов

Концентрация раствора $\text{KNO}_3$ , моль/л $\text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	1,0
Навеска $\text{KNO}_3$ (х.ч.), г на 1 л или в мл образцового раствора/ 1 л	200 мл раствора $\text{KNO}_3$ $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л помещают в колбу на 1 л и доводят водой до метки	100 мл раствора $\text{KNO}_3$ $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л помещают в колбу на 1 л и доводят водой до метки	100 мл раствора $\text{KNO}_3$ $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л помещают в колбу на 1 л и доводят водой до метки	100 мл раствора $\text{KNO}_3$ $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л помещают в колбу на 1 л и доводят водой до метки	10,11	101,11

### ***Проведение измерений***

После калибровки электрода и графического построения калибровочной прямой, при требуемой температуре можно приступить к измерениям неизвестной концентрации ионов  $\text{NO}_3^-$ . Перед началом работы электрод тщательно отмывают дистиллированной водой и помещают в исследуемый раствор. Измерение потенциала производят при постоянном перемешивании раствора. Электрод сравнения погружают только на время измерения.

Измерив (через 2-3 мин) потенциал электрода в растворе неизвестной концентрации и отложив его значение на прямой, характеризующей нитратную функцию, отпускают перпендикуляр до пересечения с осью концентрации и находят активную концентрацию нитратов.

В промежутках между измерениями электрод необходимо хранить в растворе для вымачивания. В процессе эксплуатации могут изменяться характеристики электрода, поэтому его нужно периодически калибровать.

## **Работа № 7 Измерение окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) в почвах**

### ***Понятие об ОВП почвы***

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), называемый часто редокс-потенциалом, определяет окислительно-восстановительные условия в почве, то есть степень аэриозиса в ней. Величина ОВП определяется обычно условиями аэрации и интенсивностью жизнедеятельности микроорганизмов в почве. Измеряется она в милливольтгах и обозначается *Eh*.

Если в какую-либо среду (раствор, почву), содержащую окислители и восстановители, то есть имеющую определенную окислительно-восстановительную

систему, погрузить гладкий платиновый электрод, на нем возникает ОВП, обусловленный этой системой. Величина этого потенциала зависит от относительного содержания окислителей и восстановителей в системе и определяется уравнением:

$$Eh = E_0 + V \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

где:  $Eh$  - величина потенциала, возникающего на электроде;  $[Ox]$  и  $[Red]$  - концентрации окислителя и восстановителя данной системы;  $E_0$  - нормальный потенциал данной системы, т. е. потенциал, возникающий на электроде при погружения в 1 М раствор по отношению к окислителю и восстановителю при 25°C.

$$V = \frac{RT}{F}$$

где:  $R$  - универсальная газовая постоянная, равная 8,315 Дж/к·моль·град;  $T$  - температура раствора, °К;  $F$  - число Фарадея, равное 96 500 Кл/г-экв.

Величина ОВП очень динамична. В периоды хорошей аэрации в различных почвах ОВП колеблется от 350 до 750 мВ. При интенсивном развитии восстановительных процессов величина ОВП падает ниже 200 мВ, в почве развивается оглеение и накапливаются вредные для жизни растений соединения. Величина ОВП выше 750 мВ соответствует полному аэробнозису в почве, при котором нарушаются процессы питания растений.

#### *Ход анализа*

Для определения ОВП почвы измеряют ЭДС (в мВ), возникающую между тонкослойным платиновым электродом ЭТПЛ-ОТМ или ЭПВ-1 и вспомогательным хлорсеребряным электродом, опущенным в исследуемую среду. Платиновый электрод подключается к гнезду рН-метра на задней панели с надписью «р<sub>п</sub>Э».

Окислительно-восстановительный потенциал можно определять в почвенном растворе, в лизиметрических водах или в почве как в полевых, так и в лабораторных условиях. Для этого используют потенциометр как милливольтметр и производят измерение ЭДС.

При использовании рН-метра в качестве милливольтметра к нему можно подключать любые элементы, ЭДС которых не превышает 1400 мВ. При отсчете показаний знак, соответствующий положению ручки переключателя (+ или – мВ), отвечает знаку потенциала индикаторного электрода. Если переключатель «размах» установлен в положение «1500 мВ (грубо)», то отсчет показаний производят по нижней шкале прибора (от 1 до 14). Если переключатель установлен на один из узких диапазонов, то переключатель «размах» устанавливают в положение «300 мВ» и отсчет производят по верхней шкале (по аналогии с рН) с учетом нижнего предела узкого диапазона.

*Пример:* Переключатель диапазонов установлен в положение 11÷14, и стрелка прибора показывает цифру 0,25; значит измеряемая величина  $E = (11+0,25)100 = 1125$  мВ. Множитель 100 вводится для перевода показаний шкалы в милливольты.

Измерение ОВП начинают через 15 мин после установки электродов - за этот период между почвой и электродами устанавливается равновесие. При измерении ОВП в растворах электроды погружают в жидкость таким образом, чтобы платиновый конец электрода не касался дна или стенок сосуда. Вычисляют ОВП по формуле:

$$Eh = E_i + 201$$

где:  $E_i$  - показания прибора, мВ; 201 - значение потенциала вспомогательного хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1М, мВ.

В качестве эталонного раствора при измерениях ОВП применяют смесь солей: 3,8018 г  $K_4[Fe(CN_6)]$  и 13,5001 г  $K_3[Fe(CN_6)]$ , растворенную в 1 л дистиллированной воды. ЭДС цепи при  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  относительно хлорсеребряного электрода составляет  $272 \text{ мВ} \pm 5 \text{ мВ}$ . Если ЭДС не соответствует этому значению, то производят настройку прибора. Для этого поворотом ручки  $Eh$  подводят стрелку показывающего прибора к отметке, отвечающей значению 272 мВ.

## II. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### Спектр электромагнитного излучения

Методы прикладной спектроскопии основаны на изучении взаимодействия электромагнитного излучения с атомами или молекулами (ионами) исследуемого вещества. В результате взаимодействия возникает аналитический сигнал, содержащий информацию о свойствах исследуемого вещества: частота сигнала зависит от специфических свойств анализируемого соединения, то есть является основой для проведения качественного анализа, а интенсивность сигнала пропорциональна концентрации вещества.

Для аналитических целей используется область от 106 до 1020 Гц. В эту область электромагнитного излучения входят радиоволны, микроволны, тепловое (инфракрасное), видимое, ультрафиолетовое и рентгеновское излучение. Оптическая область включает инфракрасное, видимое и ультрафиолетовое излучение.

Классификация методов прикладной спектроскопии проводится поразным признакам:

1. По видам электромагнитного излучения:  $\gamma$  – лучи, рентгеновское излучение, ультрафиолетовое, видимое, инфракрасное, микроволновое и радиочастотное.
2. По характеру взаимодействия излучения с веществом спектроскопию подразделяют на спектроскопию поглощения (абсорбционную), спектроскопию испускания (эмиссионную), рассеяния (комбинационного рассеяния), спектроскопию отражения.
3. По изучаемым объектам: атомная спектроскопия и молекулярная спектроскопия.

В отдельных областях спектра используются различные единицы измерения длин волн и частоты. Частота  $\nu$  и длина волны  $\lambda$  электромагнитного излучения связаны между собой соотношением:

$$c = \lambda \nu$$

где:  $c$  - скорость распространения электромагнитных волн, равная в вакууме  $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ . В воздухе она на 0,03 % меньше.

Частота излучения при переходе из одной среды в другую не меняется. Следовательно, меняется длина волны. Этим изменением (на 0,03%) обычно пренебрегают. В области радио- и микроволн в качестве единиц измерения частоты  $\nu$  используют герцы, килогерцы и мегагерцы ( $1 \text{ Гц} = \text{с}^{-1}$  - одно колебание в течение секунды).

В инфракрасной области (при частотах выше  $10^{12}$  Гц) точность измерения частот по сравнению с точностью измерения длин волн уже неудовлетворительна. Поэтому в качестве единицы измерения используют сантиметр или дольные единицы от него. Кроме того, вместо длины волны используется значение ее обратной величины  $1/\lambda$ , называемое волновым числом и обозначаемое  $\tilde{\nu}$ . Эта величина показывает число волн света, помещающихся в той единице измерения длины, которая использована для выражения длины волны  $\lambda$ . Поэтому в инфракрасной (ИК) области волновое число выражают в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ), то есть указывают число волн, помещающихся в одном сантиметре. В ультрафиолетовой (УФ) и видимой (В) областях спектра длину волны излучения обычно выражают в нанометрах ( $1\text{ нм} = 10^{-9}$  м).

Протяженность отдельных областей спектра ограничивается либо способом получения излучения, либо возможностями его регистрации. Четкие границы устанавливаются только для видимой области спектра: 400-800 нм или  $25000 - 12500 \text{ см}^{-1}$ . УФ область резко ограничена в сторону более коротких длин волн величиной  $\lambda > 200$  нм. Ниже этого значения начинается поглощение УФ -излучения воздухом. Поэтому исследования в области  $\lambda < 200$  нм возможны только в вакууме (область вакуумного ультрафиолета). Между другими областями спектра границы менее четки и области частично перекрываются.

## МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

### Уравнение Планка

Все спектральные методы основаны на взаимодействии различных типов электромагнитного излучения с анализируемой пробой, и на регистрации изменений, произошедших с потоком этого излучения после взаимодействия с анализируемым веществом.

Из основ квантовой механики известно, что электромагнитное излучение представляет собой поток частиц, называемых *квантами*. Энергия квантов определяется длиной волны или частотой данного излучения. Взаимосвязь частоты излучения и энергии его кванта описывается уравнением Планка:

$$E = h\nu$$

где:  $E$  - энергия, Дж;  $h$  - постоянная Планка ( $6,38 \cdot 10^{-34}$  Дж·с),  $\nu$  - частота колебаний, Гц.

Электроны в атоме стремятся обладать минимумом энергии и в спокойном состоянии находятся на самых низких энергетических уровнях. Такое энергетическое состояние называется *основным* ( $E_{осн}$ ). При поглощении кванта электромагнитного излучения соответствующей частоты электрон переходит на более высокие энергетические уровни. Такое состояние электрона называют *возбужденным* ( $E_{возб}$ ). Таким образом, энергия кванта должна удовлетворять соотношению:

$$\Delta E = E_{возб} - E_{осн} = h\nu$$

где  $\Delta E$  - разница в энергиях основного ( $E_{осн}$ ) и возбужденного ( $E_{возб}$ ) состояний электрона.

Соответственно, переход электрона из возбужденного состояния в основное сопровождается испусканием кванта определенной энергии  $h\nu$ . На этом явлении

основаны почти все применяемые в почвенном анализе фотометрические методы, которые имеют два очень важных преимущества в изучении качественных и количественных характеристик исследуемых компонентов почв по сравнению с классическими химическими методами количественного анализа. Во-первых, вследствие линейчатости атомных спектров достигается высокая селективность. Во-вторых, фотометрические методы обладают высокой чувствительностью и позволяют определять некоторые вещества при их концентрации в исследуемом растворе до  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  %.

### Закон Бугера-Ламберта-Бера

Возможность количественного определения анализируемого вещества спектрофотометрическим методом основана на законе Бугера-Ламберта-Бера, описывающего линейную зависимость между *поглощением* электромагнитного излучения  $A$  (*absorbance*) и *концентрацией вещества*  $c$  при длине волны электромагнитного излучения  $\lambda$ :

$$A = a_{\lambda}lc$$

где:  $a_{\lambda}$  - зависимый от длины волны коэффициент светопоглощения,  $l$  - длина поглощающего свет слоя (длина кюветы), см.

Если использовать молярные единицы концентрации, то уравнение Бугера-Ламберта-Бера будет иметь вид:

$$A = \varepsilon_{\lambda}lc$$

где:  $\varepsilon_{\lambda}$  - зависимый от длины волны молярный коэффициент светопоглощения, имеющий размерность моль/л·см<sup>-1</sup>. Молярный коэффициент светопоглощения, зависящий от условий проведения анализа и находится опытным путем при калибровке прибора.

Экспериментальные измерения поглощения света анализируемым веществом, как правило, производятся в единицах пропускания (*transmittance*)  $T$ :

$$T = \frac{P}{P_0} 100\%$$

где:  $P$  - интенсивность (энергия) светового излучения после прохождения кюветы с анализируемым веществом,  $P_0$  - исходная интенсивность (энергия) светового излучения.

Отношение между пропусканием и поглощением определяется следующим уравнением:

$$A = -\lg T = -\lg \frac{P}{P_0}$$

Объектом спектрофотометрических измерений, как правило, являются растворы. Метод молекулярной абсорбционной спектрофотометрии основан на оценке изменений интенсивности светового потока, проходящего через раствор, содержащий анализируемое вещество. К чувствительным фотометрическим методам относят те методы, которым соответствует молярный коэффициент поглощения, равный или больший  $10^4$ .

Фотометрические методы количественного анализа используют для определения макроэлементов и элементов, которые присутствуют в почвах в микроколичествах.

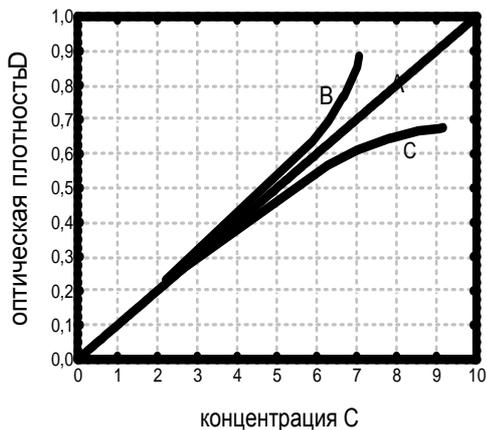


Рис. 7 Кривая зависимости оптической плотности  $D$  от концентрации вещества в растворе  $C$   
 А – при подчинении закону Бугера-Ламберта-Бера;  
 В, С – при неподчинении

В фотометрическом анализе центральное место занимает химическая реакция, с помощью которой химический элемент переводят в форму окрашенного соединения. Время, затрачиваемое на анализ, и другие характеристики метода (чувствительность, точность, избирательность) зависят от выбора химической реакции и условий ее осуществления.

Окрашенные системы характеризуют кривыми светопоглощения или спектрами поглощения, и в количественном анализе измеряют оптическую плотность растворов ( $D$ ). Оптическую плотность целесообразно измерять в узком интервале длин волн, соответствующем максимуму на кривой светопоглощения. Оптическая плотность выражается как:

$$D = -\lg T = \varepsilon_{\lambda} c l$$

Оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации вещества в растворе и толщине поглощающего слоя (рис. 7). Поэтому оптическую плотность можно выразить через функцию:

$$D = f(C)$$

Величина оптической плотности безразмерна. Молярный коэффициент светопоглощения  $\varepsilon_{\lambda}$  численно равен оптической плотности раствора с концентрацией 1 моль/л при толщине поглощающего слоя (длины кюветы) в 1 см.

В тех случаях, когда концентрация раствора выражена в процентах, вместо величины  $\varepsilon_{\lambda}$  используют величину удельной экстинкции  $E_{1\text{см}}^{1\%}$  (или  $E$  величину), численно равную оптической плотности 1%-го раствора при ширине поглощающего слоя в 1 см.

Если в растворе присутствует смесь соединений, подчиняющихся закону Бугера-Ламберта-Бера и не вступающих между собой в химическую реакцию, то оптическая плотность смеси будет равна сумме оптических плотностей этих соединений:

$$\sum D = \varepsilon_{\lambda}^1 C_1 l + \varepsilon_{\lambda}^2 C_2 l + \dots + \varepsilon_{\lambda}^n C_n l$$

Это уравнение носит название закона Фирордта или закона аддитивности оптических плотностей. Если для одного из компонентов смеси закон Бугера-Ламберта-Бера не выполняется, то уравнению Фирордта будет справедливо только для смеси с постоянной концентрацией данного компонента.

### Отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера

Причины отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера можно разделить на две группы: 1) химические и физико-химические, обусловленные свойствами раствора или анализируемого вещества; 2) инструментальные, зависящие от используемого прибора.

Химические и физико-химические причины отклонения вызваны главным образом реакциями ионизации, полимеризации, ассоциации вещества в растворе. Вследствие этих процессов величина концентрации окра-

шенного компонента может не соответствовать заданной концентрации вещества в растворе. Это несоответствие можно устранить путем подбора оптимальных условий, при которых указанные явления лишь минимально влияют на состояние вещества.

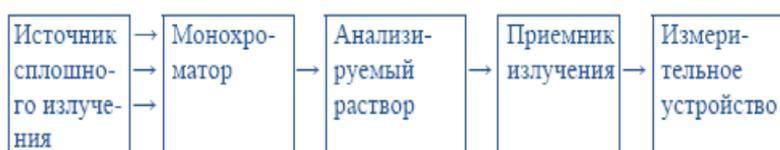
Одной из причин отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера может быть также явление флуоресценции вещества, которое приводит к положительному отклонению оптической плотности от линейной зависимости от концентрации (см. рис. 7).

К инструментальным причинам относится любая неисправность фотоэлектрического устройства. Эти причины легко обнаружить и исправить. Более важной причиной является немонохроматичность светового потока, падающего на анализируемый раствор, а также присутствие рассеянного света. Влияние рассеянного света возрастает на тех участках спектра, где мала эмиссия источника излучения. В наибольшей степени возможно присутствие рассеянного света в УФ области (190-220 нм). В этой области рассеянный свет может даже вызвать ложные максимумы; аналогичный эффект возможен при изучении систем с высокой оптической плотностью растворителя.

### **Общие сведения о приборах, предназначенных для молекулярно-адсорбционной спектроскопии**

Для измерения поглощения излучения в видимой области спектра используют фотоэлектроколориметры и спектрофотометры в УФ- и ИК областях - спектрофотометры.

Вся аппаратура строится по общей схеме:



В зависимости от способа измерения сигнала различают одно- и двухлучевые приборы, от способа монохроматизации - фотоэлектроколориметры и спектрофотометры, от способа регистрации - визуальные, регистрирующие и нерегистрирующие приборы.

Фотоэлектроколориметры более просты по конструкции, пригодны для измерений в видимой, ближней УФ области (до 300 нм). Современная аппаратура этого класса позволяет работать и в ближней ИК области (до 900-1000 нм). Эти приборы используются чаще всего для серийных определений концентраций веществ.

Спектрофотометры более сложны по конструкции, используются для получения спектров поглощения, и для измерения концентраций веществ с узкой полосой поглощения, а также для веществ с близкими полосами поглощения.

Спектрофотометры и фотоколориметры могут быть одно- и двухлучевыми.

Для выполнения количественных определений в В и УФ областях целесообразнее использовать однолучевые приборы как более дешевые и легкие в эксплуатации. В однолучевом приборе излучение от источника не разделяется на два потока, а поочередно проходит через кювету с раствором сравнения и кювету с исследуемым раствором, которые последовательно устанавливаются на пути светового потока. При прохождении излучения через кювету с раствором сравнения в фотоэлементе возникает фототок. Это фиксируется гальванометром.

В двулучевой схеме световые потоки, проходящие через растворитель и анализируемый раствор, сравниваются одновременно и поэтому компенсируются случайные помехи от источника, детектора и усилителя. Для этого оба оптических пути должны быть идентичны: два идентичных набора светофильтров, призм, детекторов, зеркал и линз. Эти требования усложняют схему и делают ее более дорогой.

### **Кюветы, правила подбора кювет и работа с ними**

Абсолютная погрешность измерения светопропускания не превышает 1%. Относительная погрешность измерения оптической плотности раствора достигает минимума при значении оптической плотности 0,4. Поэтому при работе на колориметре или спектрофотометре рекомендуется путем соответствующего выбора кювет проводить измерения вблизи указанного значения оптической плотности.

Предварительный выбор кювет проводится визуально, соответственно интенсивности окраски раствора. Если раствор интенсивно окрашен (темный), следует пользоваться кюветами с малой длиной оптического пути (1-3 мм). В случае слабо окрашенных растворов рекомендуется работать с кюветами с большой рабочей длиной (30-100 мм).

В предварительно подобранную кювету наливают раствор и измеряют его оптическую плотность, установив соответствующий для данного раствора светофильтр.

Если полученное значение оптической плотности составляет примерно 0,3-0,5, использовать данную кювету для работы с этим раствором. Если величина измеренной оптической плотности больше 0,5-0,6, берут кювету меньшей оптической длины, если величина оптической плотности меньше 0,3-0,2, следует выбирать кювету с большей оптической длиной.

После выполнения всех настроек и подбора оптимальных условий анализа производят определение оптической плотности серии стандартных растворов, начиная от раствора с наименьшей концентрацией определяемого компонента. После этого производят измерение оптической плотности анализируемых проб, перед каждым измерением промывая кювету сначала дистиллированной водой, а затем анализируемым раствором.

Работа на спектрофотометрах различных марок и моделей незначительно отличается друг от друга. В простых приборах установка длины волны осуществляется с помощью смены светофильтра. При работе на спектрофотометре с проточной кюветой упрощается процедура смены анализируемых растворов, и вследствие этого скорость анализа увеличивается. В современных приборах установка длины волны и усиления сигнала может осуществляться автоматически, а индикация результатов анализа производится в единицах концентрации после проведения процедуры калибровки прибора.

При обращении с кюветами необходимо соблюдать ряд правил. Прежде всего, нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхностей, перпендикулярных

световому потоку стенок кюветы. Наличие загрязнений или капель раствора на рабочих поверхностях кюветы приводит к искажению результатов измерений. В случае загрязнения рабочие поверхности кювет перед измерением рекомендуется протирать спиртоэфирной смесью.

Исследуемые растворы наливаются в кюветы до или выше уровня метки на боковой стенке. Установку кювет в кюветодержатель необходимо производить с максимальной осторожностью, не наклоняя кювету с жидкостью. Поскольку кюветы заполняют не всю длину канавки кюветодержателя, следует устанавливать их друг напротив друга (можно, вплотную, к одному из краев канавки). Желательно закрывать кюветы стеклянными крышками, входящими в комплект прибора. После измерения кюветы тщательно промывают водопроводной, а затем дистиллированной водой, переворачивают и ставят на фильтровальную бумагу, накрыв от пыли стеклянным колпаком. Высохшие кюветы помещают в футляр, входящий в комплект прибора.

### Устройство и правила работы на фотоэлектроколориметре

#### *Колориметр однолучевой фотоэлектрический концентрационный КФК-2.*

КФК-2 Предназначен для измерения, пропускания и поглощения растворов и твердых тел, в отдельных участках диапазона длин волн 315..980 нм, выделяемых узкополосными светофильтрами, а также определения концентрации веществ в растворах методом построения градуировочных графиков (рис. 8). Позволяет также вести измерения коэффициентов пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете.

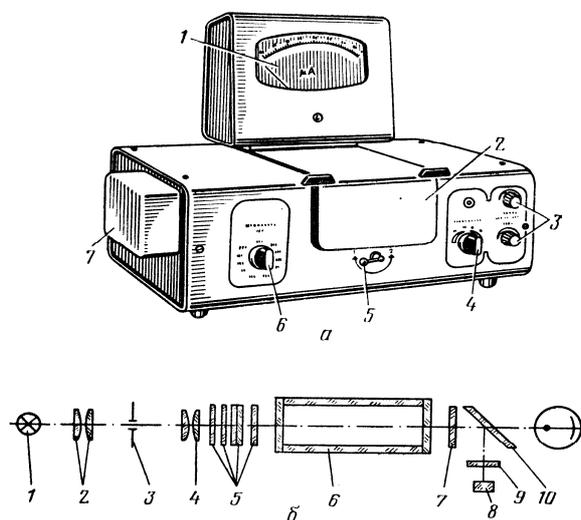


Рис. 8 Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2

*А* – общий вид: 1 – микроамперметр; 2 – крышка кюветного отделения; 3 – ручки установки усиления (ручка «Чувствительность»); 4 – переключатели чувствительности (ручка «100, грубо и точно»); 5 – переключатель кювет; 6 – переключатель светофильтров; 7 – осветитель.

*Б* – принципиальная оптическая схема: 1 - источник света; 2 – конденсатор; 3 – щель; 4 – объектив; 5 – светофильтры; 6 – кювета; 7 – защитное стекло; 8 – фотодиод в области спектра 590...980 нм; 9 – зеркало; 10 – фотоэлемент в области спектра 315-540 нм.

Спектральный диапазон работы колориметра 315...980 нм. Этот диапазон разбит на спектральные интервалы, выделяемые при помощи светофильтров.

Пределы измерения на колориметре коэффициентов пропускания 100...5% (поглощение 0...1.3). Основная абсолютная погрешность колориметра при измерении коэффициентов пропускания не более  $\pm 1$  %. Источник излучения - лампа галогенная малогабаритная. Рабочая длина кювет, мм: 50, 30, 20, 10, 5.

Приемники излучения: Ф-26 для работы в спектральном диапазоне 315...540 нм, фотодиод ФД-24К для работы в спектральном диапазоне 590...980 нм. Регистрирующий прибор – микроамперметр со шкалой из 100 делений или микроамперметр со шкалой, оцифрованной в коэффициентах пропускания и поглощения.

***Общие правила при фотометрировании растворов:***

1. Включить прибор (фотоэлектроколориметр, спектрофотометр) за 15-20 минут до начала измерений.

2. Отсчет по шкале прибора (значение абсорбционности - оптической плотности или пропускания) производить несколько раз, повторив все операции компенсации до получения воспроизводимых результатов; результат измерения сразу записать в рабочий журнал.

3. Кюветы, в которых предстоит произвести измерения, должны быть предварительно тщательно вымыты водой, а при необходимости и спиртом. Рабочая длина кюветы оговаривается методикой.

4. Кювету можно брать только за боковые грани. Заполнение кюветы производится до уровня риски на боковой грани.

5. Перед помещением кюветы в прибор ее необходимо тщательно обсушить снаружи фильтровальной бумагой и отполировать мягкой тканью или фильтром грани, через которые будет проходить световой поток.

6. Настройку прибора проводят по дистиллированной воде (оптическая плотность должна равняться нулю) или другому, указанному в методике веществу.

6. При приготовлении растворов необходимо строго следовать предлагаемой методике: учитывать рекомендуемые исходные объемы анализируемого раствора и прибавляемых реактивов; концентрацию реактивов и порядок их прибавления; время, рекомендуемое для проведения каждого этапа реакции.

7. При приготовлении анализируемого раствора и (раствора сравнения) в мерной колбе его объем необходимо доводить до метки дистиллированной водой (или другим указанным растворителем) и тщательно перемешивать.

8. Объемы стандартных растворов для приготовления эталонов отмеряют с помощью пипетки или бюретки.

9. Аликвотные части анализируемого раствора отмеряют пипеткой.

10. Объемы прибавляемых реактивов можно отмерять пипеткой или мерным цилиндром (как указано в прописи), используя для каждого раствора свою пипетку или цилиндр.

***Правила работы на КФК-2***

Измерения на колориметре выполняют при температуре окружающей среды 10-35°C. Применяя светофильтры с маркировкой от 315 до 540 нм (указана на лицевой части панели колориметра), ручку «Чувствительность» устанавливают в одно из положений «1», «2» или «3» (указаны тем же черным цветом).

То же проделывают и со светофильтрами в диапазоне от 590 до 980 нм используя ручку «Чувствительность» соответствующего цвета.

После смены светофильтра, а также в случае нахождения колориметра при открытой крышке кюветного отделения длительное время (более 5 мин) измерения

начинают после пятиминутной выдержки фотоприемника в освещенном состоянии, т.е. при закрытой крышке кюветного отделения работающего колориметра.

В световой пучок помещают кювету с растворителем или контрольным раствором, по отношению к которому выполняют измерения. Закрывают крышку кюветного отделения. Ручками «Чувствительность» установки «100 грубо» и «Точно» - устанавливают отсчет 100 по шкале колориметра. Затем поворотом ручки 5 (рис. 8, а) кювету с растворителем или контрольным раствором заменяют кюветой с исследуемым раствором.

Снимают отсчет, соответствующий коэффициенту пропускания исследуемого раствора: по шкале пропускания (Т) - в процентах или по шкале поглощения (А) - в условных единицах. Измерение повторяют три-пять раз, и окончательное значение определяют как среднее арифметическое полученных результатов.

У некоторых марок фотоэлектроколориметров стрелочная индикация заменена микропроцессорной системой, на табло которой выводятся результаты.

### ***Определение концентрации вещества в растворе***

Чтобы установить концентрацию вещества в растворе, выполняют следующие операции: выбирают светофильтр; выбирают кювету; осуществляют построение градуировочной кривой для данного вещества; измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и наконец, определяют концентрацию вещества в растворе.

Для построения градуировочной кривой для данного вещества готовят ряд растворов с известными концентрациями, охватывающими область возможных их изменений в исследуемом растворе. Затем измеряют поглощение всех растворов и строят градуировочную кривую, откладывая по оси ОХ известные концентрации (С), а по ОУ - соответствующие им значения поглощения (А). По градуировочной кривой в дальнейшем определяют неизвестную концентрацию вещества в исследуемых растворах.

### **Устройство и правила работы на спектрофотометре**

Для измерения коэффициентов пропускания жидких и твердых прозрачных веществ часто используют спектрофотометры. В основу работы спектрофотометра положен принцип измерения отношения двух световых потоков: потока прошедшего через исследуемый образец, и потока, попадающего на исследуемый образец (или прошедшего через контрольный образец).

#### ***Структурная схема спектрофотометра СФ-46*** (рис. 9).

Световой пучок из осветителя попадает в *монохроматор* через входную щель и разлагается *дифракционной решеткой* в спектр. В монохроматический поток излучения, поступающий из выходной щели в кюветное отделение, поочередно вводятся контрольный и исследуемый образцы. Излучение, прошедшее через образец, попадает на катод фотоэлемента в приемно-усилительном блоке. Электрический ток, проходящий через резистор, который включен в анодную цепь фотоэлемента, создает на резисторе падение напряжения, пропорциональное потоку излучения, попадающему на фотокатод.

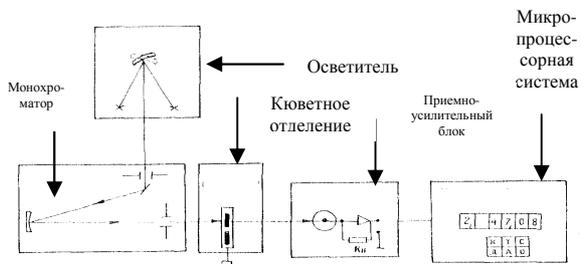


Рис. 9 Структурная схема СФ-46

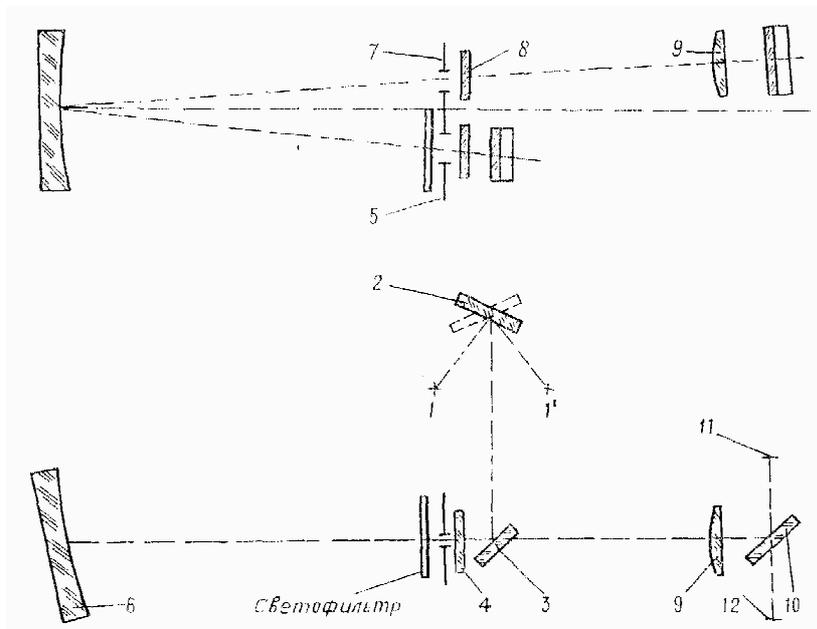


Рис. 7 Принципиальная оптическая схема СФ-46

1 – источник излучения; 2 –зеркальный конденсатор; 3 – поворотное зеркало; 4, 8, 9 – линза; 5 – входная щель монохроматора; 6 – дифракционная решетка; 7 - выходная щель монохроматора; 10 – поворотное зеркало; 11, 12 – светочувствительный слой фотоэлемента.

Усилитель постоянного тока с коэффициентом усиления, близким к единице, обеспечивает передачу сигналов на вход микропроцессорной системы (МПС). МПС по команде оператора поочередно измеряет и запоминает напряжения  $U_T$ ,  $U_0$  и  $U$  пропорциональные темновому току фотоэлемента, потоку, прошедшего через контрольный образец, и потоку, прошедшему через исследуемый образец. После измерения МПС рассчитывают коэффициент пропускания  $T$  исследуемого образца по формуле:

Значение измеренной величины высвечивается на цифровом фотометрическом табло.

### Оптическая схема спектрофотометра СФ-46

Излучение от источника 1 (рис. 7) или  $1^1$  попадает на зеркальный конденсатор 2, который направляет его на плоское поворотное зеркало 3 и дает изображение источника излучения в плоскости линзы 4, расположенной вблизи входной щели 5 монохроматора.

Прошедшее через входную щель излучение попадает на вогнутую дифракционную решетку 6 с переменным шагом и криволинейным штрихом. Решетка изго-

тавливается на сферической поверхности, поэтому, помимо диспергирующих свойств, она обладает свойством фокусировать спектр. Применение переменного шага и криволинейного штриха значительно уменьшает абберационные искажения вогнутой дифракционной решетки и позволяет получить высокое качество спектра во всем рабочем спектральном диапазоне.

Дифрагированный пучок фокусируется в плоскости выходной щели 7 монохроматора, расположенной над входной щелью 5.

Сканирование осуществляется поворотом дифракционной решетки, при этом монохроматическое излучение различных длин волн проходит через выходную щель 7, линзу 8, контрольный или измеряемый образец, линзу 9 и с помощью поворотного зеркала 10 попадает на светочувствительный слой фотоэлемента 11 или 12.

Для уменьшения рассеянного света и срезания высших порядков дифракции в спектрофотометре используются два светофильтра: из стекла *ПС11* для работы в области спектра 230-450 нм и из стекла *ОС14* для работы в области спектра 600-1100 нм. Смена светофильтров производится автоматически.

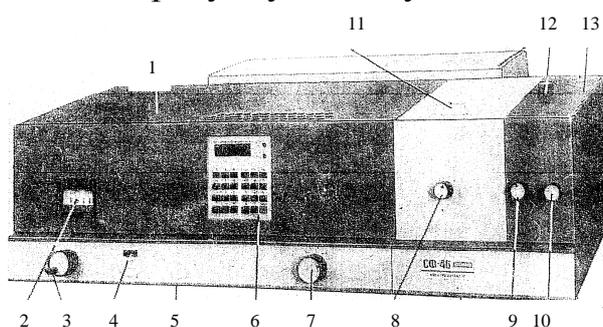
Линзы изготовлены из кварцевого стекла с высоким коэффициентом пропускания в ультрафиолетовой области спектра.

### **Порядок работы со спектрофотометром**

Внешний вид спектрофотометра СФ-46 показан на рис. 10. Спектральный диапазон измерений прибора составляет от 190 до 1100 нм.

Порядок работы на спектрофотометре сводится к следующему:

1. Включают прибор в сеть с помощью кнопки «сеть» 4 (рис. 8), расположенная над кнопкой лампа загорается и сигнализирует о включении прибора.
2. Прибор прогревают в течение 30 минут.
3. Ручкой 8 установить кювету с образцовым раствором. Кюветное отделение можно открывать только при закрытой шторке!
4. Рукояткой 3 установить требуемую длину волны в нм.



*Рис. 10 Внешний вид и устройство спектрофотометра СФ-46*

1 – монохроматор; 2 – отсчетное устройство установки длин волн; 3 – ручка установки длины волн; 4 – кнопка включения и выключения прибора; 5 – основание прибора; 6 – табло и кнопки управления микропроцессором; 7 – переключатель щели монохроматора; 8 – рукоятка перемещения каретки с образцами; 9 – рукоятка переключения шторки (закр. и откр.); 10 – рукоятка установки нуля; 11 – кюветное отделение; 12 – рукоятка переключения фотоэлементов; 13 – монохроматор.

5. Установить нужную лампу и фотоэлемент рукояткой 12 при этом шторка фотоэлемента должна быть закрытой (в спектрофотометре используется два источника сплошного спектра: дейтериевая лампа для работы в 190-350 нм и лампа накаливания 340-1100 нм) (рукоятка 9).

6. На панели управления микропроцессором нажать кнопку «пуск» после этого на табло должна высветиться мигающая запятая.

7. Нажать клавишу «Ш0» при этом определяется выходное напряжение при неосвещенном фотоэлементе. После нажатия клавиши «Ш0», появившееся на электронном табло значение должно быть в пределах 0,05-1,00, если значение выходит за рамки указанного диапазона необходимо ручкой 10 установить нуль.

8. Открыть фотоэлемент (рукояткой 9 перевести в положение «откр.») и нажать клавишу «К1», появившееся на электронном табло значение должно быть в пределах 0,50-5,00, если значение выходит за рамки указанного диапазона необходимо ручкой 7 установить значение, входящее в указанный интервал.

9. Нажать клавишу «D5» (клавиша измерения оптической плотности) появившееся на электронном табло значение должно соответствовать  $0,0 \pm 0,001$ . Если значение не соответствует нажать клавишу «К1» и снова «D5».

10. Ручкой 8 устанавливают кювету с исследуемым раствором и нажатием клавиши «D5» измеряют оптическую плотность, результаты записывают в журнал.

При определении оптической плотности растворов возможно работать как в разовом, так и в циклическом режиме, для этого нужно нажать соответственно клавиши Р или Ц. Свет индикационной лампы на блоке управления микропроцессором указывает на соответствующий режим.

При циклическом режиме вычисление и высвечивание измеряемых величин происходит каждые 5 сек. автоматически.

После работы прибор выключают из сети, вынимают кюветы, промывают их дистиллированной водой и высушивают.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Работа № 8 Колориметрическое определение фосфора по методу Чирикова

Фосфор извлекается из почвы 0,5 М раствором уксусной кислоты при отношении почвы к раствору 1:25 с последующим определением в вытяжке фосфора фотоэлектроколориметрически в виде комплексного соединения - молибденовой сини.

#### *Ход анализа*

Навеску почвы  $4 \pm 0,01$  г свободную от корешков растений просеянную через сито в 1 мм помещают в колбу емкостью 200-250 мл и приливают 100 мл 0,5 М уксусной кислоты. Колбу плотно закрывают пробкой и взбалтывают в течение 1 часа на ротаторе. После взбалтывания колбу оставляют на 18-20 ч. После отстаивания содержимое колбы фильтруют. Первые порции фильтрата отбрасывают. Если раствор получается мутным, его снова переносят на фильтр<sup>1</sup>.

В мерную колбу емкостью 100 мл берут 20 мл фильтрата, приливают дистиллированной воды до середины расширения колбы, добавляют 4 мл 2,5% раствора молибденовокислого аммония в серной кислоте, затем объем колбы доводят водой до метки. После этого в колбу вносят по 6 капель раствора  $\text{SnCl}_2$  (сверх метки колбы) перемешивают 3-4-х кратным перевертыванием колбы. Спустя 5-10 мин фотоколориметрируют (см. правила работы на фотоэлектроколориметре)  $\epsilon = 15000$  при  $\lambda = 725$  нм.

Для калибровки фотоэлектроколориметра из образцового раствора (концентрация 0,1 мг/мл  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) готовят рабочий эталонный раствор, разбавлением в 50 раз. Для

<sup>1</sup> В полученном фильтрате можно определить содержание обменного калия на пламенном фотометре

этого в мерную колбу емкостью 100 мл пипеткой приливают 2 мл образцового раствора и дистиллированной водой доводят объем до метки (до 100 мл). Полученный раствор имеет концентрацию 0,002 мг/мл  $P_2O_5$ .

Из рабочего эталонного раствора готовят серию (шкалу) рабочих образцовых растворов: в мерные колбы емкостью 100 мл приливают из бюретки указанные в табл. 6 количества рабочего раствора, разбавляют дистиллированной водой до середины расширения мерной колбы, добавляют 4 мл 2,5% молибденовокислого аммония, объем колбы доводят до 100 мл, прибавляют 6 капель раствора  $SnCl_2$  и фотоколориметрируют -  $\varepsilon = 15000$  при  $\lambda = 725$  нм.

Таблица 6. Приготовление серии образцовых растворов

	№ образцового раствора					
	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора, мл	2	4	5	10	20	50
Содержание фосфора мг/100 мл	0,004	0,008	0,01	0,02	0,04	0,1
Значения оптической плотности (D) растворов						

После просмотра образцовой шкалы строят калибровочный график: по оси ОХ откладывают концентрацию  $P_2O_5$  в мг/100 мл, а по ОУ – оптическую плотность этих растворов. По калибровочному графику находят неизвестную концентрацию фосфора в испытуемом растворе (см. рис. 1).

Содержание фосфора в почве рассчитывают по формуле:

$$P_2O_5 \left( \frac{\text{мг}}{100} \text{ г почвы} \right) = \frac{CV_0 100}{V_{ал} m}$$

где:  $C$  – концентрация  $P_2O_5$  в мг/100 мл, найденная по калибровочному графику;  $V_0$  – общий объем фильтрата;  $V_{ал}$  – объем фильтрата, взятый для определения;  $m$  – навеска почвы, г.

### Реактивы

- 0,5 М раствор уксусной кислоты: 300 мл ледяной уксусной кислоты смешивают с дистиллированной водой из расчета на 1 л раствора в мерной колбе. Нормальность приготовленного раствора проверяют титрованием раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Допустимым для анализа является раствор уксусной кислоты нормальностью от 0,49 до 0,51.
- Основной эталонный раствор с содержанием 0,1 мг  $P_2O_5$  в 1 мл: 0,1917 г  $KH_2PO_4$  растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе емкостью 1 л и доводят объем до метки, перемешивают.
- Раствор молибденовокислого аммония в 10 н  $H_2SO_4$ . Приготавливают 10 н раствор  $H_2SO_4$ : к 50 мл дистиллированной воды осторожно, при помешивании, приливают 28 мл  $H_2SO_4$  (пл. 1,84), охлаждают. Отдельно приготавливают водный раствор молибденовокислого аммония: 2,5 г  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  растворяют в 20 мл дистиллированной воды при нагревании до 60°C, если необходимо фильтруют, охлаждают до комнатной температуры. Вливают приготовленный раствор молибденовокислого аммония в раствор серной кислоты небольшими порциями. После ох-

- лаждения доводят общий объем раствора дистиллированной водой до 100 мл. Раствор устойчив, хранят в бутылки из темного стекла
4. Раствор двухлористого олова  $\text{SnCl}_2$  Берут 0,25 г двухлористого олова и растворяют на водяной бане в 10 мл 10% раствора  $\text{HCl}$ . Муть не мешает определению так как при взаимодействии с кислым раствором  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  муть исчезает. В работе используют свежеприготовленный раствор, готовя его непосредственно перед определением.

### **Работа № 9 Модифицированное определение содержания гумуса в почве по методу И.В. Тюрина со спектрофотометрическим окончанием**

В почве углерод содержится главным образом в составе гумуса, а также органических остатков. Много углерода может находиться в составе карбонатов. Содержание углерода в почве колеблется от долей процента в бедных органическим веществом песчаных почвах, до 3-5 и даже 10% в богатых гумусом черноземах (в торфянистых и торфяных горизонтах до десятков процентов). Значительная часть почв, используемых в земледелии, нуждается во внесении углерода в виде органического вещества.

Органическое вещество почв - это совокупность живой биомассы и органических остатков растений, животных, микроорганизмов, продуктов их метаболизма и специфических новообразованных органических веществ почвы - гумуса. В органическом веществе почв всегда присутствует какое-то количество остатков отмерших организмов, находящихся на разных стадиях разложения, живые клетки микроорганизмов, почвенная фауна.

#### ***Принцип метода***

Метод основан на окислении органического углерода почвы бихроматом калия при нагревании на водяной бане, реакция протекает по схеме:



В результате происходит окисления органического вещества и восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  до  $\text{Cr}^{3+}$ . Образовавшийся ион  $\text{Cr}^{3+}$  определяют на спектрофотометре.

#### ***Ход анализа***

Отбирают навеску почвы 0,1-0,4±0,01 г лишенной корешков растений, размолотой и пропущенной через сито с диаметром отверстий 0,25 мм. Размер навески определяют, исходя из предполагаемого содержания гумуса в почве, ориентируясь по ее окраске. Для почв с содержанием гумуса 7-10 % берут около 0,1 г, при содержании 4-7 % гумуса - 0,2 г, при 2-4 % гумуса - 0,3 г и при 1-2% гумуса - 0,4 г.

Навески помещают в пробирки емкостью 50 мл, установленные в штативы. Приливают к навескам по 10 мл 0,4 н. раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и перемешивают почву с раствором стеклянными палочками. Одновременно в 10 пустых пробирок наливают по 10 мл 0,4 н. раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  для приготовления шкалы образцовых растворов.

Штативы с пробирками для шкалы погружают в кипящую водяную баню ровно на 1 ч. Время учитывают с момента закипания воды после погружения в нее пробирок. Глубина погружения пробирок должна быть такой, чтобы уровень хромовой смеси в пробирках был примерно на 3 см ниже уровня воды в бане. Во время выдерживания пробирок в бане их содержимое 2 раза переме-

шивают стеклянными палочками. Через 1 ч штативы с пробирками вынимают из бани и погружают в ванну с холодной водой.

После охлаждения в пробирки с навесками почв дозируют до 40 мл дистиллированной воды, вынимают стеклянные палочки и тщательно перемешивают суспензию пробулькиванием воздуха с помощью резиновой груши, затем пробирки в вертикальном положении оставляют до следующего дня для оседания почвенных частиц и просветления растворов. Если через сутки растворы дают опалесценцию, их фотоколориметрируют после двухсуточного отстаивания. На следующий день в пробирки шкалы приливают следующие количества соли Мора: 0,1; 3,5; 7,9; 11; 13; 15 мл. Затем в пробирки прибавляют дистиллированную воду до объема 50 мл и перемешивают пробулькиванием воздуха.

Испытуемые растворы и растворы шкалы колориметрируют при  $\lambda = 590$  нм на спектрофотометре (см. порядок работы со спектрофотометром).

Содержание гумуса в анализируемых почвах находят по калибровочному графику, используя для пересчета приведенную ниже формулу. Калибровочный график строят, откладывая по оси абсцисс объемы соли Мора (в мл), взятые для приготовления образцовых растворов, а по оси ординат - их оптическую плотность. Можно строить график по процентному содержанию гумуса в шкале.

$$\text{гумус \%} = \frac{a \times n \times 0.003 \times 1.724 \times 100}{m} = \frac{a \times n \times 0.0052 \times 100}{m}$$

где:  $a$  - количество соли Мора, найденное по калибровочному графику, мл;  $n$  - нормальность соли Мора;  $m$  - навеска почвы, г;  $0,003$  - коэффициент для перевода мг-экв. в г углерода;  $1,724$  - коэффициент пересчета углерода на гумус;  $100$  - коэффициент для перевода в проценты.

Если, например, для определения гумуса брали навеску почвы, 0,1 г, а нормальность соли Мора точно 0,2, то шкала образцовых растворов соответствует следующим содержаниям гумуса в почве:

мл соли Мора	0	1	3	5	7	9	11	13	15
% гумуса	0	1,04	3,12	5,20	6,24	7,28	9,36	11,44	15,60

### **Реактивы**

- 0,4 н раствор  $K_2Cr_2O_7$  в разбавленной 1:1 серной кислоте. В 500 мл дистиллированной воды (можно с подогревом) растворяют 40 г бихромата калия, раствор фильтруют, разбавляют дистиллированной водой до 1 л и помещают в термостойкую колбу вместимостью 3-5 л. В раствор по стенке колбы небольшими порциями при осторожном перемешивании приливают 1 л  $H_2SO_4$  (пл. 1,84). Работу проводят в вытяжном шкафу, в защитных очках, так как при добавлении  $H_2SO_4$  (пл. 1,84) приготавливаемый раствор сильно разогревается, что может привести к растрескиванию колбы и выбросу содержимого. После охлаждения раствор переливают в бутылки с притертой пробкой.
- 0,2 н раствор соли Мора. В 600 мл 1 н  $H_2SO_4$  растворяют 80 г соли Мора  $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ , фильтруют и добавляют дистиллированной воды до метки (раствор должен содержать не менее 20 мл  $H_2SO_4$  (пл. 1,84) на 1 л раствора). Раствор хранят в темной таре с хорошо притертой пробкой. Каждый раз перед титрованием раствор необходимо перемешивать.

### **Определение нормальности соли Мора**

Раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  свойственно изменять свою нормальность из-за взаимодействия с кислородом воздуха. Это может сильно повлиять на результаты анализа. Поэтому обязательно перед каждым определением следует проверять нормальность раствора соли Мора. Нормальность определяют следующим образом: в коническую колбу емкостью 250 мл из бюретки приливают 10 мл раствора соли Мора, пипеткой с грушей приливают 1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (пл. 1,84), прибавляют пипеткой 50 мл дистиллированной воды и титруют в трехкратной повторности 0,1 н раствором  $\text{KMnO}_4$  (готовят из фиксаля) до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Нормальность соли Мора устанавливают по формуле:

$$N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1}$$

где:  $N_1$  – нормальность соли Мора;  $V_1$  – объем раствора соли Мора, взятый для титрования, мл;  $N_2$  – нормальность раствора  $\text{KMnO}_4$ ;  $V_2$  – объем раствора  $\text{KMnO}_4$ , пошедшего на титрование, мл.

### **Спектрофотометрическое исследование гумусовых кислот**

Гумусовые вещества характеризуются интенсивным поглощением электромагнитных колебаний в ультрафиолетовой области. С увеличением длины волны поглощение монотонно убывает, приближаясь в области 750 нм к минимальному значению. Специфических полос поглощения (максимумов) в спектре гумусовых веществ нет. Это лишает спектры поглощения гумусовых веществ в ультрафиолетовой и видимой областях специфичности и делает их малопригодными для изучения химических свойств и структуры вещества. Однако интенсивность поглощения света гумусовыми веществами (коэффициенты экстинкции) хорошо увязывается с генетическими особенностями почв, что позволяет использовать спектрофотометрические методы при диагностике гуминовых кислот и фульвокислот и при сравнительной характеристике гумусовых веществ различного происхождения.

При изучении спектров поглощения гумусовых кислот важное значение имеют распределение оптических плотностей по длинам воли и абсолютная интенсивность светопоглощения. Максимальные значения  $E$ -величин гуминовых кислот находятся в области 200-210 нм. Величина  $E_{210}$  превышает значение  $E_{450}$  в шесть и более раз. Высокие значения  $E$  позволяют считать, что окраска гуминовых кислот, очевидно, обусловлена системой сопряженных двойных связей в сочетании с кислородсодержащими хромофорными группами. Система сопряжения не распространяется, видимо, на всю частицу гуминовой кислоты (средневесовая молекулярная масса которой 50000-70000), но ограничивается отдельными изолированными фрагментами. Каждая частица гуминовой кислоты может содержать несколько таких участков, которые ведут себя независимо по отношению к электромагнитным колебаниям. Благодаря этому спектр гуминовой кислоты является суммой абсорбционных кривых изолированных участков.

Растворы гумусовых веществ подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера при всех значениях длин воли до абсолютных величин оптической плотности 1,0-1,2. Отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера при высоких концентрациях вещества обусловлено рассеянием света. Для количественной оценки интенсивно-

сти светопоглощения (окраски) гумусовых веществ используют запись закона Бугера-Ламберта-Бера в следующем выражении:

$$D = E_{1 \text{ см}}^{\text{ГК}(\text{ФК})} Cl$$

где:  $E_{1 \text{ см}}^{\text{ГК}(\text{ФК})}$  -  $E$ -величина. Размерность ее зависит от выбранной концентрации гуминовой или фульвокислоты.

По смыслу определения  $E$ -величины молярный коэффициент погашения равен  $E$ -величине ( $E^{\text{ГК}(\text{ФК})}$ ) умноженной на молекулярную массу:

$\varepsilon_{\lambda} = E^{\text{ГК}(\text{ФК})} M_{\omega}$ , если  $E$ -величина выражена в расчете на концентрацию 1 г/л.

Если  $E$ -величина рассчитана на концентрацию гуминовой кислоты, равную 0,001%, тогда  $\varepsilon_{\lambda} = 100E^{\text{ГК}} M_{\omega}$ . Исходя из этого величину  $E^{\text{ГК}}$  можно рассматривать как условный коэффициент погашения, рассчитанный на условную единицу молекулярной массы.

Распределение величин оптических плотностей по длинам волн характеризуют коэффициентами цветности или крутизной спектрофотометрической кривой. Коэффициентами цветности называют отношение величин  $E_{465}:E_{650}$ . Коэффициенты цветности как  $E$ -величины характеризуют природу гумусовых веществ, но этот показатель значительно менее надежен, чем  $E$ -величины.

## Работа № 10 Спектрофотометрическое определение оптической плотности гуминовых кислот в 0.1 н вытяжке NaOH

### Вытяжка 0,1 н NaOH

В вытяжку (0,1 н NaOH) переходит фракция бурых гуминовых кислот (БГК), свободных и связанных с подвижными полуторными ( $R_2O_3$ ) оксидами.

Из образца почвы лишено корешков растений и пропущенного через сито с диаметром отверстий 1 мм, в конические колбочки емкостью 300-400 мл берут навески от 2,5 до  $20 \pm 0,1$  г в зависимости от предполагаемого общего содержания в почве гумуса. Рекомендуется придерживаться следующих навесок:

Навеска почвы для анализа, г	Предполагаемое содержание гумуса, %
2,5-5	Более 10
5-10	10-3
10-15	3-0,5
20	Менее 0,5

К навескам приливают из мерной колбы (точно) по 200 мл 0,1 н. раствора NaOH, почву хорошо перемешивают с растворителем и оставляют до следующего дня (20-24 ч). В течение рабочего дня содержимое колб время от времени перемешивают. Чтобы изолировать раствор NaOH от  $CO_2$  воздуха (во избежание образования соды и растворения гуматов кальция), необходимо колбы плотно закрыть резиновыми пробками.

На следующий день в колбы прибавляют пипеткой (точно) 50 мл насыщенного раствора  $Na_2SO_4$  (1/4 объема жидкости) для коагуляции илистых частиц и ускорения

фильтрации, хорошо перемешивают растворы, оставляют колбы в покое на 10-15 мин, снова перемешивают непосредственно перед фильтрацией и фильтруют в колбу емкостью 500 мл через бумажный (простой, нескладчатый) фильтр диаметром 15-17 см. При фильтрации, особенно в самом начале, необходимо перенести на фильтр раствор вместе с почвой, чтобы заполнить поры фильтра почвенными частицами. Если первые порции фильтрата получаются мутными, их снова выливают на фильтр, добиваясь абсолютной прозрачности раствора. Остаток почвы на фильтре и в колбах не промывают, а выбрасывают, так как в дальнейший анализ он не идет.

### **Определение оптической плотности**

Щелочную вытяжку доводят до объема 500 мл (раствором 0,1 н NaOH) в мерной колбе и хорошо перемешивают. В отдельных порциях ее определяют содержание органического углерода по И.В. Тюрину. Одновременно вычисляют индекс ( $E_C^{мг/мл}$ ) оптической плотности ГК (Плотникова, Пономарева, 1967). Этот индекс колеблется в разных почвах от нескольких до 30 ед. и является дополнительным очень ярким показателем качества гумусовых веществ. Его определение несложно, так как не требует предварительного выравнивания концентрации С в анализируемых растворах, и делается очень быстро в тех самых растворах, которые получают в ходе фракционирования гумуса.

Для этой цели используют раствор ГК в 0,1 н NaOH (рН 12-13. Обычно такая вытяжка имеет этот диапазон рН). В принципе можно определить  $E_C^{мг/мл}$  в любом растворе гумусовых веществ после доведения его рН до 12-13. Оптическую плотность ( $D_{430}$ ) измеряют на фотоэлектроколориметре ФЭК-М или спектрофотометре СФ с синим светофильтром при длине волны 430 нм и толщине просматриваемого слоя в 1 см.  $E_C^{мг/мл}$  получают путем арифметического деления показателя экстинкции на содержание в растворе органического углерода (в мг/мл, необходимо перевести из % С). В качестве стандартного раствора используют 0,1 н NaOH (по этому раствору настраивают прибор).

### **Определение углерода в щелочной вытяжке 0.1 н NaOH**

В конические колбочки емкостью 100 мл берут от 10 до 50 мл вытяжки в зависимости от густоты ее окраски (чем слабее окрашен раствор, тем больше нужно взять вытяжки), прибавляют очень немного, на кончике тонкого шпателя, прокаленной пемзы или прокаленной лёссовой почвы или кремневки и выпаривают содержимое колбочек на кипящей водяной бане или этернитовой плитке. В последнем случае не нужно сильно кипятить вытяжки и лучше выпаривать их не совсем досуха, чтобы избежать разложения при высокой температуре некоторых органических веществ и растрескивания колб от перегрева в сухом состоянии. Окончательно остаток на дне колбочек досушивают на водяной бане или в сушильном шкафу при температуре 80-90°, высушивание можно проводить и на воздухе (по времени дольше). Органический углерод в сухих остатках определяют по методу И.В. Тюрина.

К сухому остатку из бюретки со стеклянным краном приливают по 10 мл 0,4 н раствора  $K_2Cr_2O_7$  в разбавленной (1:1) серной кислоте. Объем раствора бихромата калия отмеряют с большой точностью, так как о количестве углерода в почве судят по уменьшению содержания  $Cr_2O_7^{2-}$  в результате взаимодействия раствора с почвой. Объем раствора отмеряют бюреткой, каждый раз от нулевого деления, жидкость спускают с одинаковой скоростью по каплям. Раствор обладает высокой вязкостью, поэтому разная скорость вытекания из бюретки может привести к заметной разнице в объемах.

Осторожно круговыми движениями распределяют почву по дну колбы, вставляют в колбы маленькие воронки и ставят на нагретую электрическую плитку с асбестовой сеткой. Воронки предохраняют жидкость от разбрызгивания и испарения во время кипения, так как на их поверхности конденсируются водяные пары. В противном случае может произойти увеличение концентрации серной кислоты в растворе. Установлено, что пятиминутное кипячение не изменяет концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . При увеличении концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе и повышении температуры кипения наблюдается разложение дихромата калия.

При нагревании колб сначала выделяются очень маленькие пузырьки диоксида углерода, затем жидкость закипает. Начало кипения устанавливают по более крупному размеру образующихся пузырьков. Кипячение продолжают 5 минут (точно!). Кипячение должно быть умеренное, без обильного выделения пара.

В результате взаимодействия органического вещества почв с бихроматом калия *оранжево-красная* окраска раствора переходит в *зеленовато-бурую*. Если при кипячении раствор становится зеленым, значит, в колбе отсутствует избыток  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и анализ следует повторить, уменьшив количество взятой вытяжки или увеличив количество раствора дихромата калия.

Колбы охлаждают и из промывалки водой (10-20 мм) споласкивают горло колбы и воронку. Затем в колбы добавляют по 5 капель 0,2 % раствора фенилантропиновой кислоты и титруют 0,2 н раствором соли Мора до перехода буро-вишневой окраски в зеленую (*при недостатке индикатора конец титрования установить трудно*).

Для установления объема 0,2 н раствора  $\text{FeSO}_4$ , который идет на титрование  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , прибавленного к навеске почвы для окисления гумуса, проводят контрольный опыт. Для этого в колбу помещают прокаленную пемзу, не содержащую гумуса, затем приливают 10 мл 0,4 н.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и выполняют опыт, также как с щелочной вытяжкой.

Концентрацию раствора соли Мора устанавливают *каждый раз в день проведения опыта*, так как титр раствора неустойчив.

По результатам титрования проводят расчет содержания углерода в почве:

$$\frac{(V_1 - V_2) \times H \times 100 \times M_3}{m} \times K_w = C\%$$

где:  $V_1$  – количество соли  $\text{FeSO}_4$ , пошедшее на холостое титрование избытка 10 мл хромовой смеси, мл;  $V_2$  – объем раствора  $\text{FeSO}_4$ , пошедшего на опытное титрование, мл;  $H$  – молярная концентрация эквивалентов сульфата железа ( $\text{FeSO}_4$ ), ммоль/мл;  $m$  – навеска почвы, г;  $M_3$  – молярная масса эквивалента углерода (0,003 г/ммоль);  $K_w$  – коэффициент гигроскопичности ( $K_w > 1$ ).

Для того чтобы учесть количество сернокислого раствора дихромата калия, разложившегося при кипячении, проводят контрольный опыт и устанавливают объем раствора  $\text{FeSO}_4$ , который идет на титрование взятого для анализа объема раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . По результатам этого титрования можно рассчитать молярную концентрацию эквивалентов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Титрование проводят после кипячения раствора дихромата калия с прокаленной пемзой. Пемза необходима, чтобы кипячение было равномерным. Для получения точных результатов это определение нужно проводить в двух повторностях.

### ***Вычисление коэффициента цветности растворов ГК***

Для определения этого показателя измеряют оптические плотности  $D_{465}$  и  $D_{450}$  щелочного раствора ГК на спектрофотометре при толщине просматриваемого слоя  $l$  см. Коэффициент цветности раствора ГК рассчитывают делением показателя  $D_{465}$  на  $D_{450}$ . В принципе можно рассчитать и величины  $E_C^{мг/мл}$  при данных длинах волн.

### ***Построение графиков спектров поглощения гуминовых кислот***

На оси ОУ откладывают величину оптической плотности, а на оси ОХ длину волны в нм (в нашем случае график строится при 430, 450 и 465 нм).

### ***Реактивы***

1. 0,1 н. раствор NaOH: 4 г NaOH растворяют в 1 л дистиллированной воды или готовят из фиксаля.
2. 0,2 % раствор фенилантраниловой кислоты ( $C_{12}H_{11}O_2N$ ) в 0,2% растворе  $Na_2CO_3$ . Отвешивают 0,2 г фенилантраниловой кислоты и растворяют в 100 мл 0,2 % растворе  $Na_2CO_3$ . Для лучшего смачивания рекомендуется перед растворением порошок кислоты смочить в фарфоровой чашке с несколькими мл 0,2 % раствора  $Na_2CO_3$ , перемешивая стеклянной палочкой. А затем добавить остальное количество  $Na_2CO_3$ , тщательно перемешивая.

## **Работа № 11 Спектрофотометрическое определение оптической плотности гуминовых кислот в щелочной вытяжке после декальцирования почвы**

### ***Декальцирование почвы***

Из воздушно-сухого образца почвы отбирают корни и другие органические включения. Образец размельчают и просеивают через сито с отверстиями диаметром в 1 мм.

Подготовленную почву в количестве  $10-50 \pm 0,1$  г помещают в химический стакан и заливают 0,05 н  $H_2SO_4$  из расчета 80-100 мл кислоты на 10 г почвы. Вскипающие почвы предварительно обрабатывают 10%-ной HCl до полного разрушения карбонатов, а затем уже начинают декальцирование. Почву, залитую кислотой, перемешивают и дают хорошо отстояться, затем декантируют прозрачную надосадочную жидкость и снова заливают тем же количеством 0,05 н  $H_2SO_4$ . Декальцирование продолжают до потери реакции на кальций с хромогеном черным. Декальцинат отбрасывают.

### ***Выделение гумусовых веществ и измерение оптической плотности***

Декальцированную почву промывают водой и заливают 100 мл 0,1 н. NaOH. Суспензию перемешивают и оставляют для настаивания на 3-4 ч. Затем в стакан добавляют 50 г кристаллического  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  и перемешивают до полного растворения соли. После осаждения минеральных коллоидов отстоявшийся окрашенный раствор фильтруют через рыхлый складчатый фильтр (чтобы фильтр не прорвался, в воронку вкладывают плотный фильтр малого диаметра). Фильтрат должен быть прозрачным; если необходимо, раствор перефильтровывают несколько раз через тот же фильтр или прибегают к центрифугированию.

К остатку почвы снова приливают 0,1 н NaOH и тем же способом продолжают извлечение гумусовых веществ из почвы до тех пор, пока раствор над почвой не станет лишь слабоокрашенным. Темноокрашенные фильтраты объединяют и осаждают гуминовую кислоту. Для этого в раствор добавляют 0,5-0,7 мл концентрированной  $H_2SO_4$  и перемешивают, а затем добавляют ту же кислоту

по каплям до кислотности раствора рН 2-3 (проверяют индикаторной бумагой или потенциометрически).

Гуминовая кислота коагулирует и выпадает в осадок. Осадку дают осесть на дно сосуда, а затем надосадочную жидкость сливают на фильтр, не взмучивая осадка. Осадок в стакане промывают 2-3 раза водой, подкисленной  $H_2SO_4$  до рН 2-3. Промывную жидкость сливают на фильтр и присоединяют к основному фильтрату. В осадке остается гуминовая кислота, а в фильтрате - фульвокислоты. Осадок гуминовой кислоты промывают несколько раз дистиллированной водой, если при этом начинается пептизация осадка, то промывание прекращают.

Осадок гуминовой кислоты растворяют в небольшом объеме 0,1 н. NaOH, раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки водой. В аликвоте измеряют оптическую плотность или снимают спектр поглощения раствора гумата.

Кислый фильтрат, содержащий фульвокислоты, нейтрализуют и упаривают (без кипячения) на песчаной бане. При упаривании недопустимо появление осадка, если он появляется, то упаривание прекращают. Упаренный раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят рН до 11-12 и измеряют оптическую плотность (или снимают спектр поглощения) раствора фульвата натрия.

Оптическую плотность ( $D_{430}$ ) измеряют спектрофотометрически при длине волны 430 нм и толщине просматриваемого слоя (кюветы) в 1 см. В растворе можно определить и коэффициент цветности (см. предыдущую работу).

#### **Реактивы**

1. 10% раствор HCl: 236,8 мл раствора HCl (пл. 1,19) небольшими порциями в вытяжном шкафу вливают через воронку в литровую колбу наполненную на  $\frac{1}{2}$  часть дистиллированной воды, затем раствор доводят водой до метки и перемешивают.
2. 0,05 н. раствор  $H_2SO_4$ : наполняют литровую колбу на  $\frac{1}{2}$  часть дистиллированной воды и осторожно добавляют 1,4 мл  $H_2SO_4$  (d 1,84) перемешивают и доводят водой до метки. Раствор можно приготовить и из фиксанала.

## **ПЛАМЕННО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ**

### **Происхождение спектров и интенсивность спектральных линий**

Пламенно-фотометрический метод определения металлов основан на эмиссии светового излучения атомами в пламени газовой горелки, в которую поступает аэрозоль, состоящий из мельчайших капелек анализируемого раствора в смеси с окислителем и горючим газом. Под действием высоких температур атомы химических элементов излучают свет определенной длины волны. С помощью монохроматора можно выделить излучение, испускаемое атомами определяемого элемента. Интенсивность этого излучения пропорциональна концентрации элемента в растворе.

В методическом отношении эмиссионный спектральный анализ состоит из следующих трех основных, связанных между собой процессов и операций:

1. Возбуждение спектров при сжигании некоторого количества исследуемого вещества в пламени. При сжигании проб происходит испарение, молекулярные со-

единения обычно диссоциируют на атомы, которые возбуждаются и дают свечение.

2. Разложение сложного излучения возбужденных атомов в спектр с помощью спектрального прибора, который пространственно разделяет монохроматические составляющие (спектральные линии) и располагает их в упорядоченную систему по длинам волн (спектр).

*Под спектральной линией* понимают монохроматическое излучение света, соответствующее одному определенному переходу электрона в атоме из квантового состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией.

Полный набор упорядоченного расположения по длинам волн спектральных линий, возникающих в условиях данного способа возбуждения, составляет *спектр вещества*.

3. Регистрация спектра.

### ***Происхождение спектров***

Атомы (ионы) всех элементов могут находиться в нормальном (основном) и возбужденном состояниях. В нормальном состоянии атомы обладают минимальной энергией  $E_0$  и в этом случае не излучают. Поглощение и излучение световой энергии обусловлены переходом атомов из нормального состояния в возбужденное и обратно. Возбуждение атомов можно осуществить различными способами:

1. Быстролетающие электрон, ион, атом, молекула при столкновении (или в результате действия электрического поля) передают частице вещества энергию, которая трансформируется в энергию возбуждения атомов, ионов, молекул и, далее, в квант излучаемой ею световой энергии.
2. Возбужденный атом или ион при столкновении или взаимодействии с невозбужденными частицами вещества может передать им свою энергию.
3. Путем поглощения квантов лучистой энергией.
4. Химическая энергия реакций служит в ряде случаев причиной возбуждения атомов и ионов, молекул вещества и излучения света.

Возбужденный атом по истечении некоторого времени (порядка  $10^{-8}$  с) самостоятельно (спонтанно) возвращается в нормальное или какое-либо промежуточное возбужденное состояние. Освобождающаяся при таком переходе энергия излучается в виде кванта  $h\nu$  и наблюдается в виде одной спектральной линии с длиной волны  $\lambda$ . Длина волны измеряется в ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ ) или в нанометрах.

Число возможных энергетических переходов, соответственно и число спектральных линий в спектре зависит от строения атома каждого элемента. Спектры сложных веществ, к которым принадлежат и почвы, состоящие из атомов многих элементов, представляют собой сумму спектров этих элементов.

### ***Интенсивность спектральных линий***

Температура источника возбуждения (пламени) определяет соотношение интенсивностей отдельных линий и весь спектр в целом.

С увеличением температуры число возбужденных атомов быстро растет, количество переходов, совершаемых в единицу времени, увеличивается, и интенсивность излучения данной линии спектра также возрастает.

Поэтому повышение температуры значительно увеличивает чувствительность метода, однако роль температурного фактора весьма ограничена, так как с повы-

шением температуры усложняется спектр, а при использовании атомных линий чувствительность может даже понизиться вследствие ионизации атомов.

Чем меньше энергия, затрачиваемая на возбуждение атома до нужного уровня, тем легче совершаются электронные переходы и тем выше интенсивность излучения. Энергию, которую нужно затратить для перемещения валентного электрона с нормального уровня на более высокий уровень, называют потенциалом возбуждения и выражают в электрон-вольтах. Потенциалы возбуждения различных элементов находятся в пределах 1,5—20 эВ. Наименьшие потенциалы возбуждения имеют щелочные элементы, наибольшие - инертные газы.

### **Пламя как источник возбуждения**

От применяемого источника возбуждения, режима его работы в значительной степени зависят число определяемых элементов, точность, чувствительность и скорость определения элементов. Н. Лундегард впервые применил пламя к анализу почв, вытяжек растений и природных вод на содержание натрия, калия, кальция, магния и железа.

Для получения пламени используют *горючий газ* и *окислитель*. Горючим газом могут служить водород, пропан, бутан, ацетилен, окислителем - чаще всего воздух или кислород. Можно также применять пламена, получаемые сжиганием паров горючих жидкостей.

Возбуждение спектров в пламени носит в основном термический характер. Температура пламени непостоянна в разных зонах. Четкое разделение пламени на зоны характерно только для ламинарного (спокойно горящего) пламени.

Меняя температуру пламени в широких пределах, удается подобрать условия возбуждения так, что в спектре будут преобладать аналитические линии элементов, на которые не накладывается спектр основного компонента, не возбуждающегося в пламени.

Наибольшую чувствительность определения элементов можно получить в участке пламени, расположенном непосредственно под внутренним конусом.

Существенным для получения стабильных и воспроизводимых условий возбуждения спектра при работе с пламенем является поддержание постоянства давления горючего газа или окислителя и объема горючей смеси.

Анализируемое вещество обычно вводится в пламя в виде растворов. Для равномерного введения раствора в зону пламени применяются специальные распылители, действие которых основано на всасывании жидкости и распылении ее струей газового потока. Почвы можно вводить в пламя в виде мелко измельченных порошков или суспензий, вдувая их с помощью специальных приспособлений.

Метод пламенной фотометрии применяется, в основном, для определения щелочных и щелочноземельных элементов. Для определения калия, натрия, лития, рубидия, цезия можно использовать низкотемпературное пламя пропан-воздух (1500-1920°C). Определение остальных щелочных и щелочноземельных элементов (кальций, магний, барий, стронций), характеризующихся более высокой энергией возбуждения, возможно при использовании высокотемпературных пламен (пламя ацетилен-воздух – 2200-2300°C; пламя ацетилен-оксид азота 2700-2950°C).

В зависимости от уровня концентрации щелочные металлы в почвах подразделяются на *макроэлементы* - натрий, калий и *микроэлементы* - литий, рубидий

и цезий. Содержание щелочных макроэлементов превышает концентрацию микроэлементов почти в 1000 раз. Микроэлементы не оказывают влияния на определение натрия и калия в почвах, в то время как макроэлементы могут существенно повлиять на определение лития, рубидия, цезия, как правило, завышая результаты анализа. Определение этих элементов требует применения специальных методов.

Содержание и соотношение натрия и калия в почвах, как правило, колеблются в узком интервале, поэтому их взаимное влияние на точность определения не может иметь существенного значения.

При определении натрия и калия в почвах выгодно использовать низкотемпературное пламя, поскольку при этом снижаются помехи, вызываемые щелочноземельными элементами, в первую очередь кальцием. Наличие в растворе кальция может существенно влиять на точность определения натрия и калия в воздушно-ацетиленовом пламени, особенно при анализе карбонатных почв. В воздушно-ацетиленовом пламени натрий и калий дают по несколько линий, различающихся по чувствительности, но наибольшая чувствительность свойственна калию по линии 766,5-769,9 нм (чувствительность 0,01 мкг/мл) и Na - 589,6-589,0 нм (чувствительность 0,0002 мкг/мл). Литий, рубидий и цезий определяют с применением воздушно-пропанового или воздушно-ацетиленового пламени по линиям: Li - 670,8 нм, Rb - 789,0 нм, Cs - 852,1 нм, чувствительность определения их соответственно равна 0,001, 0,01 и 0,1 мкг/мл.

### **Достоинства и недостатки пламенно-фотометрического метода**

*Недостатком пламенно-фотометрического метода* является значительное наложение друг на друга соседних линий спектра, принадлежащих разным химическим элементам, приводящее к влиянию на концентрацию определяемого элемента других элементов, находящихся в анализируемом растворе. Следствием этого является не всегда достаточная точность и селективность анализа. При работе на пламенных фотометрах для определения щелочных элементов обычно используют низкотемпературное пламя пропан-воздух, в котором условия возбуждения атомов анализируемых элементов сильно зависят от состава анализируемого раствора (*матричный эффект*).

По этим причинам в настоящее время пламенные фотометры постепенно выходят из употребления, а определение щелочных металлов проводят, например, на атомно-абсорбционных спектрофотометрах, которые могут работать в эмиссионном режиме. Однако пламенно-фотометрический метод по-прежнему является наиболее удобным и часто применяемым в химическом анализе почв методом определения содержания натрия и калия.

*Достоинства метода фотометрии пламени* - простые и дешевые приборы, высокие производительность и чувствительность определения щелочных элементов.

### **Устройство пламенного фотометра и правила работы с ним**

Для анализа используют пламенные фотометры, состоящие из горелки с распылителем, монохроматора (как правило, светофильтров), регистрирующей системы (фотоумножитель, усилитель, индикатор) (рис. 11). В почвенно-химических

исследованиях наиболее широкое распространение получили отечественные пламенные фотометры ПФМ и приборы фирмы «Carl Zeiss» Флафо-4.

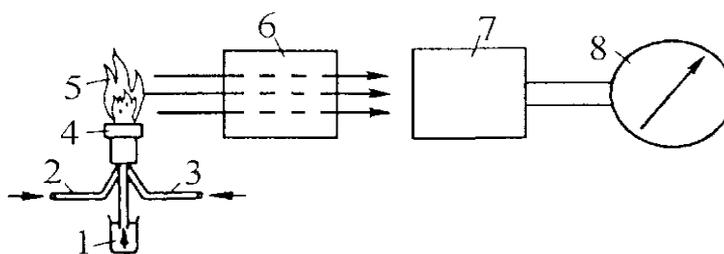


Рис. 11 Принципиальная схема эмиссионного пламенного фотометра

1 – анализируемая проба (раствор); 2 – подача газа; 3 – подача воздуха; 4 – горелка распылитель; 5 – пламя; 6 – монохроматор; 7 – фотоумножитель; 8 – усилитель сигнала и регистрирующий прибор (миллиамперметр).

Фотоэлектрический пламенный фотометр ПФМ (рис. 12) предназначен для пламенно-фотометрического количественного определения щелочных и щелочноземельных элементов в пламени пропан-воздух или ацетилен-воздух.

Перед проведением измерений необходимо следующее:

- 1) Включить прибор в сеть и дать ему прогреться.
- 2) Включить компрессор и рукояткой вентиля «Воздух» установить по манометру давление воздуха в пределах 0,2-0,4 атм (20-40 кПа).

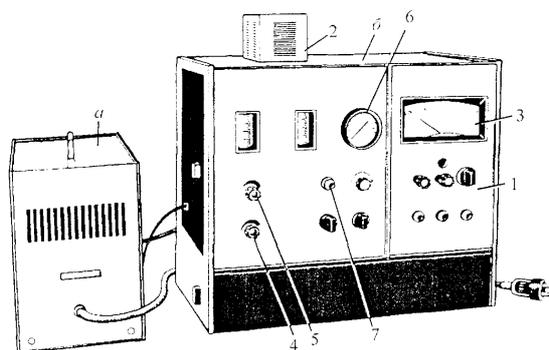


Рис. 12 Пламенный фотометр ПФМ

А – блок питания; Б - блок фотометра; 1 – монохроматор усилитель; 2 – горелка; 3 – миллиамперметр; 4 – регулятор давления воздуха; 5 – регулятор давления газа; 6 – газовый манометр; 7 – ручка установки светофильтра.

3) Перед подачей газа (пропана или ацетилена) в горелку необходимо проверить исправность зажигания - при нажатии кнопки «Зажигание» через смотровое окно наблюдают проскакивание искры.

4) Для подачи газа открывают вентиль на баллоне с газом, а затем вентилем фотометра «Газ» плавно увеличивают подачу горючего газа, контролируя его давление по манометру. Рабочее давление пропана должно составлять 40-80 мм, а давление ацетилена - 100-200 мм водного столба. Если давление газа достигает указанной величины, нажимают на кнопку «Поджиг пламени» до воспламенения горючей смеси.

5) Регулируя подачу газа и воздуха, добиваются устойчивого горения пламени. При этом внешний конус пламени должен быть светло-голубым и иметь резкие контуры. Выбранный режим работы горелки (давление газа и воздуха) записы-

вают в журнал и при повторном включении прибора устанавливают такое же давление.

б) В зависимости от особенностей используемого прибора, в оптическую систему вводят светофильтр, соответствующий определяемому элементу или настраивают монохроматор на нужную длину волны.

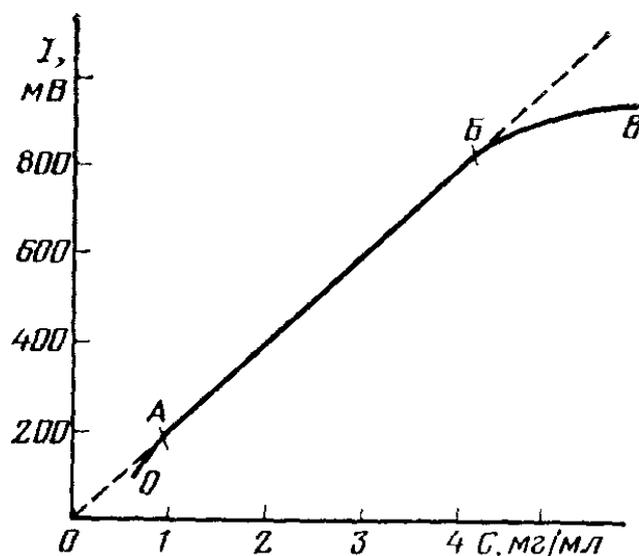


Рис. 13 Калибровочный график зависимости интенсивности излучения (I) от концентрации (C) 0-A — зона влияния ионизации; A-B — рабочая зона; B-B — зона влияния самопоглощения.

7) Определение концентраций исследуемых элементов следует начинать с построения калибровочного графика для каждого элемента по стандартным растворам известной концентрации.

#### **Построение калибровочного графика**

Готовят серию стандартных растворов с увеличивающейся точно известной концентрацией элемента, охватывающей концентрацию его в анализируемых образцах. По составу стандартные растворы должны быть по возможности ближе к анализируемым растворам. Так, если определяют содержание обменного калия после извлечения его из почвы 1 н. раствором ацетата аммония, то и стандартные растворы соли калия готовят на растворе такой же концентрации, а не на воде.

Наливают в стаканчик прибора наиболее концентрированный стандартный раствор приготовленной серии, погружают в него всасывающую трубку и, увеличивая отверстия диафрагмы или переключая микроамперметр на более высокую чувствительность, добиваются, чтобы стрелка микроамперметра отклонялась на 40...50 делений. Затем вводят в пламя через распылитель дистиллированную воду и ручками грубой и точной регулировки устанавливают стрелку микроамперметра точно на нуль.

Стандартные растворы вводят в распылитель пламенного фотометра в порядке возрастания концентрации определяемого элемента, а потом еще раз в обратном порядке. Записывают средние отсчеты для каждого стандартного раствора. Калибровочный график строят, откладывая на оси абсцисс концентрацию определяемого элемента в мкг/мл, а на оси ординат — показания микроамперметра (рис. 13).

Надо учитывать, что определение по калибровочному графику - простой, но не единственный способ измерения концентрации элемента при помощи пламенного фотометра.

### **Расчет концентраций в пламенной фотометрии**

При пламенно-фотометрических исследованиях часто используют метод добавок, который основан на сравнении свойств исследуемого вещества с добавкой и без нее. При использовании метода добавок устраняется влияние посторонних примесей, что важно при определении малых количеств различных элементов (микроэлементов) в присутствии большого количества посторонних веществ. Метод добавок позволяет определить линейность изменения функции в зависимости от концентрации. В случае соблюдения линейности применяют расчетный способ. Например, при показаниях прибора в исследуемом веществе ( $A_x$ ) и в исследуемом веществе с добавкой ( $A_{x+a}$ ) отношение этих показаний будет равно отношению их концентраций:

$$\frac{A_x}{A_{x+a}} = \frac{C_x}{C_x + C_a}$$

откуда:

$$C_x = C_a \frac{A_x}{A_{x+a} - A_x}$$

где:  $C_x$  - неизвестная концентрация в исследуемом растворе;  $C_a$  - концентрация добавки в исследуемом растворе (из расчета добавленного вещества).

Следовательно

$$C_a = \frac{C_{доб} \times V_{доб}}{V_{x+a}}$$

где:  $C_{доб}$  - концентрация раствора добавки;  $V_{доб}$  - объем добавки;  $V_{x+a}$  - общий объем раствора с добавкой;  $A_x$  - показания прибора при анализе исследуемого раствора;  $A_{x+a}$  - показания прибора при анализе исследуемого раствора с добавкой.

При графическом методе добавки на оси ординат откладывают значения измеряемой величины ( $A_x$ ), а на оси абсцисс - концентрации добавки ( $C_a$ ). Через полученные точки проводят прямую, экстраполяция которой на ось абсцисс дает искомую концентрацию.

Другим методом расчета концентрации неизвестного вещества является метод ограничивающих эталонов. Градуировочный график строят по двум эталонам с концентрациями определяемого элемента  $C_1$  и  $C_2$ . Концентрация элемента в пробе должна лежать в диапазоне  $C_1 < C_x < C_2$ .

В пламя вводят анализируемый раствор и фиксируют соответствующие ему показания гальванометра  $I_x$ . Подбирают два близких эталона, дающих показания  $I_1$  и  $I_2$ , соответственно больше и меньше  $I_x$ .

Концентрацию определяемого элемента в пробе находят по формуле

$$C_x = C_1 + (C_2 - C_1) \times \frac{I_x - I_1}{I_2 - I_1}$$

Метод справедлив для прямолинейных участков графика.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### Работа № 12 Пламенно-фотометрическое определение содержания обменного калия в некарбонатных почвах

Метод основан на вытеснении обменного калия из почвы 1 М раствором уксуснокислого аммония при отношении почвы к раствору 1:10 и времени взбалтывания 1 ч с последующим определением калия в почвенной вытяжке на пламенном фотометре. Использование раствора  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  рекомендуется для определения обменного калия во всех некарбонатных почвах (дерново-подзолистых, серых лесных, черноземах, красноземах).

#### Ход анализа

Из подготовленной для анализа почвы берут навеску  $5 \pm 0,1$  г, помещают ее в колбу емкостью 200-250 мл, заливают 50 мл 1 М раствора  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Колбу плотно закрывают пробкой, и содержимое взбалтывают на ротаторе в течение 1 ч. Затем вытяжку отфильтровывают в химический стаканчик. В полученном фильтрате определяют калий на пламенном фотометре, используя светофильтр, пропускающий аналитические линии калия 766,5 и 769,9 нм (см. устройство пламенного фотометра и правила работы с ним)

Для определения калия на пламенном фотометре готовят рабочую шкалу образцовых растворов: в мерные колбы емкостью 250 мл приливают из бюретки следующие объемы исходного образцового раствора:

	№ образцового раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
Количество исходного образцового раствора, мл	1	2,5	5	10	12,5	20	25
Содержание $\text{K}_2\text{O}$ , мг/л	4	10	20	40	50	80	100

Объемы раствора в мерных колбах доводят 1 М раствором  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  до меток. Растворы рабочей шкалы используют для калибровки пламенного фотометра.

По результатам фотометрирования шкалы строят калибровочный график. На оси ОХ откладывают концентрацию  $\text{K}_2\text{O}$  в мг/л, а на оси ОУ показания прибора. По калибровочному графику находят концентрацию калия в испытуемом растворе.

Содержание калия в почве рассчитывают по формуле:

$$\text{K}_2\text{O} \frac{\text{мг}}{100} \text{г} = \frac{CV_0 100}{m 103}$$

где:  $C$  – концентрация  $\text{K}_2\text{O}$ , найденная по калибровочному графику, мг/л;  $V_0$  – общий объем фильтрата;  $m$  – навеска взятой для анализа почвы, г; Деление на 103 обеспечивает перевод результата в миллилитры.

#### Реактивы

1.1 М раствор уксуснокислого аммония. 77 г  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в 700-800 мл дистиллированной воды и доводят его объем раствора до 1 л. Колбу закрывают пробкой и взбалтывают. рН приготовленного раствора должен равняться 7. Если рН ниже 7, добавляют по

каплям 10% раствор аммиака, а если выше, прибавляют по каплям 10% уксусную кислоту.

2. Исходный образцовый раствор калия: 1,583 г хлористого калия помещают в мерную колбу на 1 л с 400-500 мл дистиллированной воды и доводят до метки, тщательно перемешивают. Концентрация приготовленного раствора составляет 1 мг/мл  $K_2O$ .

### **III. КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

К комбинированным методам анализа относятся методы, которые сочетают в себе как классические химические, так и инструментальные методы. Примером таких методов является фотометрическое и потенциометрическое титрование.

#### **ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ**

##### **Основы теории метода**

Метод колориметрического титрования не требует строгого соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера, и в этом его положительная сторона. Однако его применение возможно для изучения только таких колориметрических реакций, при которых возникновение окраски происходит мгновенно. Реакции, требующие для своего завершения длительного времени (например, образование синего фосфорно-молибденового восстановленного комплекса), не могут быть использованы для колориметрического титрования.

##### **Оборудование для фотометрического титрования и работа с ним**

Фотоэлектрический титриметр *ФЭТ-УНИИЗ* предназначен для объемно-аналитического определения кальция и магния методом комплексонометрии с фотоэлектрической регистрацией конца титрования. Кроме того прибор может быть использован для кислотно-основного титрования, хроматометрии, йодометрии, перманганатометрии.

Прибор позволяет титровать растворы, обладающие собственной окраской (почвенные вытяжки), а также устанавливать точку эквивалентности с достаточной точностью и в тех случаях, когда конец титрования сильно растянут.

В основу работы *ФЭТ-УНИИЗ* положен метод объемно-аналитического определения различных элементов с фотоэлектрической регистрацией точки эквивалентности.

Принцип работы прибора сводится к следующему: световой поток, излучаемый лампой и усиленный рефлектором, проходит через конденсационную линию, стакан с титруемой жидкостью, интерференционный светофильтр и попадает на приемник излучения – светосопротивление. В процессе титрования исследуемая жидкость изменяет свою окраску. При этом величина светопоглощения титруемого раствора в одних случаях увеличивается, а в других уменьшается. Это приводит к соответствующему изменению величины фототока в цепи фотосопротивления. Силу фототока регистрируют микроамперметром.

Процесс титрования при помощи фотоэлектрического титриметра типа ФЭТ-УНИИЗ производится следующим образом: стакан с исследуемым раствором (например, кальция или магния) помещают в гнездо прибора. Предварительно в стакан опускают магнитный элемент, запаянный в стеклянную трубку. Включают, электромотор магнитной мешалки, после чего переменным сопротивлением выводят стрелку микроамперметра на максимальное деление шкалы. Затем в стакан начинают подавать титрант (например, ЭДТА) из бюретки.

При титровании ЭДТА растворов кальция или магния первые порции титранта не вызывают заметного изменения окраски и, следовательно, спектральных свойств титруемого раствора и поэтому стрелка микроамперметра продолжает оставаться неподвижной. Дальнейшее прибавление ЭДТА приводит к постепенному изменению цвета титруемой жидкости и к увеличению ее светопоглощения. В связи с этим, интенсивность пучка света, проходящего через титруемую жидкость и падающего на фотосопротивление, непрерывно уменьшается, а стрелка микроамперметра постепенно сдвигается влево.

Если в процессе титрования, задолго до достижения точки эквивалентности, стрелка микроамперметра переместилась в крайнее левое положение шкалы, то стрелку прибора выводят на середину или в правое крайнее положение шкалы при помощи ручки компенсатора.

При титровании растворов кальция или магния пользуются интерференционным светофильтром, эффективная длина волны которого (615 мкм) соответствует спектральному участку, в котором разность величин светопоглощения раствора до и после титрования является наибольшей. Поскольку в конце титрования величина светопоглощения оттитрованных растворов кальция и магния достигает максимума, то в точке эквивалентности движение стрелки прибора прекращается, и она останавливается. Последующее добавление нескольких капель титранта в стакан с титруемой жидкостью не вызывает какого-либо заметного изменения светопоглощения раствора и стрелка прибора остается неподвижной. Однако введение избытка бесцветного титранта может привести к разбавлению оттитрованного раствора и, следовательно, к уменьшению его светопоглощения. В этом случае стрелка микроамперметра начинает отклоняться в сторону больших делений шкалы.

Таким образом, о конце комплексонометрического титрования растворов кальция или магния можно достаточно точно судить по сигналу микроамперметра.

*Порядок работы на приборе:*

1. Установить штатив с зажимом в гнездо прибора и зафиксировать его винтом
2. Установить бюретку в зажим штатива прибора.
3. Подключить прибор к электрической сети
4. Провести юстировку отверстия прибора следующим образом: 1) включить тумблер «лампа» и вывести стрелку микроамперметра компенсатором на середину шкалы; 2) опустить стопорный винт в резиновой втулке кожуха осветителя; 3) опустить стопорный винт, фиксирующий положение рефлектора; 4) перемещая поочередно лампу и рефлектор вдоль и вокруг осей добиться максимального

(из возможных) показания микроамперметра, после чего зафиксировать положения рефлектора и лампы стопорными винтами.

6. Вращением ручки компенсатора переместить стрелку микроамперметра в левый край шкалы - на 5-е-10-е деление. Оставить прибор на 5-10 минут для прогрева всех конструктивных элементов фотометрической схемы прибора

7. Налить в бюретку раствор титранта.

8. Налить в стакан для титрования титруемую жидкость и соответствующие индикаторы и реагенты, довести объем жидкости в стакане дистиллированной водой примерно до 130 мл и опустить в стакан магнитный элемент. Поместить стакан в гнездо прибора.

9. Включить тумблер «мотор», и в случае титрования кальция или магния ручкой компенсатора вывести стрелку микроамперметра на правый край шкалы.

Вывод стрелки из начального положения на правый край шкалы до включения тумблера «мотор» - недопустим и может привести к порче прибора!

10. Приступить к титрованию.

11. После окончания титрования выключить тумблер «Мотор», вернуть стрелку на 10-е-20-е деление шкалы при помощи компенсатора, после чего удалить из гнезда стакан с оттитрованной жидкостью. Удаление стакана из гнезда до выключения мотора и вывода стрелки на левый край шкалы недопустимо.

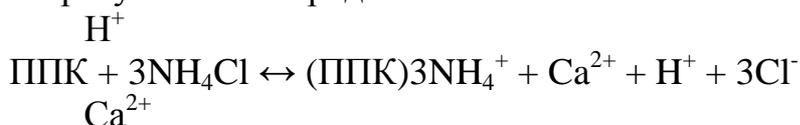
12. Поместить в гнездо прибора очередной стакан с исследуемой жидкостью, включить тумблер «Мотор», вывести стрелку прибора на правый край шкалы и оттитровать раствор так, как описано выше.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

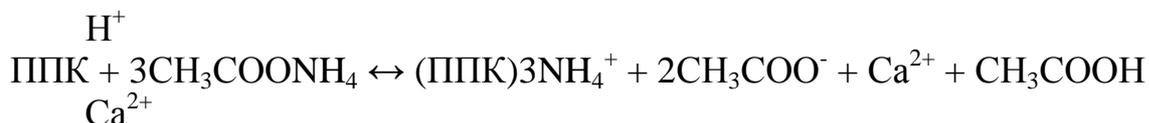
### Работа № 13 Вытеснение обменных катионов $\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mg}^{2+}$ хлористым натрием и определение их комплексометрическим методом в некарбонатных почвах

При анализе некарбонатных незасоленных почв обменные основания вытесняют из ППК, обрабатывая навеску почвы растворами солей - хлоридов или ацетатов. Чаще других используют аммонийные соли, но применяют и растворы натриевых солей.

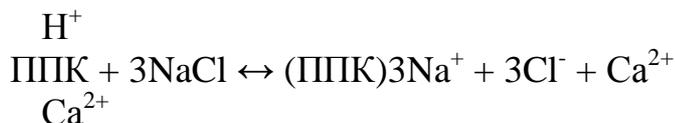
В частности, раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  для вытеснения обменных оснований рекомендуется использовать при анализе почв насыщенных основаниями, а раствор ацетата аммония - для анализа любых почв, не содержащих легкорастворимых солей, карбонатов и гипса. Это связано с тем, что одним из продуктов взаимодействия ненасыщенных оснований почв с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  является кислота ( $\text{HCl}$ ), которая способствует растворению почвенных компонентов и тем самым приводит к завышению результатов определения обменных оснований:



При анализе почв, насыщенных основаниями, содержащими, например, обменные  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ , в составе продуктов реакции обмена будут хлориды кальция и натрия, и подкисления суспензии не произойдет. При вытеснении обменных катионов из ненасыщенных оснований почв раствором ацетата аммония ион водорода взаимодействует с ацетат-ионом, образуя слабую уксусную кислоту:



При вытеснении обменных катионов раствором хлористого натрия, протекает реакция:



Метод вытеснения обменных оснований раствором хлорида аммония был предложен К.К. Гедройцем, а метод их вытеснения раствором ацетата аммония Г.И. Шолленбергером.

В связи с тем, что при последующем комплексонометрическом определении кальция ион  $\text{NH}_4^+$  препятствует увеличению рН до 12,5, обменные кальций и магний как правило, вытесняют из почв 1М раствором NaCl.

### *Ход анализа*

Навеску почвы, пропущенную сквозь сито с отверстиями диаметром 1 мм, массой  $2 \pm 0,01$  г помещают в сухую химическую фарфоровую чашечку емкостью 50-100 мл. Приливают 1М раствор NaCl, так чтобы раствор покрыл почву примерно на 1 см. Содержимое фарфоровой чашечки тщательно перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на 10-15 мин не вынимая палочки из чашечки. Суспензию вновь перемешивают и, и после оседания почвенных частиц надосадочную жидкость по стеклянной палочке фильтруют через рыхлый фильтр диаметром 7-9 см. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 500 мл. Обработку почвы раствором NaCl осуществляют многократно. Каждую последующую порцию надосадочной жидкости переносят на фильтр после того, как профильтруется предыдущая порция. В стакан или чашечку каждый раз приливают такой объем раствора хлорида натрия, который помещается на воронке с фильтром.

После того, как объем фильтрата в колбе составит 300-400 мл, оценивают полностью вытеснения из ППК обменных кальция и магния. С этой целью 1-2 мл фильтрата собирают в чистую пробирку, добавляют 5 мл дистиллированной воды, 1-2 капли гидроксиламина, каплю раствора сульфида натрия, 1 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, эриохром черный, и содержимое пробирки перемешивают. Если раствор в пробирке приобретает сине-голубую окраску, обработку почвы 1М NaCl прекращают, если окраска становится розовой или фиолетовой, обработку продолжают. После того, как из ППК будут вытеснены обменные кальций и магний навеску почвы из фарфоровой чашечки переносят на фильтр и промывают водой, затем переносят фильтрат в мерную колбу или цилиндр и замеряют его объем! (для удобства при расчетах рекомендуется довести объем фильтрата водой до целого значения, например: 300, 400, 500 мл). После этого фильтрат переносят назад в колбу и тщательно перемешивают.

*Определение кальция.* В химический стакан помещают 50 мл фильтрата и приливают 50 мл дистиллированной воды, добавляют 1 мл 5% раствора гидроксиламина, 1-2 капли 1% раствора сульфида натрия. В стакан приливают 2 мл 5%-ного раствора NaOH, добавляют мурексид, опускают магнитную мешалку и титруют на фотоэлектрическом титриметре 0,025 М раствором ЭДТА до перехода окраски из розовой в сиренево-фиолетовую.

*Определение суммы кальция и магния.* В химический стакан помещают 50 мл фильтрата. Добавляют 50 мл дистиллированной воды, 1-2 капли 5% раствора гидро-

ксиламина, 1-2 капли 1% раствора сульфида натрия, приливают 10 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, добавляют эриохром черный, опускают магнитную мешалку и титруют на фотоэлектрическом титриметре 0,025 М раствором ЭДТА до перехода винно-красной окраски в сине-голубую.

Расчеты ведут по формулам:

$$Ca^{2+}, \text{ ммоль}(+) \text{ на } 100 \text{ г почвы} = \frac{V \cdot M \cdot V_0 \cdot 100 \cdot 2}{V_{ал} \cdot m}$$

$$Mg^{2+}, \text{ ммоль}(+) \text{ на } 100 \text{ г почвы} = \frac{(V_1 - V) \cdot M \cdot V_0 \cdot 100 \cdot 2}{V_{ал1} \cdot m}$$

где:  $V$ ,  $M$  – соответственно объем и молярность раствора ЭДТА, пошедшего на титрование кальция;  $V_1$  – объем раствора ЭДТА, пошедшего на титрование суммы кальция и магния, мл;  $V_0$ ,  $V_{ал(ал 1)}$  – соответственно общий объем фильтрата и объем фильтрата взятый для определения (аликвота), мл;  $m$  – навеска почвы, г.

### Реактивы

1. 1 М раствор NaCl 58,5 г соли растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Раствор проверить на отсутствие  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  по эриохрому.

2. NaOH 20% раствор. 20 г NaOH растворяют дистиллированной водой и доводят объем до 100 мл.

3. Эриохром черный в виде сухой смеси с NaCl.

4. Хлоридно-аммиачный буферный раствор с pH = 10. В 10 мл дистиллированной воды растворяют 2,5 г  $NH_4Cl$ , приливают 20 мл 25%  $NH_4OH$ , доливают раствор до 100 мл дистиллированной водой.

5. Титрованный 0,025 М раствор ЭДТА (комплексона III): на 1 л раствора берут 9,305 г комплексона и растворяют в дистиллированной воде. Устанавливают молярность раствора комплексона по фиксанальному раствору хлористого цинка или сернокислого магния. Для этого в конические колбы емк. 250 мл отмеривают две пробы фиксанального раствора  $ZnCl_2$  или  $MgSO_4$  по 10 мл. Разбавляют раствор водой в колбе до 100 мл, приливают 10 мл хлоридно-аммиачной буферной смеси (pH=10), вносят хромогена черного и титруют раствором комплексона до изменения винно-красной окраски раствора в сине-голубую. Молярность раствора рассчитывают по формуле:  $M_1 = (M_2V_2) / V_1$

6. 1% раствор сульфида натрия. 1 г соли растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл.

### Форма записи результатов

Почва, № разреза, глубина образца, см	Навеска почвы, г	Объем фильтрата, мл		Объем ЭДТА пошедший на титрование		Обменные основания, ммоль(+)/100 г почвы	
		общий	аликвота	$Ca^{2+}$	$Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Антипов-Каратаев И.Н. Физико-химические методы исследования почв / И.Н. Антипов-Каратаев. – М.: Изд-во Наука, 1968. – 228 с.
2. Артеменко А.И. Справочное руководство по химии / А.И. Артеменко, И.В. Тикунова, В.А. Малеванный. – М.: ВШ, 2002. – 367 с.
3. Банкин М.П. Физико-химические методы в агрохимии и биологии почв / М.П. Банкин, Т.А. Банкина, Л.П. Коробейникова. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2005. – 177 с.
4. Беляева Т.В. Аналитическая химия ч.2. Физико-химические методы анализа / Т.В. Беляева. - Пб., СЗТУ, 2002. – 100 с.
5. Воробьева Л.А. Химический анализ почв / Л.А. Воробьева. М.: Изд-во МГУ, 1998. – 272 с.
6. Зырин Н.Г. Справочные и расчетные таблицы для физико-химических методов исследования почв / Н.Г. Зырин, Д.С. Орлов, Л.А. Воробьева. – М.: Изд-во МГУ, 1965. – 134 с.
7. Русин Г.Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии / Г.Г. Русин. – М.: Агропромиздат, 1990. – 303 с.
8. Теория и практика химического анализа почв. Под ред. Л.А. Воробьевой. – М.: ГЕОС, 2006. – 400 с.
9. Физико-химические методы исследования почв. Под ред. Н.Г. Зырина, Д.С. Орлова. – М.: Изд-во МГУ, 1980 – 382 с.
10. Хмельницкий Р.А. Современные методы исследования агрономических объектов / Р.А. Хмельницкий. – М.: ВШ, 1981. – 256 с.

Учебное издание

Громовик Аркадий Игоревич  
Йонко Ольга Антоновна

**СОВРЕМЕННЫЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ  
В ПОЧВОВЕДЕНИИ**

**Теория и практика**

*Печатается без издательского редактирования*